



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DELGADAS
BASADAS EN TiO_2 DOPADAS CON Sn Y Eu**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:
JESSICA IVONE MARTÍNEZ PEÑA

DIRIGIDA POR:
**DRA. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS
DR. LUIS ESCOBAR ALARCÓN
DR. FERNANDO GONZÁLEZ ZAVALA**

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) en específico al claustro de Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, por la formación que me fue proporcionada.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por la infraestructura y equipo prestados para realizar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca recibida durante la Maestría. Al COMECyT y a la ACAT por los apoyos otorgados para mi asistencia a congresos.

A la Dra. Dora Alicia Solís casados, le agradezco especialmente el permitirme formar parte de su equipo y el apoyo brindado en todo momento.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón, por transmitirme sus valiosos conocimientos y por comprometerse hasta el final en este trabajo de tesis.

Al Dr. Fernando González Zavala, por los apreciables consejos y la ayuda que siempre estuvo dispuesto a compartir conmigo.

Por la asistencia técnica:

Dr. Uvaldo Hernández Balderas

M. en C. Alejandra Núñez

M. en C. Lizbeth Triana

Dra. Melina Tapia

LIA Citlalit Martínez Soto

DEDICATORIAS

A Dios, por guiar e iluminar mi camino.

A mi mamá, por su apoyo incondicional y por darme el aliento que me permitió llegar hasta el final de este objetivo. Gracias por demostrarme tu cariño y por ser mi mejor referente en la vida.

A mis hermanos, que siempre se encargan de ponerle alegría y diversión a cada momento de mi vida. Soy afortunada al pertenecer a una familia como la nuestra.

A mis abuelitos, que han sido esos ángeles que siempre me acompañan. Siento su hermosa luz y su presencia en cada meta alcanzada.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
DEDICATORIAS.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS	9
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1 Contaminación del agua.....	16
1.1.1 Verde de malaquita	17
1.2 Procesos de oxidación avanzada	19
1.3 Fotocatálisis.....	21
1.3.1 Fotocatálisis usando TiO_2	22
1.3.2 Modificaciones al fotocatalizador de TiO_2	25
1.3.3 Películas delgadas de TiO_2	28
1.4 Método sol-gel	28
1.5 Justificación.....	31
1.6 Hipótesis.....	32
1.7 Objetivos.....	32
1.7.1 Objetivo principal	32
1.7.2 Objetivos específicos	32
2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	34
2.1 Análisis térmico	34
2.1.1 Análisis termogravimétrico	34
2.1.2 Calorimetría de barrido diferencial.	35
2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	37
2.3 Espectroscopía Raman	39

2.3.1	Cuantificación del contenido de fases de TiO ₂ en películas delgadas.....	41
2.4	Espectroscopía UV-Visible.....	43
2.4.1	Determinación de la energía de banda prohibida de un semiconductor.	46
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	50
3.1	Síntesis de películas delgadas de TiO ₂ dopadas con Sn Y Eu.	50
3.2	Caracterización de las películas delgadas	52
3.2.1	Análisis Térmicos.....	52
3.2.2	Perfilometría y Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)	52
3.2.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	53
3.2.4	Espectroscopía Raman	53
3.2.5	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	54
3.3	Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	54
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
4.1	Análisis térmicos	57
4.2	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	58
4.3	Espectroscopía Raman	64
4.4	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	67
4.5	Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	68
5.	CONCLUSIONES.....	77
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	80
7.	ANEXOS.....	89
7.1	Análisis de mínimos cuadrados no lineales de datos cinéticos	89
7.1.1	Obtención de la ecuación general de rapidez de reacción.	89
1.1.1	Obtención de la curva de calibración del verde de malaquita.	89
1.1.2	Obtención de la constante de rapidez de reacción a partir de los datos de fotodegradación del verde de malaquita	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estructura química de verde de malaquita: a) Ión y b) Base carbinol.....	19
Figura 1.2: Generación del par hueco-electrón durante el proceso fotocatalítico.....	22
Figura 1.3: Representación de las fases cristalinas del dióxido de titanio: anatasa, rutilo y brookita.....	23
Figura 1.4: Esquema ilustrativo del dopaje de una red cristalina con átomos sustituciones e intersticiales.	27
Figura 1.5: Esquema del proceso de depósito por giro.....	30
Figura 2.1: Curva de descomposición térmica.	35
Figura 2.2: Curva de calorimetría de barrido diferencial.	36
Figura 2.3: Esquema del proceso de emisión fotoelectrónica por Rayos X.....	37
Figura 2.4: Tipos de dispersión de la luz.....	39
Figura 2.5: Esquema del nivel de energía de los procesos de dispersión Raman	40
Figura 2.6: Espectro Raman del TiO ₂ : a) anatasa y b) rutilo.	42
Figura 2.7: Representación del proceso energético de absorción de luz UV-Vis.....	44
Figura 2.8 Representación de transiciones electrónicas en un espectro UV-visible.	45
Figura 2.9: Esquema del proceso de absorción de luz por una material.....	45
Figura 2.10: Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$	47
Figura 2.11: Ajuste lineal de la gráfica de Tauc para obtener Eg.	48
Figura 3.1: Esquema de la síntesis de las películas delgadas.	51
Figura 3.2: Esquema de la evaluación de la actividad fotocatalítica.....	55
Figura 4.1: Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la solución precursora de las películas delgadas TiO ₂ -Sn-Eu 20%.	57
Figura 4.2: Análisis termogravimétrico del Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O.....	58
Figura 4.3: Escalón obtenido por perfilometría de una película delgada de TiO ₂ tratada térmicamente a a)550°C y b)750°C.....	59
Figura 4.4: Deconvolución Gaussiana de la región Ti 2p en los espectros XPS del TiO ₂ a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C.....	61

Figura 4.5: Deconvolución Gaussiana de la región O 1s en los espectros XPS del TiO ₂ a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C.....	62
Figura 4.6: Deconvolución Gaussiana de la región Ti 2p en los espectros XPS a)TiO ₂ -Sn 750 °C, b) TiO ₂ -Sn-Eu 20% 750°C.....	63
Figura 4.7: Deconvolución Gaussiana de la región Eu 3d en los espectros XPS de TiO ₂ -Sn-Eu 20% a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C.....	63
Figura 4.8: a) Espectro Raman de la película TiO ₂ tratada térmicamente a 750°C, y b) Deconvolución de la región de 350–690 cm ⁻¹ de la película TiO ₂ tratada térmicamente a 750°C.	64
Figura 4.9: I Espectro Raman de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C a) TiO ₂ , b) TiO ₂ -Sn, c) TiO ₂ -Sn-Eu 10%, d) TiO ₂ -Sn-Eu 20% y e) TiO ₂ -Eu. II Región del 110 a 180 cm ⁻¹ de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C.....	66
Figura 4.10: Espectro Raman de las películas delgadas de TiO ₂ -Sn-Eu 10% a 550, 650 y 750°C.....	66
Figura 4.11: Energía de banda prohibida de las películas delgadas de TiO ₂ modificadas con Sn y Eu.....	68
Figura 4.12: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 550°C.....	69
Figura 4.13: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 650°C.....	70
Figura 4.14: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C.....	70
Figura 4.15: Cambio en los espectros de absorción de VM con el tiempo de reacción para el fotocatalizador TiO ₂ -Sn-Eu 20% calcinado a 650°C.....	71
Figura 4.16: Gráfico del porcentaje de degradación de VM de la película TiO ₂ -Sn-Eu 20% comparado con otros fotocatalizadores reportados en la literatura.	73
Figura 4.17: Actividad fotocatalítica del fotocatalizador TiO ₂ -Sn-Eu 20% tratado térmicamente a 650°C empleando moléculas secuestradoras.	74
Figura 7.1: Curva de calibración del verde de malaquita.....	90
Figura 7.2: Gráfico del ajuste de mínimos cuadrados no lineales de la ecuación 7.3 (curva sólida) a datos simulados (×).	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1: Propiedades físicas y químicas del verde de malaquita base carbinol.....	18
Tabla 1.2: Potencial de oxidación de diferentes especies oxidantes.....	20
Tabla 1.3: Procesos de oxidación avanzada.....	21
Tabla 1.4: Propiedades de las fases cristalinas del TiO ₂ anatasa, rutilo y brookita.	23
Tabla 2.1: Información que se puede obtener del espectro Raman.....	41
Tabla 2.2: Transiciones electrónicas directas e indirectas.	48
Tabla 3.1: Nomenclatura para identificar las películas delgadas en función de las cantidades teóricas de porcentaje en peso de SnO ₂ y Eu ₂ O ₃ utilizadas para el dopaje.....	52
Tabla 3.2: Intensidad relativa de los picos XPS en un doblete.	53
Tabla 4.1: Composición química de las películas delgadas tratadas térmicamente a 550°C.....	59
Tabla 4.2: Composición química de las películas delgadas TiO ₂ -Sn-Eu 20% tratadas térmicamente a 550, 650 y 750°C.....	60
Tabla 4.3: Porcentajes de las fases cristalinas, anatasa y rutilo, determinadas a partir de los espectros Raman.....	67
Tabla 4.4: Porcentaje de degradación y constante cinética (k) de las películas delgadas de TiO ₂ dopadas con Sn y Eu.....	72
Tabla 4.5: Constantes cinéticas de reacción obtenidas en la fotodegradación de verde de malaquita usando moléculas secuestradoras.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AOP	Procesos de oxidación avanzada
BZQ	Benzoquinona
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_c	Energía cinética
E_e	Energía de enlace
E_g	Energía de banda prohibida.
FDA	Administración de alimentos y medicamentos
IPA	Isopropanol
RBS	Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford
TEOA	Trietanolamina
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
VM	Verde de malaquita
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo, se utilizó el método sol-gel y la técnica de depósito por giro para sintetizar películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) modificadas con Sn y Eu. Se investigó el efecto que tratamientos térmicos a 550, 650 y 750 °C tienen en la estructura cristalina y en la actividad fotocatalítica de las películas delgadas obtenidas. Las películas delgadas, con un grosor de aproximadamente 55 nm y un espesor másico del orden de $25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para estudiar el estado de oxidación de los elementos presentes, así como identificar los compuestos formados por ellos; espectroscopía Raman para determinar la microestructura cristalina y espectroscopía UV-Vis para determinar el valor de la energía de banda prohibida. Los resultados de XPS revelan la existencia de Ti^{3+} debido probablemente a vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de la titania, cuyo número disminuye al incrementarse la temperatura de tratamiento térmico y parece aumentar con la adición de Eu a la formulación catalítica. Se encontró que las películas delgadas que contienen europio mostraron la presencia de Eu_2O_3 y $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Los resultados de espectroscopía Raman muestran que el material sin Sn y Eu es TiO_2 cristalino en fase anatasa. La incorporación de Sn en la red del TiO_2 promueve la transformación de anatasa a rutilo, mientras que la adición de europio inhibe la formación de la fase rutilo. Esto permite variar la relación entre anatasa y rutilo de forma controlada. Las mediciones ópticas revelan que la energía de banda prohibida para todas las muestras permanece en el intervalo de 3.37 a 3.46 eV. La actividad fotocatalítica se evaluó en la reacción de degradación del colorante verde de malaquita (VM) base carbinol bajo luz solar simulada. La mayor actividad fotocatalítica, con un grado de degradación del 60%, fue alcanzada por la formulación fotocatalítica TiO_2 -Sn-Eu 20% (tratada térmicamente a 650 °C), este resultado se atribuye a la mezcla de fases anatasa-rutilo en una proporción 21:79. Con el propósito de investigar el papel que los diferentes radicales reactivos tienen en el proceso de fotodegradación, se realizaron experimentos utilizando moléculas eliminadoras de radicales, los resultados mostraron

que la ruta en que los fotoelectrones generados producen radicales $O_2\bullet$ es la responsable del proceso de degradación del VM sin importar qué fotocatalizador se use.

ABSTRACT

ABSTRACT

In this work, the sol-gel method and the spin coating technique were used to prepare titanium dioxide (TiO₂) thin films modified with Sn and Eu. The effect of thermal treatments at 550, 650 and 750 °C on the crystalline structure and photocatalytic activity of the obtained thin films was investigated. Thin films, with a thickness of approximately 55 nm and a mass density of the order of 25 µg·cm⁻², were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to study the oxidation state of the elements present identifying the compounds formed by them; Raman spectroscopy was employed to determine the crystalline microstructure and UV-Vis spectroscopy was employed to determine the value of the band gap energy. XPS results reveal the existence of Ti³⁺ due probably to the presence of oxygen vacancies in the titania crystalline structure, whose number decreases as the thermal treatment temperature increases and seems to increase with the addition of Eu to the catalytic formulation. It was found the presence of Eu₂O₃ and Eu(OH)₃ in thin films containing Europium. Raman spectroscopy results show that the material without Sn and Eu consist of crystalline TiO₂ in the anatase phase. The incorporation of Sn into the TiO₂ lattice promotes the phase transformation from anatase to rutile, while the addition of Europium inhibits the formation of the rutile phase. This allows to vary the anatase - rutile ratio in a controlled way. Optical measurements reveal that the band gap energy for all samples remains around 3.37 to 3.46 eV. Photocatalytic activity was evaluated in the degradation reaction of the malachite green dye (MG) carbinol base under simulated sunlight. The highest photocatalytic activity, with a degradation degree of 60%, was achieved using the photocatalytic formulation TiO₂-Sn-Eu 20% (thermally treated at 650 °C), this result is attributed to the mixture of the anatase-rutile phases in a ratio of 21:79. In order to investigate the role of the different reactive radicals in the photodegradation process, experiments were performed using radical-scavengers molecules, the results showed that the route in which the generated photoelectrons produce O₂• radicals is responsible for the MG degradation process no matter which photocatalyst is used.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación del agua

En los últimos años, con el creciente problema de la contaminación del agua, garantizar la calidad de los recursos hídricos se ha convertido en un gran desafío.

El agua cuya calidad ha sido afectada negativamente después de haber sido utilizada en los hogares, fábricas, actividades agrícolas, etc. es llamada agua residual. Ésta se caracteriza por tener color, turbidez, sabor y olor indeseables; además de que presentan organismos patógenos y sustancias tóxicas para los seres vivos (1).

En México, aproximadamente el 57 % de las aguas residuales no son tratadas y en esas condiciones son utilizadas en el riego o son vertidas directamente a los cuerpos de agua, causando un severo problema de contaminación. El desecho constante de productos químicos y su uso intensivo en las actividades antropogénicas está conduciendo a la rápida degradación de los recursos hídricos debido a la adición de materia orgánica, sales solubles, metales pesados y diversas sustancias con efectos tóxicos a la biota (2) (3).

El tratamiento biológico puede eliminar algunos de estos compuestos peligrosos al biotransformarlos en formas inocuas, degradarlos por mineralización en dióxido de carbono y agua, o descomponerlos anaeróbicamente en dióxido de carbono y metano. Sin embargo, muchos compuestos no se eliminan en su totalidad con las técnicas de tratamiento biológico existentes, ya sea porque se metabolizan muy lentamente o porque son resistentes al ataque microbiano en las condiciones ambientales predominantes (4).

Entre los principales contaminantes orgánicos detectados en las aguas residuales se encuentran compuestos como los fenoles, colorantes, plaguicidas, productos farmacéuticos y fertilizantes. Los colorantes representan una amenaza significativa

para el ecosistema, ya que aún a concentraciones muy bajas pueden ser potencialmente dañinos, además de que son reconocidos como contaminantes difíciles de tratar ya que en su mayoría no son biodegradables (5) (6) (7).

Uno de los colorantes más investigados es el verde de malaquita (VM). Este colorante es ampliamente utilizado como aditivo alimenticio y también para el teñido en la industria textil; sin embargo, se ha convertido en un compuesto muy controvertido debido a los riesgos que se han asociado a su uso, los cuales incluyen efectos adversos sobre el sistema reproductivo e inmune, así como posibles efectos genotóxicos y cancerígenos en los seres vivos (8).

De esta manera, se ha vuelto una necesidad urgente el desarrollar tecnologías alternativas amigables con el ambiente que permitan degradar o eliminar por completo estos compuestos presentes en las aguas residuales.

1.1.1 Verde de malaquita

El verde de malaquita es un compuesto trifenilmetano, con fórmula química $C_{23}H_{25}N_2$, su estructura se muestra en la Figura 1.1a. En solución acuosa neutra, el VM puede existir en dos formas: como sal de cloruro u oxalato (forma cromática) y como base carbinol; ésta última forma es debido a que los trifenilmetanos pertenecen a una clase limitada de cationes que se combinan lentamente con iones hidroxilo covalentemente para producir una pseudobase no ionizada (Figura 1.1b). De estas dos formas, se ha reportado que el VM base carbinol es más estable a la degradación con irradiación de luz solar, razón por la cual es ampliamente investigado (9) (10) (11). Algunas propiedades físicas y químicas del verde de malaquita base carbinol se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Propiedades físicas y químicas del verde de malaquita base carbinol (12).

Peso molecular	346.5 g/mol
Pico de absorción máxima	616.9 nm
Punto de fusión	113°C
Densidad	1.13 g·cm ⁻³
Grupo cromóforo	Aromático
Clase de colorante químico	Trifenilmetano
pKa	6.9

En general, el verde de malaquita es un polvo verde con un brillo metálico, soluble en agua y etanol. Este compuesto se ha utilizado considerablemente como colorante en las industrias de seda, lana, yute, cuero, algodón, papel y acrílico, así como aditivo alimentario, desinfectante médico y antihelmíntico. Debido a su alta eficiencia en la desinfección, también se usa en la industria acuícola para tratar heridas en los cuerpos de los peces y así protegerlos de las infecciones bacterianas (8) (13).

Sin embargo, desde la década de 1990, los investigadores han descubierto que el verde de malaquita es altamente tóxico, persistente y mutagénico; y aunque ha sido prohibido en varios países, su uso ilegal ocurre con mucha frecuencia debido a su bajo costo, disponibilidad inmediata y eficacia. Cabe resaltar que la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA por sus siglas en inglés) lo ha catalogado como un químico prioritario para las pruebas de carcinogenicidad (14) (15).

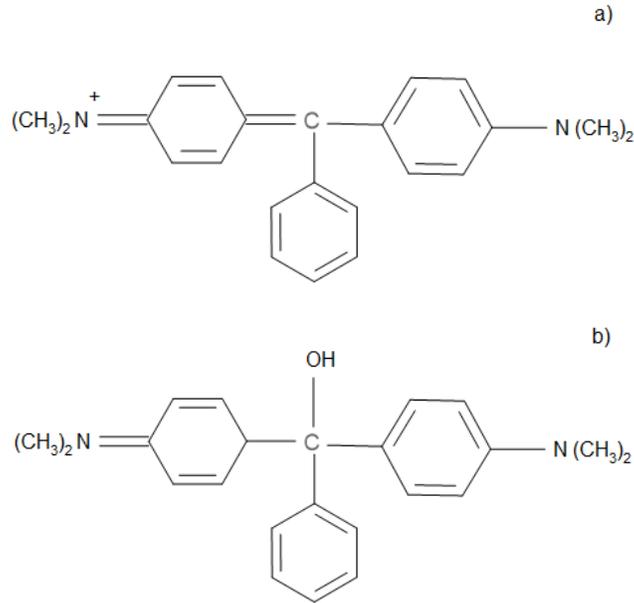


Figura 1.1: Estructura química de verde de malaquita: a) Ión y b) Base carbinol.

En respuesta a dicha problemática, se han propuesto diferentes métodos para remover este colorante orgánico contenido en aguas residuales antes de que sean descargadas a los acuíferos. Entre estos métodos, los procesos de adsorción, biológicos y químicos, como la cloración, son de uso común. También existen algunos métodos prometedores, modernos y amigables con el medio ambiente, como los procesos de oxidación avanzada (16).

1.2 Procesos de oxidación avanzada.

El objetivo final de la oxidación de contaminantes en el agua es mineralizar, es decir, convertir los constituyentes de un contaminante orgánico en moléculas inorgánicas, relativamente inocuas (17).

Se ha observado con frecuencia que los contaminantes no susceptibles de tratamientos biológicos, como los colorantes, se caracterizan por tener una alta estabilidad química y/o por una gran dificultad para ser completamente mineralizados. En estos casos, es necesario adoptar sistemas reactivos mucho más efectivos que los adoptados en los procesos de descontaminación de agua convencionales (18).

Los procesos de oxidación avanzada, AOP por sus siglas en inglés, fueron inicialmente definidos por Glaze y col. (1987) (19) como procesos de tratamiento de agua realizados a temperatura ambiente y presión normal, basados en la generación y uso *in situ* de especies transitorias altamente reactivas, tales como los radicales hidroxilo (OH•), superóxidos (O₂•) y radicales hidroperoxilo (OOH•) en una concentración suficiente para descontaminar las aguas de manera efectiva. Estas especies de oxígeno reactivo tienen un electrón no apareado y debido a esto poseen tiempos de vida cortos; por lo tanto, reaccionan activa y fácilmente con compuestos orgánicos en una manera no selectiva y con alta velocidad de reacción. (16) (20) (21). En particular, el radical hidroxilo tiene un gran poder oxidante de la materia orgánica, siendo el segundo agente oxidante más potente después del flúor, como se muestra en la Tabla 1.2 (16).

Tabla 1.2: Potencial de oxidación de diferentes especies oxidantes (16).

Agente oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno (atómico)	2.42
Ozono	2.08
Peróxido de hidrógeno	1.78
Hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Oxígeno (molecular)	1.23

Los AOP son comparativamente mejores que otros métodos convencionales ya que la degradación de los compuestos orgánicos ocurre hasta que éstos se mineralizan y generalmente no producen lodos que requieran otra etapa en el proceso para su eliminación (16) (21). Además, la versatilidad de los AOP se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes formas posibles para la producción de radicales OH•. Una lista de los AOP empleados comúnmente se da en la Tabla 1.3. (22)

Tabla 1.3: Procesos de oxidación avanzada. (18)

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Foto-Fenton
$\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$	Fotocatálisis
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Peroxono
O_3/UV	Ozonización fotoquímica
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Proceso fotoquímico de H_2O_2

Una aplicación adecuada de AOP para tratamientos de aguas residuales debe considerar que algunos de estos procesos utilizan reactivos costosos y relativamente tóxicos como el H_2O_2 y O_3 .

Los AOP también incluyen el proceso de fotocatalisis, que desempeña un papel importante en la absorción de la luz solar por un fotocatalizador. El uso de la energía solar para la degradación fotocatalítica de sustancias orgánicas es un proceso catalítico activado por la irradiación con luz que incluye procesos de fotorreducción y fotooxidación (23). Así, la fotocatalisis podría proporcionar una alternativa económicamente viable y ecológicamente eficaz para la remediación de aguas residuales.

1.3 Fotocatálisis

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: “foto” proveniente del griego *photo* (luz) y “catalizador”, que es una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción. Por lo tanto, los fotocatalizadores son materiales que aceleran una reacción química al ser excitados con una fuente de iluminación como la luz solar. Este fenómeno es conocido como fotocatalisis (21).

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Cuando el semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía de banda prohibida E_g ($h\nu = E_g$), la energía de los fotones es absorbida por un electrón de la banda de valencia y se promueve a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia. Estas cargas

fotogeneradas son conocidas como “par hueco-electrón” (Figura 1.2) (24). Los huecos (h^+) formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas, generando radicales hidroxilo ($OH\bullet$), mientras que los electrones (e^-) pueden reaccionar con el O_2 , dando lugar a radicales $O_2\bullet$. Finalmente, estos radicales reaccionarán con los compuestos orgánicos mediante reacciones de oxidación y reducción (16).

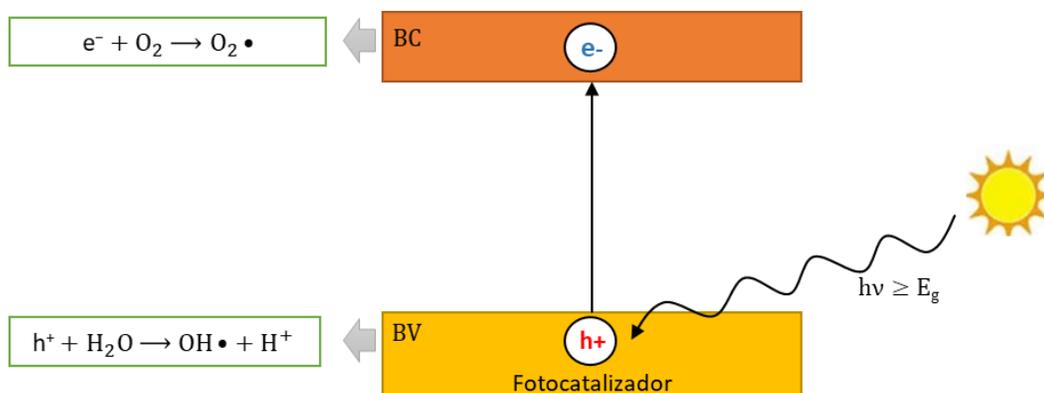


Figura 1.2: Generación del par hueco-electrón durante el proceso fotocatalítico.

Debido a la estructura electrónica, propiedades de absorción de luz y características de transporte de carga, los óxidos metálicos se han convertido en excelentes candidatos para ser empleados como fotocatalizadores. Se han utilizado varios óxidos metálicos: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc.; sin embargo, el TiO_2 ha sido el más estudiado y utilizado para aplicaciones fotocatalíticas (16) (25).

1.3.1 Fotocatálisis usando TiO_2

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de la reacción, el diseño de fotocatalizadores más eficientes sigue siendo un tema importante. El fotocatalizador más empleado ha sido el TiO_2 debido a su capacidad para oxidar compuestos orgánicos disueltos en el agua, no toxicidad, bajo costo y fotoestabilidad a largo plazo (26) (27). La versión comercial más utilizada del fotocatalizador de TiO_2 es la llamada Degussa P25 compuesta por una mezcla de fases, anatasa/rutilo (70/30 aproximadamente). El dióxido de titanio existe en la naturaleza en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 1.3) (16).

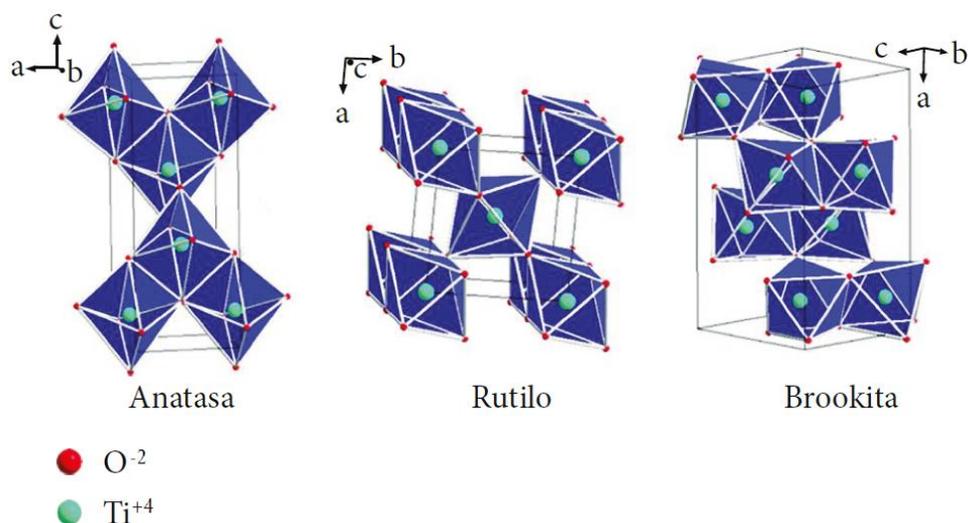


Figura 1.3: Representación de las fases cristalinas del dióxido de titanio: anatasa, rutilo y brookita (28). Estructuralmente todas las fases se encuentran constituidas por octaedros TiO_6 ligeramente elongados, donde cada ion Ti^{4+} está rodeado de seis iones O^{2-} ; estos octaedros se unen compartiendo vértices o aristas. En el caso del rutilo, cada octaedro está rodeado de otros diez; ocho de ellos comparten vértices y los otros dos comparten aristas. En el caso de la anatasa, cada unidad de TiO_6 está conectada a ocho octaedros; cuatro de los cuales están conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas. Las distancias Ti-Ti en anatasa son más largas, mientras que las Ti-O son más cortas en comparación a las del rutilo (29).

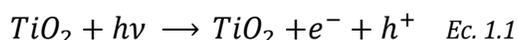
Los tres polimorfos del TiO_2 exhiben diferentes propiedades (Tabla 1.4) y, en consecuencia, diferente actividad fotocatalítica. Por lo general, la fase anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación con el rutilo y la brookita (25).

Tabla 1.4: Propiedades de las fases cristalinas del TiO_2 anatasa, rutilo y brookita.

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Grupo espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
Parámetros de red (nm)	a=b= 0.3785 c= 0.9514	a=b=0.4594 c= 0.2959	a= 0.9166 b= 0.5436 c= 0.5135
Densidad ($\text{k}\cdot\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	3894	4250	4170
Energía de banda prohibida	3.2	3.0	3.1

Se ha reportado que los fotocatalizadores de fase mixta anatasa-rutilo exhiben una mejor actividad fotocatalítica en relación con la titania monofásica (30). Se considera ampliamente que esto es el resultado de la combinación de dos factores: 1) la energía de banda prohibida más pequeña del rutilo (3.0 eV) que extiende el intervalo de fotoactividad a la región visible y 2) la separación de cargas originada por la transferencia de electrones del rutilo a la anatasa (energía de banda prohibida de 3.2 eV) ralentiza la recombinación del par hueco-electrón (31).

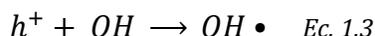
El inicio del proceso fotocatalítico es la absorción de la radiación con la formación de pares hueco-electrón (Ec. 1.1).



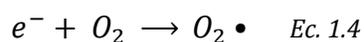
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida (Ec. 1.2) como con grupos OH (Ec. 1.3) para formar radicales hidroxilo ($OH\bullet$).



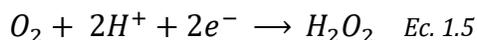
Oxidación



Por su parte, los electrones en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido ($O_2\bullet$) (Ec. 1.4) y, bajo condiciones adecuadas, peróxido de hidrógeno (Ec. 1.5).



Reducción



A su vez, tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



Finalmente, el radical hidroxilo $OH\bullet$ generado, provoca la mineralización de muchas sustancias orgánicas transformándolas en CO_2 , agua y ácidos minerales simples (Ec. 1.9).



El fotocatalizador TiO_2 ha mostrado una buena estabilidad química en un amplio rango de pH y ya se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales, degradando algunos contaminantes tóxicos y dañinos como dioxinas, fenoles, solventes, plaguicidas, colorantes y otros, de una manera segura. Sin embargo, su actividad fotocatalítica no es tan alta debido principalmente a (27) (32) (33):

1) La alta tasa de recombinación de los pares hueco-electrón fotoinducidos que disipan la energía absorbida en forma de calor o fotones. Esto disminuye el tiempo en el que el par hueco-electrón se encuentra accesible para que las reacciones redox ocurran.

2) Alta energía de banda prohibida (3.2 eV), lo cual implica que solo puede activarse con longitudes de onda inferiores a 387 nm, es decir, con luz ultravioleta

Es importante que los materiales usados como fotocatalizadores puedan ser activados con energía disponible naturalmente como la luz solar. El espectro solar consta de solo alrededor del 4% de luz UV (longitud de onda inferior a 387 nm). En este contexto, se han realizado numerosas investigaciones enfocadas en modificar el TiO_2 para mejorar su actividad fotocatalítica (21).

1.3.2 Modificaciones al fotocatalizador de TiO_2

Se ha dedicado un gran esfuerzo para ampliar la absorción del espectro de luz y minimizar los procesos de recombinación del par hueco-electrón durante la fotocatalisis de TiO_2 (21). Las técnicas más empleadas son:

a) Semiconductores acoplados.

El acoplamiento de semiconductores, es otro método eficiente para hacer que los semiconductores tengan respuesta fotocatalítica en la región visible del espectro. Los semiconductores que se eligen para acoplarse deben tener energía de banda prohibida diferente. Un semiconductor de energía de banda prohibida grande generalmente está acoplado con un semiconductor de energía de banda prohibida pequeña. De esta manera, los electrones en las bandas de conducción

se insertan desde el semiconductor de energía de banda prohibida pequeña hacia el semiconductor de energía de banda prohibida grande.

b) Dopaje con metal y/o no metal.

Se entiende por dopaje al proceso de adicionar un pequeño porcentaje de átomos diferentes a los que componen la red cristalina de un semiconductor (impureza) para modificar sus propiedades electrónicas.

Si la impureza adicionada acepta electrones de átomos adyacentes en la red cristalina del semiconductor, se denominan impureza aceptora; un ejemplo de este tipo de dopante son los no metales. Si, por el contrario, la impureza adicionada aporta electrones a la red cristalina del semiconductor, se llamará impureza donante; un ejemplo de ésta son los metales.

Cada tipo de dopante tiene un impacto único en la red cristalina del semiconductor. En general, el dopaje metálico y no metálico mejora la respuesta del fotocatalizador a la región visible al crear nuevos niveles de energía (también llamado estado de impureza), entre la banda de valencia y la banda de conducción. Estos nuevos niveles facilitarán la transición de los electrones, ya que necesitarán de una menor energía para pasar al estado de impureza y de éste a la banda de conducción.

El dopaje de un material puede ser de dos tipos: sustitucional e intersticial. En el dopaje sustitucional, los átomos de impurezas reemplazan o sustituyen a los átomos en la red cristalina del material; mientras que en el dopaje intersticial, los átomos de las impurezas llenan los vacíos o los intersticios atómicos de la red cristalina del material (Figura 1.4) (34).

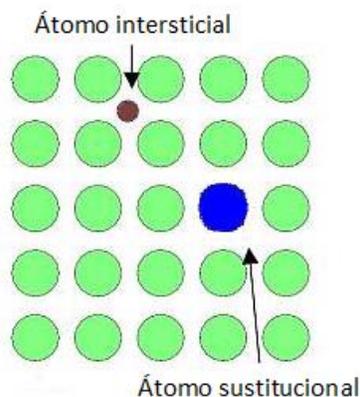


Figura 1.4: Esquema ilustrativo del dopaje de una red cristalina con átomos sustituciones e intersticiales.

El dopaje con metales, puede introducir un estado intrabanda cercano al borde de la banda de conducción, lo que podría implicar una disminución en la E_g del material. Investigaciones recientes han reportado la síntesis de TiO_2 dopado con metales (Ni, Ag, Co, Cu, Fe, Au, Sn, entre otros), reportando una reducción de la energía de banda prohibida a valores tan bajos como 2.8 eV. En particular, la incorporación de Sn en el TiO_2 puede ser favorable, ya que los radios iónicos de Sn^{4+} ($r = 0.69\text{Å}$) y Ti^{4+} ($r = 0.59\text{Å}$) son similares, lo cual podría facilitar su introducción en la red cristalina del TiO_2 (16) (27).

El dopaje con iones de metales de tierras raras (por ejemplo, La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{4+}) se ha investigado también. Este tipo de metales tienen electrones en los orbitales 4f, 5d y 6s, por lo que probablemente serían buenos dopantes para modificar la estructura electrónica y las propiedades ópticas del TiO_2 (35).

Los iones lantánidos también han sido estudiados por su capacidad de formar complejos diversos con diferentes tipos de bases de Lewis (aminas, aldehídos, alcoholes, tioles, entre otros). La interacción de los electrones f de los lantánidos con estos grupos funcionales, tal vez facilita el contacto del semiconductor con el material contaminante y con ello se ve mejorada la actividad fotocatalítica (36) (37).

Kibombo y col. (38) estudiaron el efecto que tiene el dopaje del TiO_2 con Eu al degradar ácido salicílico. Demostraron que la mejora en la actividad fotocatalítica puede estar

influenciada por la supresión en la formación de la fase rutilo del TiO_2 a causa de la incorporación del Eu.

Xu y col. (2013) reportaron que el Nitruro de carbono grafitico dopado con europio redujo la tasa de recombinación del par hueco-electrón, disminuyó la energía de banda prohibida (absorción más fuerte en el rango de 420–800 nm) y aumentó el área superficial, propiedades que mejoraron significativamente la actividad fotocatalítica (39).

Por todo lo anterior, la modificación del TiO_2 con Sn y Eu podría ser prometedora para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . (40).

1.3.3 Películas delgadas de TiO_2

En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado.

El TiO_2 en forma de polvo suele ser más efectivo para realizar la degradación debido a que el área superficial es mayor en comparación con la película de TiO_2 , pero la filtración de partículas después de la fotodescomposición aumenta el costo de esta operación en aplicaciones industriales o a gran escala. Además, la limpieza y el reciclaje del catalizador en polvo con frecuencia no son prácticos debido a la adsorción irreversible del contaminante y de algunos compuestos intermedios.

El uso de películas delgadas de TiO_2 inmovilizadas sobre un sustrato inerte puede ser una alternativa notable debido a la facilidad de limpieza y a que no se requiere la etapa de filtración (32).

1.4 Método sol-gel

El método sol-gel es un método químico que se ha utilizado considerablemente para preparar formulaciones catalíticas. Entre las ventajas que esta tecnología ofrece se encuentran (41):

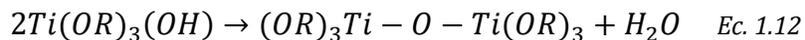
- Síntesis de materiales con alto grado de homogeneidad estructural y compositiva.
- Baja temperatura de procesamiento.
- Posibilidad de obtener materiales sólidos en forma de polvos nanocristalinos o en forma de películas delgadas (depositando formulación sobre un sustrato).

De manera general, el proceso sol-gel se puede resumir a través de las siguientes etapas (41):

- I. Preparación de la solución precursora, normalmente es un alcóxido disuelto en un disolvente orgánico.
- II. Hidrólisis de los precursores para formar el “sol”, que es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida. Tomando como ejemplo la hidrólisis de los alcóxidos de titanio podemos representar esta etapa mediante la ecuación química:



- III. Condensación de las especies hidrolizadas (Ec. 1.11 y Ec. 1.12). Esto conduce a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel.



- IV. Eliminación del solvente, mediante evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles).

Es importante mencionar que la policondensación hidrolítica de alcóxidos de titanio en condiciones normales conduce a la precipitación de materiales en partículas y hace que el sol sea inestable, lo cual no es deseable si se desean obtener películas delgadas a partir del método sol-gel. En algunas investigaciones, reportan que la formación de dichos precipitados se puede prevenir mediante la introducción de una cierta cantidad de ácido inorgánico, como HCl y HNO₃ (42).

Así, dependiendo de la aplicación específica del material a sintetizar, estas etapas se pueden extender, alterar o manipular para responder a las diferentes necesidades.

Una de las aplicaciones del proceso sol-gel es el depósito de recubrimientos o capas para formar películas delgadas. Una de las técnicas empleadas para depositar películas delgadas es el depósito por giro (“spin-coating”, en inglés). Esta técnica consiste en dejar caer una pequeña cantidad de solución del material a depositar sobre un sustrato plano, mientras éste gira en un plano horizontal a alta velocidad; con la finalidad de lograr una distribución uniforme del material sobre el sustrato. La solución se expande por toda la superficie gracias a la fuerza centrífuga (Figura 1.5) (43) (44).



Figura 1.5: Esquema del proceso de depósito por giro.

Después del depósito de la solución, normalmente la película se somete a un tratamiento térmico (calcinación) para obtener materiales cristalinos y mecánicamente estables.

1.5 Justificación

La contaminación del agua debido a las actividades antropógenicas representa uno de los mayores desafíos para el desarrollo sostenible de la sociedad humana.

Entre los numerosos contaminantes orgánicos detectados en el agua subterránea y superficial se encuentran los colorantes. Los colorantes constituyen una fuente importante de contaminación ambiental ya que aún a concentraciones muy bajas pueden llegar a ser nocivos, además de que en su mayoría no se llegan a degradar mediante los métodos de tratamiento de aguas convencionales.

Se ha propuesto el método de fotocatalisis para degradar estos contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales antes de que sean descargadas a los cuerpos de agua.

Entre los materiales fotocatalíticos, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido el más utilizado. Sin embargo, tiene dos inconvenientes importantes que reducen su actividad fotocatalítica: que se activa sólo con luz ultravioleta y que tiene una alta tasa de recombinación del par-hueco electrón.

Es importante que los materiales usados como fotocatalizadores puedan ser excitados con energía disponible más barata. El espectro solar consta de solo alrededor del 4% de la luz UV (longitud de onda inferior a 387 nm). En este contexto, se han realizado numerosas investigaciones para ampliar la respuesta fotocatalítica del TiO_2 a la región visible y con ello utilizar una mayor proporción de la radiación solar total.

Por ello este trabajo plantea la modificación del fotocatalizador de TiO_2 con Sn y Eu para mejorar su actividad fotocatalítica en la degradación de un colorante mediante irradiación con luz solar simulada.

1.6 Hipótesis

La adición de Sn y Eu al fotocatalizador de TiO₂ mejorará la degradación de verde de malaquita en solución acuosa irradiando con luz solar simulada.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo principal

Sintetizar y caracterizar películas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu depositando por giro soluciones obtenidas por el método sol gel, para la degradación de verde de malaquita en solución acuosa usando luz solar simulada como fuente de irradiación.

1.7.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar películas delgadas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu depositando por giro soluciones obtenidas por el método sol-gel.
- ✓ Caracterizar con diferentes técnicas las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu.
- ✓ Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu en la degradación de verde de malaquita en solución acuosa irradiando con luz solar simulada.

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.1 Análisis térmico

El análisis térmico se refiere, de forma general, a un conjunto de técnicas en las que una propiedad física de un material, se mide continuamente cuando la muestra se somete a un programa de temperatura.

De acuerdo con esta definición, para que una técnica pueda ser considerada como análisis térmico necesariamente debe cumplir las siguientes condiciones (45):

- a) Debe medir una propiedad física.
- b) La medida tiene que venir expresada, directa o indirectamente, como función de la temperatura.
- c) La medida debe hacerse empleando un programa de temperatura.

Entre las técnicas más comunes se encuentran el análisis termogravimétrico y la calorimetría de barrido diferencial.

2.1.1 Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés *Thermogravimetric analysis*) se determina principalmente la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura o en función del tiempo, en presencia de una atmósfera controlada.

Los requisitos instrumentales básicos para realizar un análisis termogravimétrico son: una balanza de precisión, un horno programable y un sistema de adquisición/análisis de datos.

Se distinguen, principalmente, dos tipos de análisis termogravimétricos:

- a) Isotérmico: La masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante.
- b) Dinámico: La temperatura va aumentando de manera controlada. En este caso la masa de la muestra se registra como una función de la temperatura.

La representación gráfica de la variación de la masa en función de la temperatura o del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmogravimétrica. Las características que tengan dichas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) suministran información importante sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra.

En la Figura 2.1 se ejemplifica una curva de descomposición térmica en un análisis dinámico donde el sólido A se descompone en el sólido B, con una pérdida de peso ΔM .

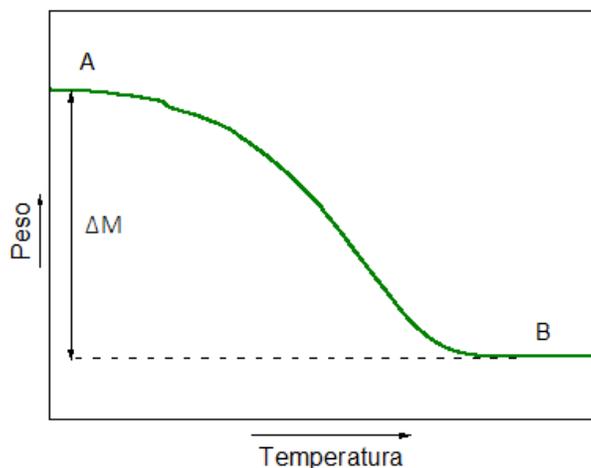


Figura 2.1: Curva de descomposición térmica.

2.1.2 Calorimetría de barrido diferencial.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica que mide la diferencia en la cantidad de calor absorbido o desprendido que tiene lugar entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlado.

El calorímetro básicamente dispone de dos cápsulas que se calientan de forma independiente: una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra se encuentra vacía (referencia). Cuando se produce una transición térmica en la muestra, es decir, cuando tiene lugar algún cambio físico o químico que se ve reflejado en la liberación o absorción de calor, se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia para mantener ambas cápsulas a la misma temperatura. De esta manera es posible medir la energía que se necesita suministrar a la muestra para mantenerla idéntica a la temperatura de la referencia.

Se pueden distinguir principalmente dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría de barrido diferencial (46):

- a) DSC de potencia compensada: La muestra y la referencia se calientan por medio de calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras ellas varían linealmente.
- b) DSC de flujo de calor: Se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra varía linealmente.

La curva que representa la variación del flujo de calor en función de la temperatura se conoce como termograma o curva de calorimetría de barrido diferencial (Figura 2.2).

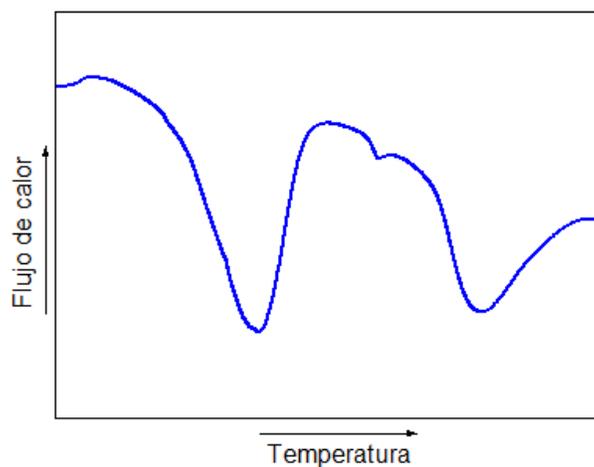


Figura 2.2: Curva de calorimetría de barrido diferencial.

En el DSC, el diferencial de energía medido corresponde al calor contenido (entalpía) de la muestra. El DSC se utiliza frecuentemente de manera conjunta con el TGA para determinar si una reacción es endotérmica (absorbe calor) o exotérmica (libera calor); además de que a través de estos termogramas se puede conocer a qué temperatura se llevan a cabo transiciones de fase en la muestra de estudio.

2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

De manera general, el principio en el que se basa la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se puede resumir en dos etapas:

I. Proceso de emisión fotoelectrónica:

La superficie de un material es irradiada con rayos X que tienen una energía ($h\nu$) superior a la energía de enlace (E_e) de los electrones a los átomos. Cuando fotones de los rayos X son absorbidos por los electrones de valencia o de capas internas, se emiten fotoelectrones que tienen una energía cinética (E_c) igual a la diferencia de la energía del fotón incidente y la energía de enlace (Figura 2.3). Esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_c = h\nu - E_e \quad \text{Ec. 2.1}$$

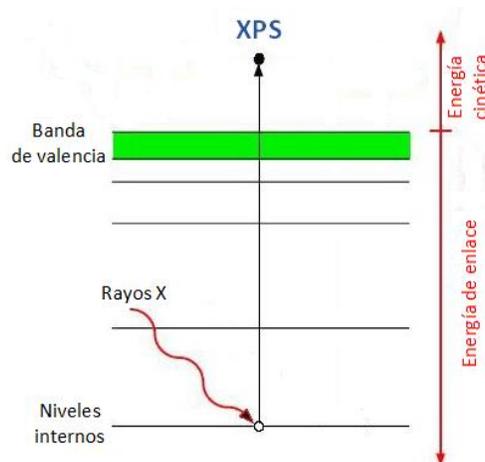


Figura 2.3: Esquema del proceso de emisión fotoelectrónica por Rayos X.

II. Función de trabajo:

Los fotoelectrones que alcanzan la superficie del material, son emitidos al vacío. La función trabajo (Φ) se define como la energía necesaria para pasar desde el estado de Fermi, o estado de energía de enlace igual a cero, al vacío. Dicho en otras palabras, la función de trabajo es la barrera energética en la superficie de la muestra que evita que los electrones de valencia pasen al vacío. Tomando en cuenta esto, la ecuación 2.1 se reescribe de la siguiente manera:

Donde:

E_c : Energía cinética del fotoelectrón emitido.

$$E_c = h\nu - E_e - \Phi \quad \text{Ec. 2.2} \quad h\nu: \text{Energía del fotón de Rayos X.}$$

E_e : Energía de enlace del electrón al átomo del material.

Φ : Función de trabajo (su valor específico depende de la muestra y del espectrómetro, pero se puede aproximar a una constante específica para cada equipo).

Un espectro XPS es una representación gráfica del número de fotoelectrones detectados por el espectrómetro en función de su energía de enlace medida.

Cada elemento tiene un conjunto de picos XPS con formas y valores de energía de enlace particulares, es por ello que los espectros XPS pueden ser utilizados para identificar y determinar la concentración atómica relativa de los elementos presentes en la superficie del material analizado. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro del átomo (1s, 2s, 2p, 3s, etc.). Las variaciones en las energías de enlace elementales (los cambios químicos) surgen de las diferencias en el potencial químico y la polarización de los compuestos, esto nos permite identificar el estado químico del material.

Es importante mencionar que los fotoelectrones emitidos desde átomos localizados en capas internas del material difícilmente llegarán a la superficie y, por lo tanto, no podrán ser detectados por el espectrómetro. Esto hace que XPS sea una técnica sensible a la superficie de un material e ideal para la caracterización de películas delgadas (47).

2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que mide los movimientos vibracionales de una molécula mediante su exposición a una fuente de luz láser de alta intensidad, y se basa en un fenómeno llamado dispersión Raman.

La dispersión es el fenómeno en el cual la luz se separa en sus colores o longitudes de onda constituyentes. La interacción entre la radiación (el fotón) y los electrones de un material da lugar a la dispersión de la luz incidente. Hay dos tipos de dispersión, la dispersión elástica (dispersión Rayleigh) y la dispersión inelástica (dispersión Raman), esta última se divide en dispersión Raman Stokes y dispersión Raman anti-Stokes (Figura 2.4).

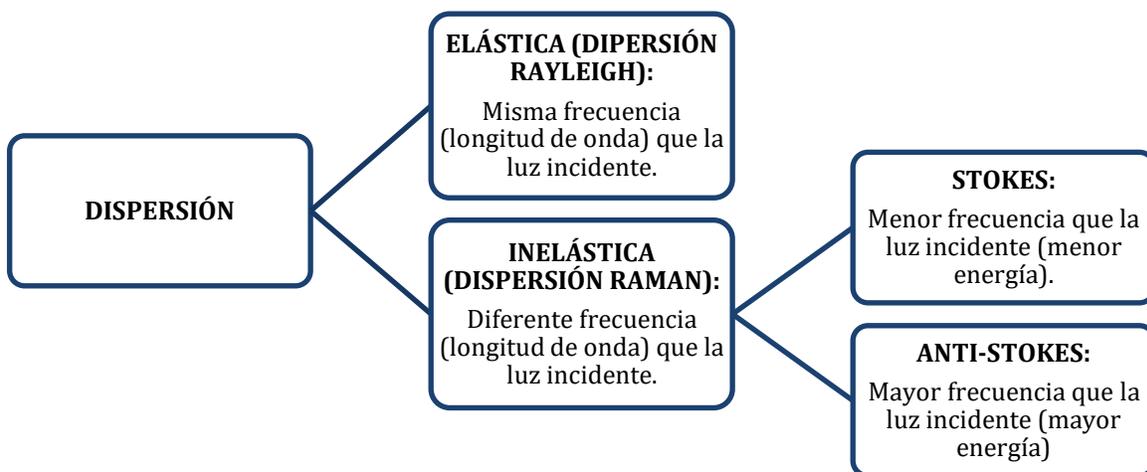
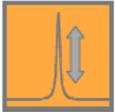


Figura 2.4: Tipos de dispersión de la luz.

Estas variaciones de frecuencia que se presentan en la dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía (Figura 2.5). Los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias específicas. A cada movimiento vibracional y rotacional le corresponderá un valor determinado de energía. Las transiciones entre niveles energéticos en la dispersión Raman

Tabla 2.1: Información que se puede obtener del espectro Raman.

Representación gráfica	Particularidades del pico en el espectro	Información que proporciona
	Frecuencias características del pico	Composición del material
	Desplazamientos en la frecuencia del pico	Estado de tensión/deformación de la molécula
	Ancho del pico	Cristalinidad del material
	Intensidad del pico	Cantidad del material

Una de las grandes ventajas que tiene la espectroscopía Raman es su versatilidad para el análisis de muestras; polvos, lodos, gránulos, fibras, emulsiones o películas pueden analizarse tal cual, sin preparación previa de la muestra.

2.3.1 Cuantificación del contenido de fases de TiO_2 en películas delgadas

Los espectros Raman del TiO_2 en sus fases cristalinas anatasa y rutilo son bien conocidos. Clegg y col. (48) propusieron un método para cuantificar la proporción anatasa-rutilo presentes en películas delgadas de TiO_2 ; la medición se basa en el hecho de que las dos formas de cristal tienen espectros Raman muy diferentes en términos de frecuencias e intensidades de banda (ver Figura 2.6), y por lo tanto, se puede evaluar fácilmente el contenido de cada fase conociendo el espectro de la fase mixta.

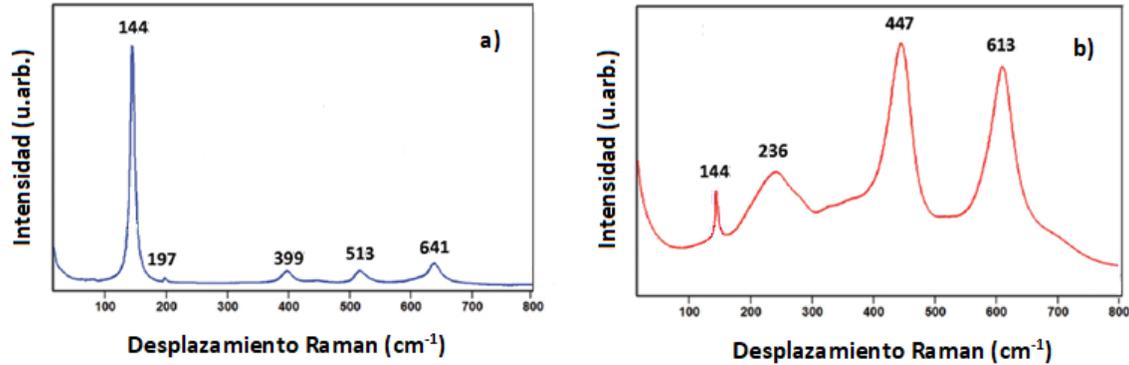


Figura 2.6: Espectro Raman del TiO₂: a) anatasa y b) rutilo.

Los pasos para cuantificar la proporción de fases anatasa-rutilo se detalla a continuación (49):

1. Identificar en el espectro los picos localizados a 144 y 613 cm⁻¹, que corresponde a anatasa y rutilo respectivamente.
2. Si identificar el pico localizado a 613 cm⁻¹ no es posible, entonces ubicar en el espectro los picos localizados a 399 y 447 cm⁻¹.

Esto sucede cuando el contenido de anatasa excede el 50%, la señal a 144 cm⁻¹ es demasiado fuerte y la intensidad de todas las demás bandas es muy pequeña, por lo que la determinación de la intensidad del pico a 613 cm⁻¹ se vuelve muy difícil debido a su cercanía al pico de anatasa a 641 cm⁻¹.

3. Determinar la intensidad relativa I_{rel1} para un bajo contenido de anatasa ($A\% < 50$) a través de la siguiente expresión:

$$I_{rel1} = \frac{I_{A144}}{I_{R613}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde I_{A144} e I_{R613} , son las intensidades de los picos de anatasa y rutilo localizados a 144 y 613 cm⁻¹ respectivamente.

Si $I_{rel1} < 20$, emplear la expresión I_{rel2} que corresponde a un alto contenido de anatasa ($\%A \geq 50$) en la muestra:

$$I_{rel2} = \frac{I_{A399}}{I_{R447}} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde I_{A399} e I_{A447} , son las intensidades de los picos de anatasa y rutilo localizados a 613 y 447 cm^{-1} respectivamente.

4. Obtener la fracción másica anatasa/rutilo ($\frac{W_A}{W_R}$), de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\frac{I_{A144}}{I_{R613}} = 1.36 + 16.37 \frac{W_A}{W_R} \quad \text{Ec. 2.5} \quad \text{para } A\% < 50$$

$$\frac{I_{A399}}{I_{R447}} = 0.33 + 0.99 \frac{W_A}{W_R} \quad \text{Ec. 2.6} \quad \text{para } A\% \geq 50$$

5. Finalmente la fracción de anatasa y/o rutilo puede ser determinada sabiendo que:

$$W_A + W_R = 1 \quad \text{Ec. 2.7}$$

2.4 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía óptica se basa en el estudio de la interacción de la luz (ondas electromagnéticas) con los electrones que componen la materia.

La espectroscopía UV-Vis usa radiación electromagnética entre 190 nm a 800 nm y se divide en dos regiones:

1. Ultravioleta (UV) \rightarrow 190-400 nm
2. Visible (Vis) \rightarrow 400-800 nm

Cuando un material transparente es iluminado con radiación electromagnética en el intervalo UV-Vis, parte de la energía es absorbida por los átomos/moléculas del material, y el resto de luz es transmitida. La absorción de luz por la materia provoca que los electrones de un material pasen de un estado de más baja energía o fundamental a un estado de mayor energía o excitado (Figura 2.7).

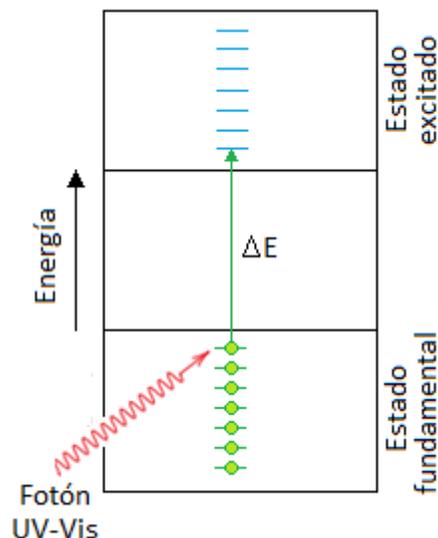


Figura 2.7: Representación del proceso energético de absorción de luz UV-Vis.

Debido a que la luz es una forma de energía, la absorción de luz por la materia hace que aumente la energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad Ec. 2.8$$

La cantidad de energía que posee una molécula en cada forma no es un continuo sino una serie de niveles o estados energéticos discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados están en el orden:

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad Ec. 2.9$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de UV y luz visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónica, además de transiciones a niveles de energía vibracionales y rotacionales. Debido a que los niveles de energía vibracional y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónica, pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, así que el espectro de absorción UV-Vis da como resultado una banda ancha (Figura 2.8) (50).

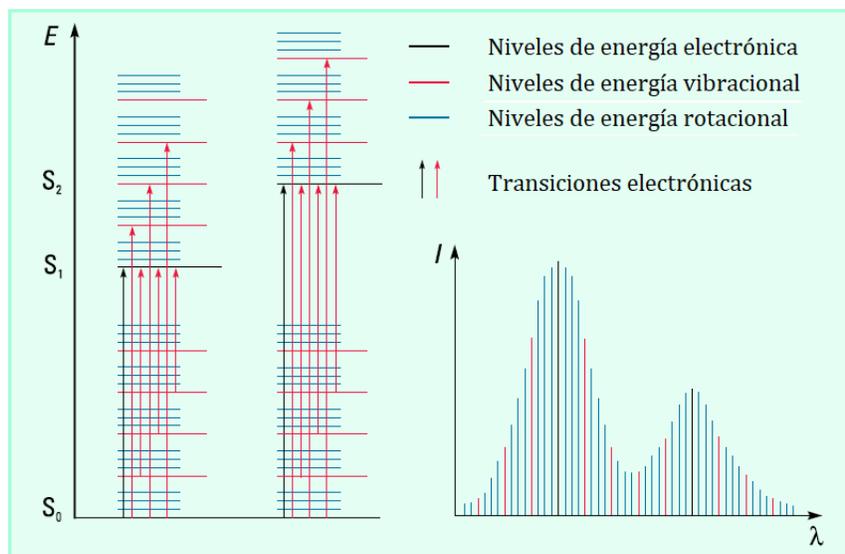
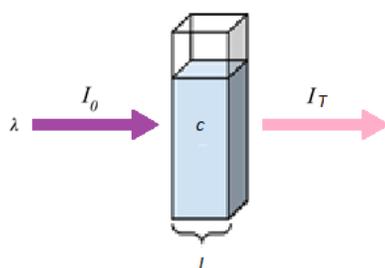


Figura 2.8 Representación de transiciones electrónicas en un espectro UV-visible (50).

Un espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra (intensidad de la luz transmitida I_T) y la compara con la intensidad de la luz antes de que pase a través de la muestra (intensidad de la luz incidente I_0), como se muestra en la Figura 2.9.



Transmitancia:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Absorbancia

$$A = -\log(T) \quad \text{Ec. 2.11}$$

Figura 2.9: Esquema del proceso de absorción de luz por una material.

La transmitancia (Ec. 2.10) se registra en función de la longitud de onda mediante un detector, que proporciona el espectro UV/Vis de la muestra. Así el espectro UV-Vis provee información relacionada a las transiciones electrónicas que ocurren en el material al interactuar con la luz de incidencia.

Los espectros UV/Vis obtenidos son muy útiles para mediciones cuantitativas de un compuesto específico. De hecho, la concentración de un analito en solución puede determinarse midiendo su absorbancia (Ec. 2.11). A partir del valor de absorbancia de la muestra, se puede calcular su concentración a través de la siguiente expresión:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Esta expresión matemática se llama ley de Lambert-Beer, donde:

c : Concentración de la especie absorbida (mol/L)

l : Longitud de recorrido del haz a través de la muestra (cm)

ϵ : Coeficiente de absortividad molar (L/(cm*mol)). Es una constante específica que describe cuánto absorbe la muestra a una longitud de onda dada.

A continuación se enuncia la información más relevante que se puede obtener de un espectro UV-Vis:

- Identificación de los componentes presentes en el material, debido a que la posición y forma de las bandas de absorción son específicos para cada compuesto.
- Con el valor de absorbancia del pico de absorción, se puede cuantificar la concentración de una muestra.
- Determinar la constante de velocidad de una reacción monitoreando la absorbancia como una función del tiempo (cinética de la reacción).
- Estimar la energía de banda prohibida de un material semiconductor.

2.4.1 Determinación de la energía de banda prohibida de un semiconductor

Como se mencionó anteriormente, la energía de banda prohibida de un semiconductor se define como la energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Tauc y col. (51). Propusieron un método para estimar la energía de banda prohibida de un material semiconductor empleando su espectro de absorción.

El procedimiento para determinar la energía de banda prohibida de un material semiconductor por el método de Tauc se describe a continuación:

- I. Adquirir los datos de absorbancia del material semiconductor
- II. Obtener el coeficiente de absorción α [cm^{-1}]:

$$\alpha = \frac{\ln(10)A}{l} \quad \text{Ec. 2.13}$$

- III. Obtener la energía E para cada longitud de onda λ :

$$E = h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Ec. 2.14}$$

- IV. Construir un gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$ (gráfico de Tauc) como el siguiente:

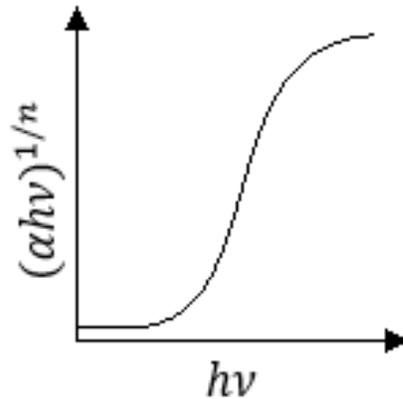


Figura 2.10: Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$.

El valor del exponente n denota la naturaleza de la transición electrónica

Transiciones directas permitidas $\rightarrow n=1/2$

Transiciones directas prohibidas $\rightarrow n=3/2$

Transiciones indirectas permitidas $\rightarrow n=2$

Transiciones indirectas prohibidas $\rightarrow n=3$

- V. La parte lineal de la gráfica se prolonga al eje x. El punto de intersección de la línea con del eje x en la gráfica de Tauc será el valor estimado de energía de banda prohibida (Figura 2.11).

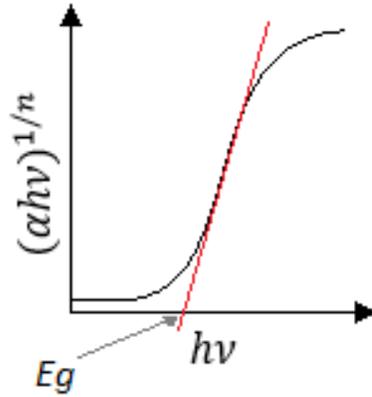
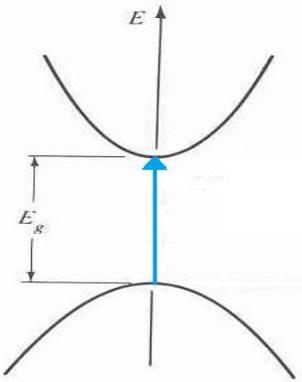
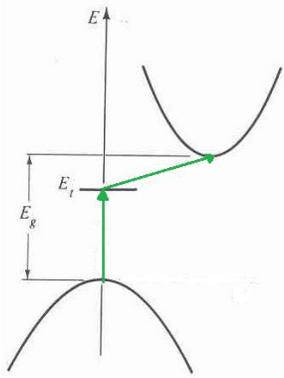


Figura 2.11: Ajuste lineal de la gráfica de Tauc para obtener E_g .

Generalmente las transiciones directas e indirectas permitidas dominan el proceso de absorción, por lo que se deberá graficar con $n=1/2$ o $n=2$ y comparar cuál provee un mejor ajuste. De esta manera se identifica correctamente el tipo de transición (52).

En la Tabla 2.2 se describe lo que son las transiciones electrónicas directas e indirectas.

Tabla 2.2: Transiciones electrónicas directas e indirectas (53).

Transiciones directas	Transiciones indirectas
<p>El mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia, esto permite que se dé la mínima transición energética entre bandas. En este tipo de transiciones se absorbe un fotón simultáneamente a la transición electrónica entre bandas</p> 	<p>La forma de las bandas es tal que el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia. Esto implica que el electrón primero debe realizar una transición hacia otro estado energético (provocado por la presencia de algún defecto en la red) y de ahí realizar la transición entre bandas.</p> 

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de películas delgadas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu.

Los materiales utilizados para la síntesis de las películas fueron: isopropóxido de titanio (Ti [OCH (CH₃)₂]₄, Aldrich 97%), ácido nítrico (HNO₃, Fermont 70%), 2-propanol (CH₃CHOHCH₃, Fermont 99,8%), cloruro de estaño (IV) pentahidratado (SnCl₄·5H₂O, Aldrich 98%) y nitrato de europio pentahidratado (Eu (NO₃)₃·5H₂O, Aldrich 99.9%).

El proceso de síntesis de las películas delgadas se puede dividir en 3 pasos (Figura 3.1):

I. Preparación de la solución precursora

Para la síntesis de los fotocatalizadores de TiO₂-Sn-Eu se preparó el sol en condiciones ambientales mezclando 10 mL de 2-propanol con 1 mL de isopropóxido de titanio, se agitó durante 1 h. El cloruro de estaño (IV) pentahidratado y el nitrato de europio pentahidratado se añadieron bajo agitación constante para obtener las cantidades teóricas de 20% en peso de SnO₂ y 0, 10, 20% en peso de Eu₂O₃ respectivamente. Posteriormente se añadió gota a gota 1 mL de ácido nítrico para inducir la gelificación.

La preparación de la solución precursora para las películas delgadas de TiO₂ y TiO₂-Eu fue por un método similar. Para ambas soluciones se mezclaron 10 mL de 2-propanol con 1 mL de isopropóxido de titanio con la diferencia de que para las películas de TiO₂-Eu también se adicionó nitrato de europio pentahidratado para obtener una cantidad teórica de 20% en peso de Eu₂O₃. Después se añadió gota a gota 1 mL de ácido nítrico para inducir la gelificación.

II. Obtención de las películas delgadas

Se colocó una pequeña cantidad de solución precursora sobre sustratos de cuarzo (25 mm x 25 mm x 1 mm); posteriormente la solución se extendió mediante la técnica de depósito por giro. El depósito de la solución sobre el sustrato se repitió 30 veces para

cada película sintetizada con la finalidad de aumentar su grosor. El equipo empleado para el depósito por giro de las soluciones fue un spin coater KW-4A de Chemat Technology que, durante cada ciclo, trabajó a una velocidad de 3500 rpm durante 30 segundos.

III. Tratamiento térmico de las películas delgadas

Las películas delgadas depositadas se trataron térmicamente a tres diferentes temperaturas: 550, 650 y 750°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantuvieron isotérmicamente durante 2 h.

En la Figura 3.1 se presenta el esquema que ilustra el proceso de síntesis de las películas delgadas.



Figura 3.1: Esquema de la síntesis de las películas delgadas.

La Tabla 3.1 muestra la nomenclatura empleada para identificar las películas delgadas sintetizadas de acuerdo a las cantidades teóricas de porcentaje en peso de SnO_2 y Eu_2O_3 utilizadas para el dopaje.

Tabla 3.1: Nomenclatura para identificar las películas delgadas en función de las cantidades teóricas de porcentaje en peso de SnO₂ y Eu₂O₃ utilizadas para el dopaje.

	SnO ₂ (wt. %)	Eu ₂ O ₃ (wt. %)
TiO₂	0	0
TiO₂-Sn	20	0
TiO₂-Eu	0	20
TiO₂-Sn-Eu 10%	20	10
TiO₂-Sn-Eu 20%	20	20

3.2 Caracterización de las películas delgadas

3.2.1 Análisis Térmicos

El análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), fueron técnicas empleadas para establecer las temperaturas de tratamiento térmico de las películas delgadas y así obtener materiales cristalinos.

Se llevaron a cabo los análisis en un equipo SDT Q 600. La pérdida de peso y el flujo de calor durante la descomposición se midieron en flujo de oxígeno con un caudal de 100 ml/min y calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.2.2 Perfilometría y Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

El grosor de las películas se midió mediante perfilometría, empleando un perfilómetro (KLA Tencor D-120), las mediciones se hicieron en 5 zonas diferentes del escalón.

Para determinar el espesor másico del material, se realizaron mediciones de espectroscopía de retrodispersión de Rutherford, empleando un acelerador de iones tipo Tandem Van de Graff, usando protones como proyectil con energías de 2.8 MeV, con un ángulo de detección de 165°.

3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Debido a que XPS es sensible a la superficie de un material, esta técnica es particularmente adecuada para la caracterización de películas delgadas.

La composición elemental, así como el estado de oxidación de los elementos presentes en las películas se obtuvieron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), empleando un equipo JEOL JPS 9200, con una fuente de excitación de Mg K α de 1253.6 eV.

Los espectros obtenidos se deconvolucionaron con el Software Origin Pro 8.1. empleando funciones Gaussianas. Se consideró la relación de intensidad de los picos en los dobletes de acuerdo a lo indicado en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Intensidad relativa de los picos XPS en un doblete.

Picos XPS	Intensidad relativa
p _{1/2} :p _{3/2}	1:2
d _{3/2} :d _{5/2}	2:3
f _{5/2} :f _{7/2}	3:4

Para corregir el desplazamiento químico ocasionado por la carga superficial que se presenta en las muestras no conductivas, se utilizó como energía de referencia la señal del pico de carbono adventicio a 285 eV (1s).

3.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se empleó para estudiar las características estructurales de las películas y obtener la proporción de fases anatasa/rutilo presentes en las películas delgadas.

Los espectros se adquirieron utilizando un espectrómetro HR LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. En el centro de la superficie de la muestra se enfocó un láser de Nd: YAG (532 nm) con un objetivo de 100x. Como detector para registrar los espectros se utilizó una cámara CCD, con el propósito de mejorar la señal/

ruido de los espectros se utilizaron alrededor de 50 adquisiciones con un tiempo de exposición de 10 segundos.

3.2.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Se utilizó la espectroscopía UV-Vis para determinar la energía de banda prohibida de las películas delgadas. Se empleó un Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35, para obtener los espectros de transmitancia, en un intervalo de longitudes de onda de 190-1100 nm. Con el método de Tauc se determinó la energía de banda prohibida.

3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas se evaluó a través de la degradación de la molécula orgánica de verde de malaquita contenida en una solución acuosa (10 $\mu\text{mol/L}$).

Se introdujo la película delgada en un reactor batch de vidrio que contenía 25 ml de la solución de verde de malaquita. La película delgada se activó por iluminación con luz emitida desde un simulador solar SF150 de Sciencetech. Las muestras se irradiaron con una intensidad promedio de 100 mW /cm², manteniendo la distancia entre la superficie del líquido y la fuente de luz a 15 cm.

La fotodegradación de verde de malaquita se siguió a través de la disminución de su banda de absorción característica que alcanza un máximo de 617 nm en los espectros de absorbancia UV-Vis. Los espectros se obtuvieron cada 15 minutos en la primera hora de reacción, y luego, cada 30 minutos (la actividad fotocatalítica se evaluó hasta los 210 minutos de reacción). Mediante un tratamiento de datos por mínimos cuadrados se determinaron los valores de la constante de rapidez de reacción empleando un modelo cinético de primer orden (ver Anexo 7.1).

El proceso que se siguió para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas se presenta en la Figura 3.2.



Figura 3.2: Esquema de la evaluación de la actividad fotocatalítica.

Se hicieron experimentos de captura de especies reactivas para investigar la ruta de la reacción de fotodegradación. Para capturar los huecos fotogenerados (h^+), los radicales superóxido ($O_2\bullet$) y los radicales hidroxilo ($OH\bullet$), se adicionó al sistema de reacción trietanolamina (TEOA, 0.01 M), benzoquinona (BZQ, 0.001 M) e isopropanol (IPA, 0.02 M) respectivamente. La degradación del verde de malaquita se siguió mediante el proceso ya descrito anteriormente.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Análisis térmicos

El análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se hicieron para determinar la temperatura de transición térmica de los materiales y de esta manera poder elegir la temperatura a la cual se realizaría el tratamiento térmico de las películas delgadas, garantizando la eliminación de residuos orgánicos y la cristalización del TiO₂.

Las curvas TGA/DSC de la solución precursora que contiene Ti, Sn y Eu se muestran en la Figura 4.1. Básicamente se observan dos etapas:

1. La primera, con 83.3 % de pérdida de peso, ocurre desde temperatura ambiente a 190°C aproximadamente; es atribuida a la eliminación de los compuestos orgánicos en la solución.
2. En la segunda etapa, se observa el 4.4% de pérdida de peso y sucede en el intervalo de 190°C a 600°C. Se presenta un pico endotérmico a 509°C que probablemente se deba a la cristalización del material.

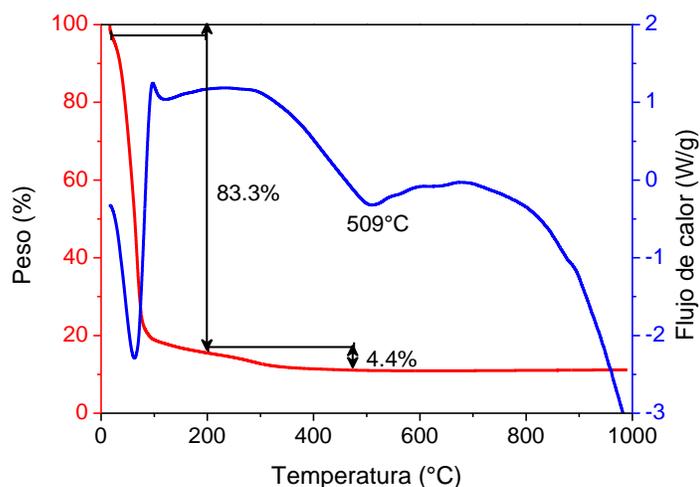


Figura 4.1: Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la solución precursora de las películas delgadas TiO₂-Sn-Eu 20% (54).

Melnikov y col. (55) reportaron que la conversión del nitrato de europio a óxido de europio tiene lugar a una temperatura aproximada a 700°C. Por ello se hizo el análisis termogravimétrico del nitrato de europio hidratado $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ empleado para hacer la solución precursora de las películas delgadas y la curva obtenida de este análisis se presenta en la Figura 4.2. Se puede observar que la descomposición del nitrato de europio a óxido de europio sucede a 661°C aproximadamente y durante las etapas del proceso térmico se desprende agua H_2O , HNO_3 , NO_2 y O_2 principalmente (55).

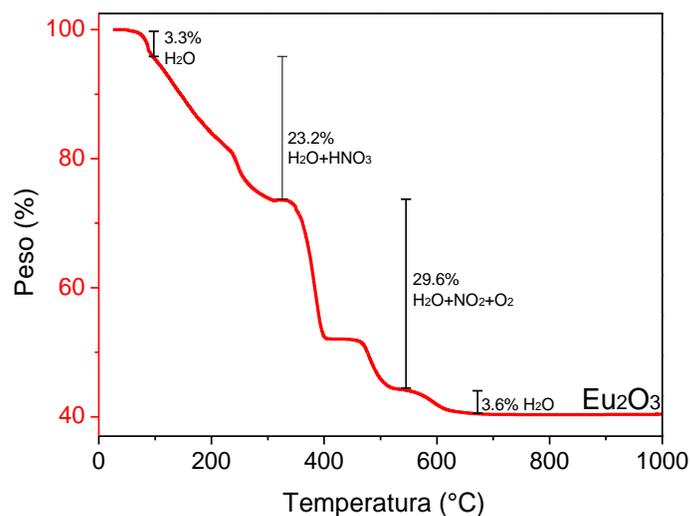


Figura 4.2: Análisis termogravimétrico del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Con base en estos resultados, se decidió investigar el efecto de los tratamientos térmicos a 550, 650 y 750°C sobre la estructura cristalina de las películas delgadas

4.2 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

Las películas delgadas sintetizadas tienen un grosor aproximado de 55 nm, medido por perfilometría (Figura 4.3) y un espesor másico cercano a $25 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, estimado mediante espectroscopía de retrodispersión de Rutherford.

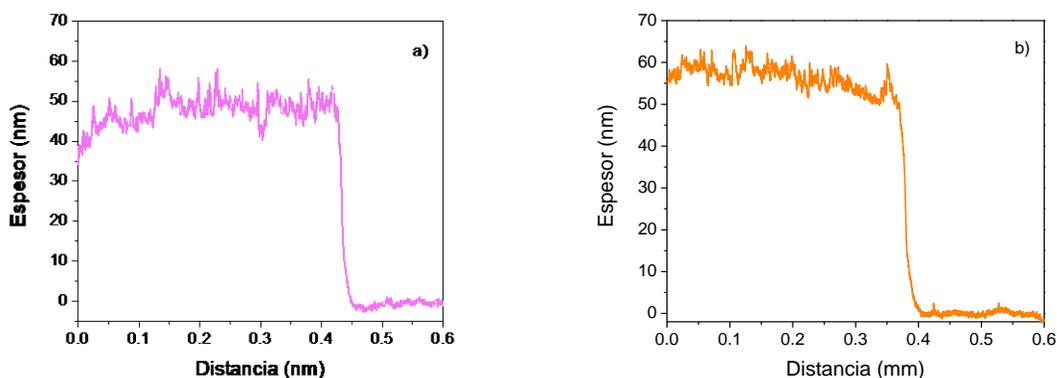


Figura 4.3: Escalón obtenido por perfilometría de una película delgada de TiO_2 tratada térmicamente a a) 550°C y b) 750°C .

La composición elemental de las películas tratadas térmicamente a 550°C , se muestra en la Tabla 4.1. En ella se observa que la película de TiO_2 tiene un contenido atómico de 30 %at. de Ti y 70 %at. de O. Con la incorporación de Sn y/o Eu a la película delgada se presenta un contenido atómico de Sn cercano a 4 %at. y 1 %at. de Eu; así como el contenido atómico de Ti y O disminuye a 27 %at. de Ti y 68 %at. de O. La proporción titanio-oxígeno (Ti:O) no es exactamente 1:2 como se esperaba para el TiO_2 , tal vez debido a la presencia de CO_2 quimisorbido en la superficie del material.

Tabla 4.1: Composición química de las películas delgadas tratadas térmicamente a 550°C (54).

Fotocatalizador	Porcentaje atómico (%at.)			
	Ti	Sn	Eu	O
TiO_2	30	0	0	70
$\text{TiO}_2\text{-Sn}$	28	5	0	67
$\text{TiO}_2\text{-Eu}$	30	0	1	69
$\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 10\%}$	26	4	1	69
$\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$	27	4	1	68

La composición elemental de las películas $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$ tratadas térmicamente a 550, 650 y 750°C , se muestra en la Tabla 4.2. En este caso la composición química de Ti en las películas delgadas disminuye de 27 a 23 %at. con el aumento de la temperatura, mientras que el contenido de O aumenta de 68 a 73 %at, estos resultados se pueden atribuir a los cambios estructurales que presenta el material a las diferentes temperaturas de calcinación. El contenido elemental de Sn y Eu parece no presentar un

cambio significativo con el aumento de la temperatura de recocido, ya que se mantiene alrededor de 4 y 1 % at. respectivamente.

Tabla 4.2: Composición química de las películas delgadas TiO₂-Sn-Eu 20% tratadas térmicamente a 550, 650 y 750°C.

Temperatura	Porcentaje atómico (%at.)			
	Ti	Sn	Eu	O
550°C	27	4	1	68
650°C	25	5	1	69
750°C	23	4	1	73

Los desplazamientos en la posición de los picos en un espectro XPS son utilizados frecuentemente para estimar el estado químico de los elementos. En algunos casos, los picos pueden estar representando diferentes estados químicos que se superponen y se requiere un procedimiento de deconvolución.

En la Figura 4.4 se muestra la región Ti 2p en los espectros XPS de las películas de TiO₂ tratadas térmicamente a 550, 650 y 750°C. Los espectros fueron deconvolucionados empleando funciones Gaussianas con la finalidad de obtener información más detallada acerca de la interacción del Ti con los átomos de O.

En la Figura 4.4a se presenta la región Ti 2p de las películas de TiO₂ calcinadas a 550°C. Se observan dos dobletes: uno de ellos con picos localizados a 459.0 y 464.7 eV, es atribuido a las interacciones Ti-O del TiO₂ (estado de oxidación Ti⁴⁺) en su fase cristalina anatasa; mientras que los picos a 458.0 y 463.5 eV podrían ser asignados a un segundo doblete de enlaces Ti-O en el Ti₂O₃ (estado de oxidación Ti³⁺) (56). En ambos dobletes la intensidad del pico 2p_{3/2} es aproximadamente el doble de la intensidad del pico 2p_{1/2}. La transición de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ puede ser debida a la introducción de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina del material para mantener el balance de cargas (57).

La región Ti 2p de las películas de TiO₂ calcinadas a 650°C se observa en la Figura 4.4b. En este caso se presentan tres dobletes: uno con picos en 458.7 y 464.2 eV atribuidos al TiO₂ en su fase cristalina anatasa, el otro doblete tiene picos localizados a 457.7 y 461.7 eV atribuidos al enlace Ti-O en Ti₂O₃ y un tercer doblete presenta picos en 459.5 y 465.4

eV, estas señales pueden ser atribuidas a las interacciones Ti-O del TiO₂ en la fase cristalina rutilo (58).

Como se puede ver en la Figura 4.4c, la región Ti 2p de las películas de TiO₂ tratadas térmicamente a 750°C presentan los mismos tres dobletes que los discutidos en la Figura 4.4b.

Las señales encontradas a 458.8 (±1 eV) son muy intensas a las tres temperaturas de tratamiento térmico, lo cual sugiere que las películas están constituidas principalmente por iones Ti⁴⁺ del TiO₂ en su fase anatasa. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 550 a 750°C, se observa la disminución de la intensidad del Ti³⁺, es decir, las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina del material parecen disminuir como resultado de calentar el cristal en un ambiente con presencia de oxígeno.

Esto se puede corroborar al deconvolucionar la región O 1s en los espectros XPS de las películas delgadas de TiO₂ calcinadas a las tres diferentes temperaturas: 550, 650 y 750° (ver Figura 4.5). En los tres espectros se presentan dos picos, el primero alrededor de 530.0 eV corresponde al enlace O-Ti en la fase anatasa del TiO₂, mientras que el segundo pico se localiza alrededor 532.0 eV y puede ser atribuido al enlace O-Ti originado por las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina del TiO₂ (59). Al calentar el cristal a 650 y 750°C, la aparición de un tercer pico en el espectro se hace evidente alrededor de 531 eV, asociado al enlace O-Ti en la fase rutilo del TiO₂. Estos resultados son congruentes con lo reportado anteriormente al analizar la región Ti 2p.

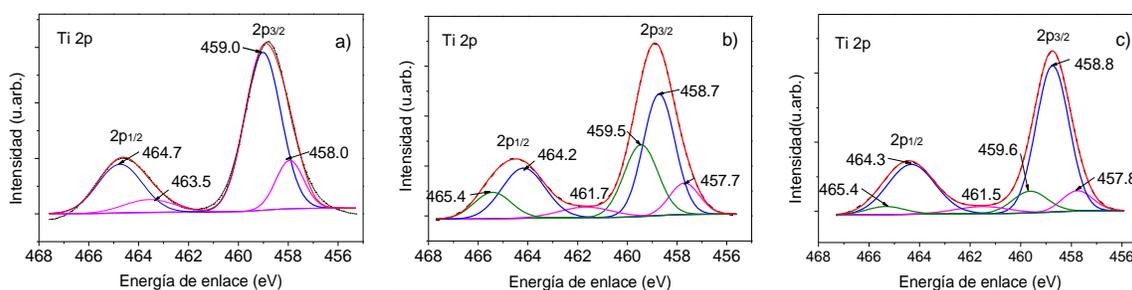


Figura 4.4: Deconvolución Gaussiana de la región Ti 2p en los espectros XPS del TiO₂ a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C.

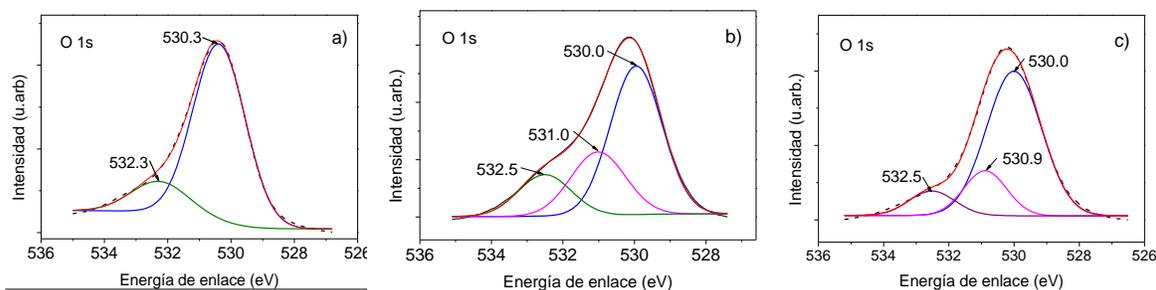


Figura 4.5: Deconvolución Gaussiana de la región O 1s en los espectros XPS del TiO_2 a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C.

Para realizar un análisis más detallado, la región Ti 2p de las películas $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ y $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$ tratadas térmicamente a 750°C fue deconvolucionado. La Figura 4.6a muestra dos dobletes, uno localizado a 457.9 y 462.8 atribuido al enlace Ti-O en Ti_2O_3 y el otro localizado a 459.2 y 465.0 que son característicos del TiO_2 en su fase rutilo. Por otro lado, en la Figura 4.6b se observan los mismos dos dobletes y además presenta un tercer doblete ubicado a 458.6 y 464.0 eV que, como ya vimos, corresponde a la fase anatasa del TiO_2 .

De acuerdo a estos resultados, la señal asociada al rutilo en la película $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ es muy intensa, mientras que para la muestra de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$ esta señal disminuye y aparece el pico asociado a la fase anatasa, lo cual sugiere que la incorporación de Sn en la red cristalina del TiO_2 , promueve la transformación de anatasa a rutilo. Estos resultados coinciden con lo reportado en investigaciones previas, donde la presencia de Sn en la red de anatasa favorece la transición de fase a rutilo incluso a temperaturas tan bajas como 350 °C (27). También se puede apreciar que al adicionar Sn en la red, los picos asociados al Ti^{3+} es casi de la misma intensidad que para el TiO_2 puro; sin embargo al incorporar Eu a la formulación catalítica la intensidad de estos picos casi se duplica, lo cual sugiere que la adición de Eu a la formulación catalítica incrementa las vacancias de oxígeno presentes en el material.

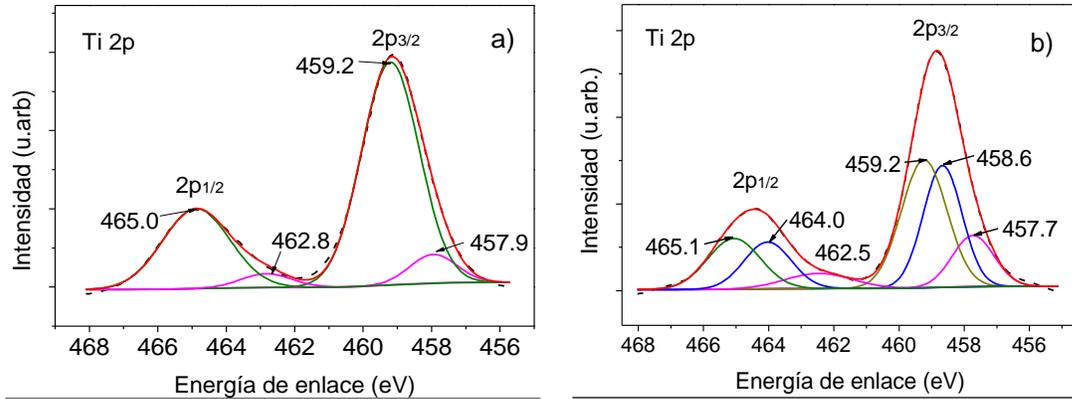


Figura 4.6: Deconvolución Gaussiana de la región Ti 2p en los espectros XPS a) $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ 750 °C, b) $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% 750°C.

Como se aprecia en la Figura 4.6b, después de incorporar el Eu, aparecen los mismos tres dobletes asociados a TiO_2 anatasa, TiO_2 rutilo y Ti_2O_3 , lo que podría ser un indicativo de que el Eu no se está incorporando en la red del TiO_2 , sino que permanece fuera de la estructura cristalina como una mezcla de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ o Eu_2O_3 , dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico. Para el Eu_2O_3 , un pico localizado a una mayor energía de enlace podría ser debido a agua adsorbida durante el proceso de formación de la película (la adsorción de OH implicaría tener el compuesto $\text{Eu}(\text{OH})_3$ en el material (60).

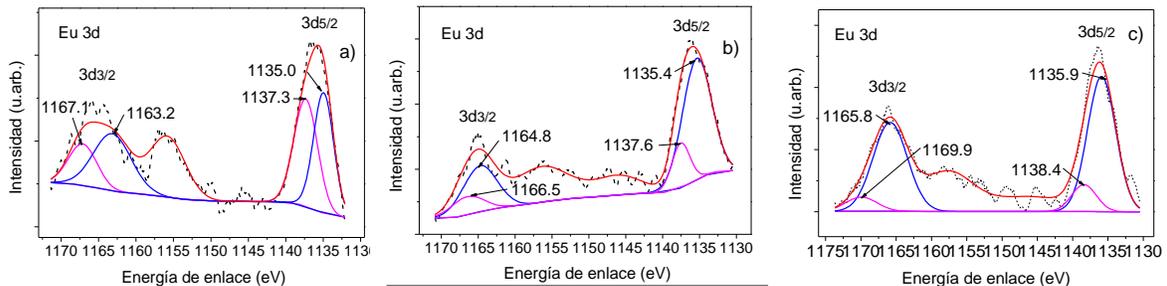


Figura 4.7: Deconvolución Gaussiana de la región Eu 3d en los espectros XPS de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% a) 550 °C, b) 650 °C y c) 750°C

Esto se puede corroborar al analizar la Figura 4.7. En la Figura 4.7a se muestra la región Eu 3d del espectro XPS de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% calcinadas a 550°C. Se observan dos dobletes; el primero a 1135.0 y 1163.2 eV corresponde al Eu_2O_3 (61) y un segundo doblete a 1137.3 y 1167.1 eV que puede ser atribuido al $\text{Eu}(\text{OH})_3$. La intensidad de estos picos asociados al $\text{Eu}(\text{OH})_3$ disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento térmico en el material, mientras que la intensidad de las señales del

Eu_2O_3 aumentan considerablemente como se aprecia en la Figura 4.7b y Figura 4.7c. En los espectros presentados en la figura 4.7 también se puede apreciar un pico localizado alrededor de 1156 eV y otro pico a 1146 eV aproximadamente, los cuales son picos satélites. Estos picos satélites son característicos en los elementos lantánidos (60).

4.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.8a se muestra el espectro Raman de la película delgada TiO_2 tratada térmicamente a 750°C . Para la película de TiO_2 , el espectro presenta bandas localizadas a 144, 195, 394, 515 y 639 cm^{-1} correspondientes a la fase cristalina anatasa y dos señales que se encuentran a 436 y 639 cm^{-1} asociadas a la fase cristalina rutilo (ver deconvolución del espectro en la Figura 4.8b).

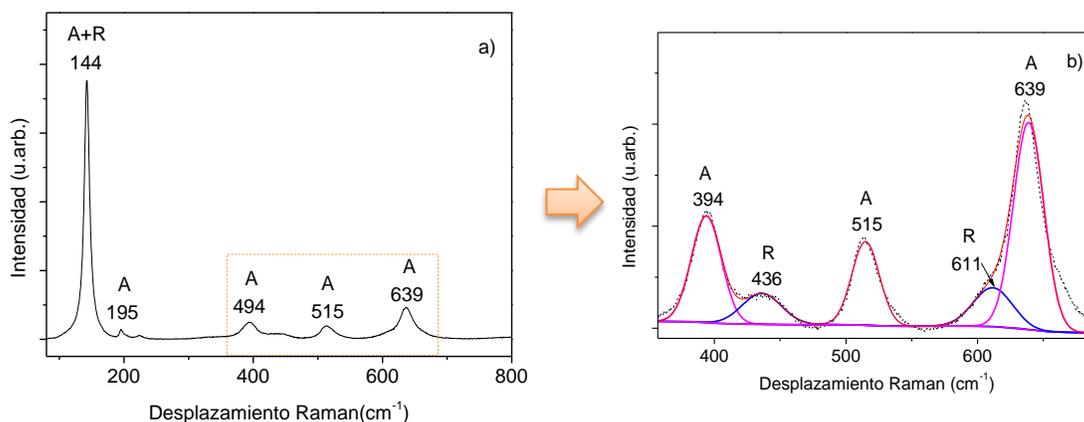


Figura 4.8: a) Espectro Raman de la película TiO_2 tratada térmicamente a 750°C , y b) Deconvolución de la región de $350\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ de la película TiO_2 tratada térmicamente a 750°C (54).

Para analizar de manera más detallada la estructura de las películas tratadas térmicamente a 750°C , sus espectros se presentan en la Figura 4.9I. Cuando se adiciona Sn, se incrementa la intensidad de los picos asociados a la fase rutilo (436 y 639 cm^{-1}).

Es claramente observado que la muestra que sólo contiene Sn ($\text{TiO}_2\text{-Sn}$) únicamente presenta la fase rutilo en su espectro Raman y no aparecen señales de SnO_2 en su fase cristalina casiterita. La ausencia de la señal Raman del SnO_2 , podría indicar que el Sn es introducido en la red del TiO_2 formando una solución sólida que cristaliza en la fase rutilo del TiO_2 (27). Como la electronegatividad y el radio iónico del ion Sn^{4+} (1.8, 69

pm) se aproxima la del ión Ti^{4+} (1.5, 59 pm) es probable que el ion Sn^{4+} esté reemplazando a los iones Ti^{4+} en la red cristalina del material (dopaje sustitucional) (62). Todo esto es consistente con lo observado en la Figura 4.9I, ya que para las muestras que tiene Sn, el pico localizado a 144 cm^{-1} sufre un ligero desplazamiento y su FWHM se hace más ancho; estos cambios pueden ser atribuidos al desorden estructural que induce la incorporación del Sn en la red del TiO_2 ya que el radio iónico del Sn^{4+} es ligeramente mayor que el del Ti^{4+} .

Con la incorporación de europio, se puede notar que se preserva la estructura anatasa. Esto es consistente con investigaciones previas donde se reporta que para el dopaje del TiO_2 con Eu se conserva la fase anatasa hasta para temperaturas de recocido de 800°C (33). Se sabe que los óxidos metálicos con un punto de fusión más bajo que el punto de fusión de TiO_2 promueve la transformación de fase, mientras que los óxidos metálicos de punto de fusión más alto inhiben la transformación de fase (63). El punto de fusión de Eu_2O_3 es de alrededor de 2350°C , que es superior al punto de fusión de TiO_2 puro (1843°C); motivo por el cual se puede estar causando la transición de fase anatasa rutilo a temperaturas más altas.

Es importante mencionar que no aparecen señales asociadas al $\text{Eu}(\text{OH})_3$ y Eu_2O_3 probablemente debido al efecto de dilución y al hecho de que los principales picos de estos compuestos aparecen a 489 y 353 cm^{-1} respectivamente, muy cercanos al pico de rutilo del TiO_2 (54).

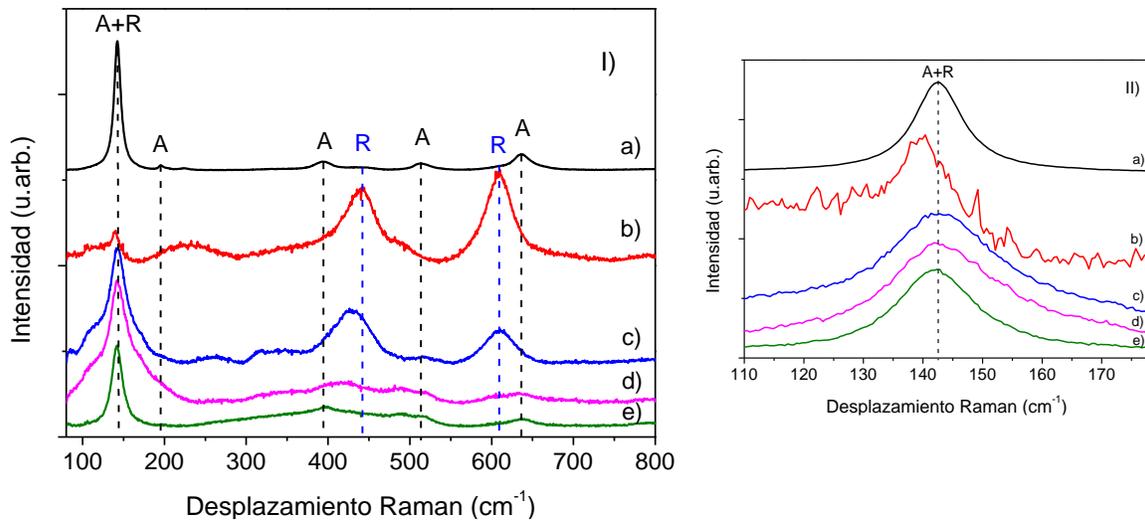


Figura 4.9: I Espectro Raman de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Sn}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 10%, d) $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% y e) $\text{TiO}_2\text{-Eu}$. II Región del 110 a 180 cm^{-1} de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C (54).

En la Figura 4.10 se muestra el espectro Raman de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 10% con la finalidad de estudiar el efecto que tiene la temperatura de tratamiento térmico en la estructura del material. Se observa que cuando la temperatura incrementa, la intensidad de los picos Raman aumenta y el FWHM disminuye, lo cual indica una mejora en la cristalinidad de las películas. Al mismo tiempo se puede observar que cuando la temperatura de calcinación incrementa, los picos de anatasa casi desaparecen, mientras que las intensidades de los picos del rutilo aumentan considerablemente. Así, la generación de la fase rutilo del TiO_2 parece depender significativamente del aumento en la temperatura de síntesis del material.

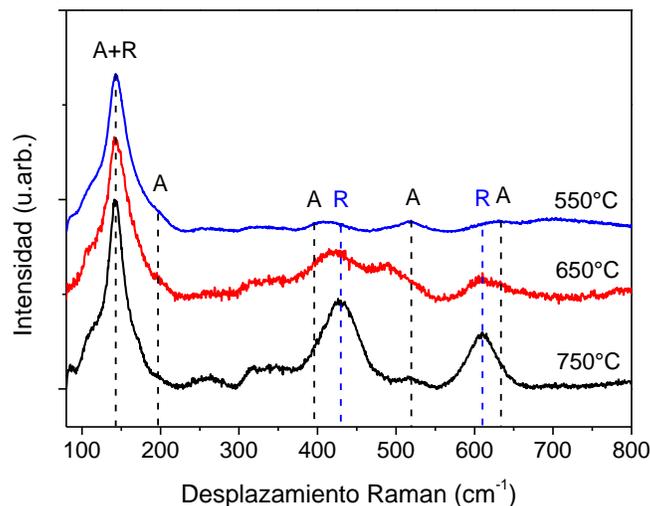


Figura 4.10: Espectro Raman de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 10% a 550, 650 y 750°C.

Para determinar la fracción de cada fase cristalina a partir de los espectros Raman, se empleó el método propuesto por Clegg (48) que se describió de manera detallada en la sección 2.3.1 “Cuantificación del contenido de fases de TiO₂ en películas delgadas”. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3 y son consistentes con lo discutido anteriormente.

Tabla 4.3: Porcentajes de las fases cristalinas, anatasa y rutilo, determinadas a partir de los espectros Raman.

Fotocatalizador	550°C		650°C		750°C	
	A	R	A	R	A	R
TiO ₂	100	0	62	38	74	26
Ti-Sn	62	38	22	78	0	100
Ti-Sn-Eu 10%	53	47	29	71	11	89
Ti-Sn-Eu 20%	-	-	21	79	47	53
Ti-Eu	100	0	43	57	61	39

La adición de Sn y Eu produce una mezcla de fases anatasa-rutilo en el TiO₂. Se ha informado que los fotocatalizadores de fase mixta anatasa-rutilo exhiben una fotoactividad mejorada en relación con la titania monofásica (30) (31).

4.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La Figura 4.11 muestra los valores de energía de banda prohibida (E_g) calculados a través del espectro de transmitancia empleando el método de Tauc (51).

El valor de energía de banda prohibida de la película delgada de TiO₂ tratada térmicamente a 550°C fue 3.43 eV; este resultado se encuentra dentro de lo reportado en la literatura, donde los valores de E_g para el TiO₂ sintetizado por el método sol-gel se encuentran en el intervalo de 3.20 a 3.45 eV (64).

La adición de Sn y/o Eu no produce cambios en la energía de banda prohibida de las películas delgadas, que se mantiene alrededor de 3.43 a 3.46 eV para las películas tratadas térmicamente a 550°C.

Con el aumento de la temperatura, la energía de banda prohibida disminuye ligeramente. El caso más evidente se presenta en el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 10%, donde al incrementar la temperatura de tratamiento térmico de 550°C a 750°C , la energía de banda prohibida disminuye de 3.46 a 3.38 eV respectivamente. Este comportamiento puede ser explicado en términos del tamaño del cristal como se ha reportado en investigaciones anteriores, donde se presenta un aumento de la energía de banda prohibida si las dimensiones del cristal se vuelven pequeñas (65) (66). De esta manera un aumento en la cristalinidad del material supone un incremento en el tamaño del cristal y, por consiguiente, una disminución en su energía de banda prohibida.

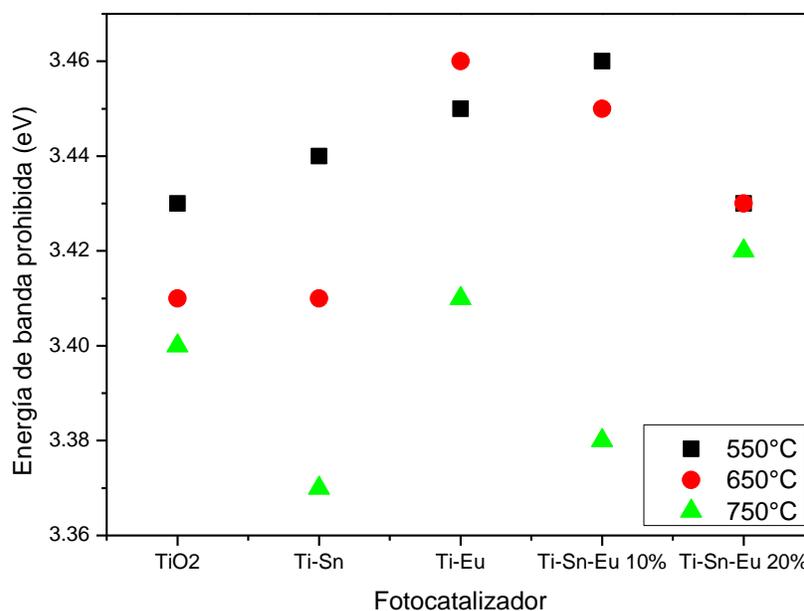


Figura 4.11: Energía de banda prohibida de las películas delgadas de TiO_2 modificadas con Sn y Eu.

4.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad fotocatalítica, se llevó a cabo la degradación del colorante verde de malaquita empleando luz solar simulada. La Figura 4.12 muestra el porcentaje de degradación alcanzado después de 210 min de reacción utilizando las películas delgadas tratadas térmicamente a 550°C . La degradación de verde de malaquita debido al proceso no catalizado fue cerca de 26.5%, siendo éste el porcentaje de degradación más bajo. Los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Eu}$ alcanzaron un porcentaje de

degradación de 32.1 y 30.2%, valores ligeramente mayores al de la fotólisis, quizás debido a que estas formulaciones catalíticas contienen la fase cristalina anatasa. La película que contiene Sn mostró un una mejora en la degradación del colorante de aproximadamente 10% más que el proceso no catalizado, atribuyendo esto a que la película ya tiene una mezcla anatasa:rutilo 62:38. La actividad fotocatalítica más alta se presentó al evaluar la película delgada que contiene Sn y Eu (10% wt. Eu_2O_3), la cual tiene una relación anatasa:rutilo 53:47, ya que degradó el 51.5% del colorante contenido en la solución acuosa. Con el fotocatalizador que tiene mayor contenido de Eu (TiO_2 -Sn-Eu 20%), la degradación baja 21.3% con respecto al fotocatalizador con un menor contenido de Eu (TiO_2 -Sn-Eu 10%), ya que la transformación del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ a Eu_2O_3 sucede a una temperatura aproximada de 661°C tal y como se discutió en su análisis térmico.

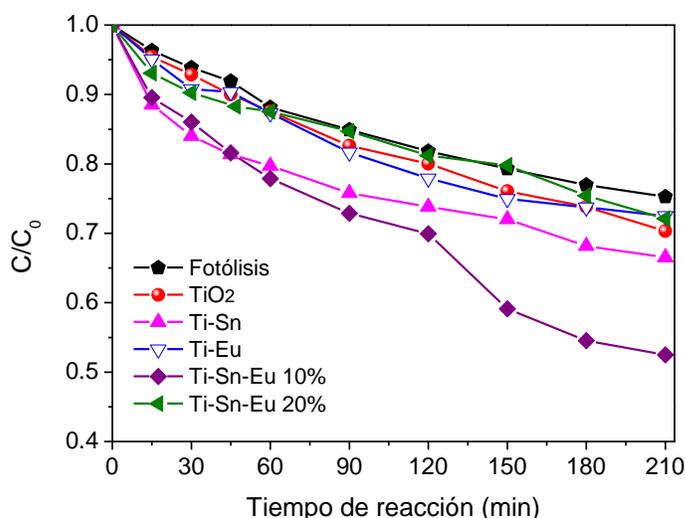


Figura 4.12: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 550°C .

Los resultados de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 650°C se muestran en la Figura 4.13, las cuales presentan un comportamiento similar a las películas tratadas a 550°C . Es claramente observado que el fotocatalizador TiO_2 -Sn-Eu 20% presenta un alto porcentaje de degradación de verde de malaquita con 59.6%. Esto puede ser atribuido a que esta formulación catalítica presenta una mezcla de fases anatasa:rutilo 21:79. Numerosos estudios han reportado

que un fotocatalizador con una proporción de fases cercana a 25:85 anatasa-rutilo o 25:85 rutilo-anatasa exhiben una mejor actividad fotocatalítica (30) (67).

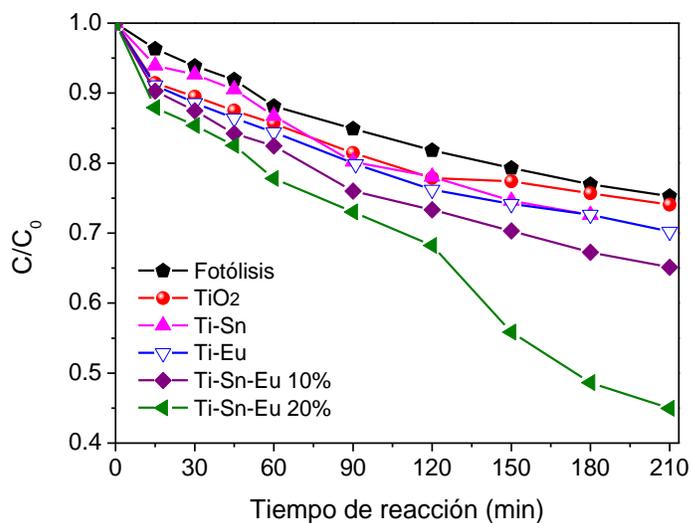


Figura 4.13: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 650°C.

Por último, las películas tratadas térmicamente a 750°C (Figura 4.14), presentan una baja degradación del verde de malaquita, donde el mayor porcentaje de degradación de la molécula modelo fue del 36.5% (TiO₂-Sn), tan sólo 10% más que la fotólisis. Esto quizás se deba a que con el aumento de temperatura se incrementa la proporción fase cristalina rutilo.

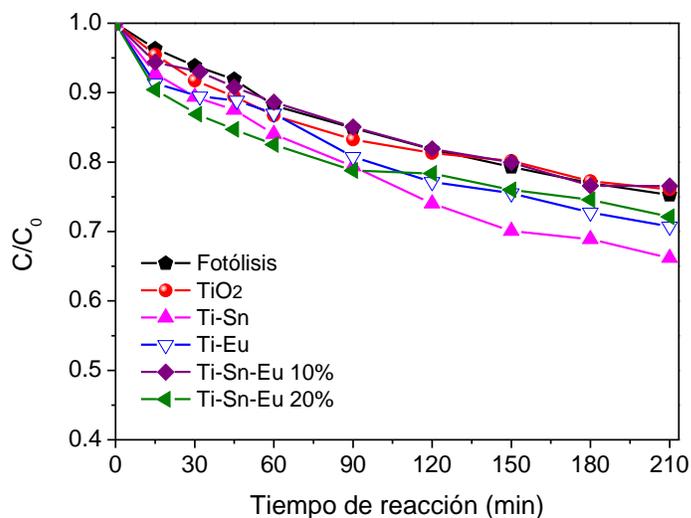


Figura 4.14: Actividad fotocatalítica de las películas delgadas tratadas térmicamente a 750°C.

En la Figura 4.15 se muestran los espectros de absorción obtenidos durante la fotodegradación de VM usando como fuente de irradiación luz solar simulada a diferentes tiempos de reacción y en presencia del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% calcinado a 650°C . El pico máximo de absorción de la molécula de VM se encuentra localizado a aproximadamente 617 nm y se puede observar una disminución de la absorbancia conforme pasa el tiempo, lo cual está relacionado con la disminución en la concentración del colorante.

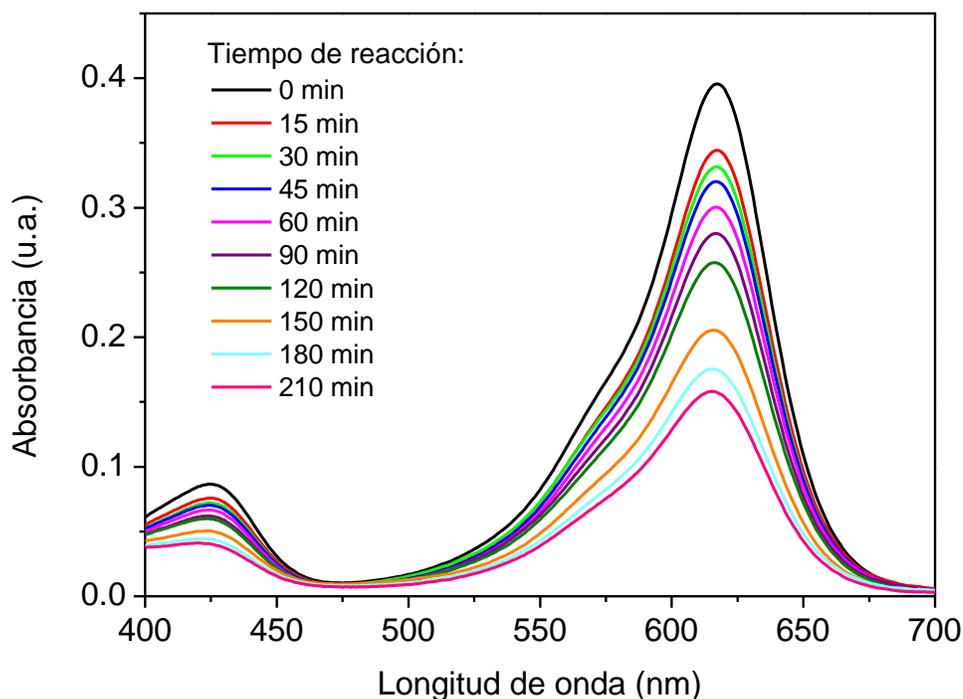


Figura 4.15: Cambio en los espectros de absorción de VM con el tiempo de reacción para el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% calcinado a 650°C .

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de la constante cinética o constante de rapidez de reacción k (min^{-1}) que fueron calculados a partir del gráfico de concentración en función del tiempo, durante la reacción de degradación de verde de malaquita para cada fotocatalizador evaluado. Se supuso una expresión de primer orden mediante un tratamiento de datos de mínimos cuadrados (68), el proceso se detalla en el Anexo 7.1. Se observa que, en general, los fotocatalizadores evaluados tienen un valor de constante cinética alrededor de 0.0012 a 0.0019 min^{-1} , presentando un porcentaje de degradación de VM que no rebasa el 38%. Sin embargo, para la película de $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% calcinada

a 650°C la constante de rapidez aumenta significativamente a 0.0036 min⁻¹, degradando el 59.9% de VM. Estos resultados son congruentes con lo esperado, ya que un aumento en la constante de rapidez de reacción supone un aumento en el porcentaje de degradación de VM.

Tabla 4.4: Porcentaje de degradación y constante cinética (k) de las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Sn y Eu.

Fotocatalizador	550°C		650°C		750°C	
	Degradación (%)	k (min ⁻¹)	Degradación (%)	k (min ⁻¹)	Degradación (%)	k (min ⁻¹)
TiO ₂	32.1	0.0016	28.2	0.0013	25.8	0.0012
TiO ₂ -Sn	36.3	0.0016	31.6	0.0016	36.5	0.0019
TiO ₂ -Eu	29.8	0.0015	32.3	0.0015	33.5	0.0015
TiO ₂ -Sn-Eu 10%	51.5	0.0030	37.8	0.0019	25.4	0.0012
TiO ₂ -Sn-Eu 20%	30.2	0.0013	59.6	0.0036	30.2	0.0013

En la Figura 4.16 se muestra el porcentaje de degradación de VM en función del tiempo de reacción para otros fotocatalizadores reportados en la literatura y se comparan con la película TiO₂-Sn-Eu 20% calcinada a 650°C. Solís Casados y col. (69) prepararon películas delgadas de TiO₂ modificadas con Bi, alcanzando un porcentaje de degradación de VM máximo del 64.6% después de 180 min de irradiación solar, que es similar al obtenido con la película TiO₂-Sn-Eu 20%. Por otro lado, para investigar si el valor de degradación del 59.6% obtenido al evaluar la película delgada TiO₂-Sn-Eu 20% representa alguna ventaja, se comparó con el valor reportado en la literatura cuando se utilizan 5 mg de polvos TiO₂ Degussa P25 (70). El estudio revela que el catalizador Degussa P25 muestra una actividad fotocatalítica sustancialmente mayor cercana al 80% después de 120 minutos de irradiación; sin embargo, la masa de la película delgada TiO₂-Sn-Eu 20% es de aproximadamente 25 µg. Estos resultados indican que los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo presentan una mejora importante en la actividad fotocatalítica debido al uso de aproximadamente 200 veces menos masa de fotocatalizador y además sin el problema del proceso de recuperación de los polvos Degussa P25 del medio de reacción.

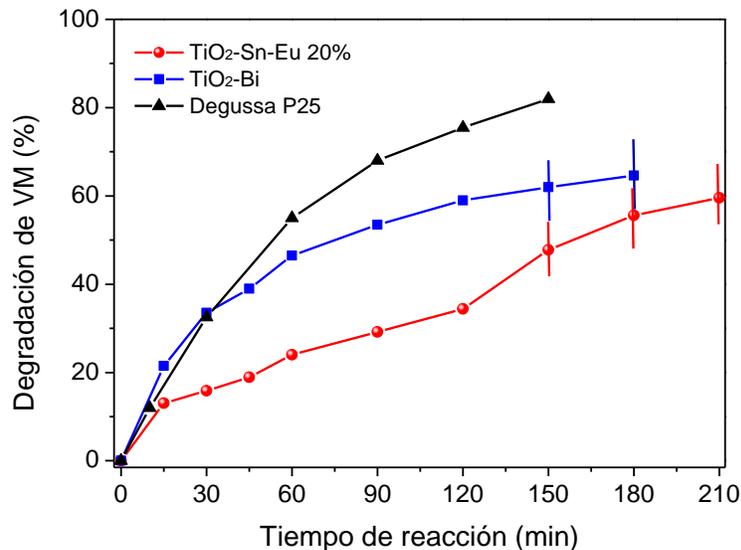


Figura 4.16: Gráfico del porcentaje de degradación de VM de la película TiO₂-Sn-Eu 20% comparado con otros fotocatalizadores reportados en la literatura (69) (70).

Para estudiar la ruta de la degradación fotocatalítica comúnmente se emplean moléculas que atrapan los huecos (h⁺) o los electrones (e⁻) generados durante el inicio del proceso fotocatalítico. Este tipo de compuestos son denominados “moléculas secuestradoras” (71).

De esta manera, para poder determinar el papel que tienen los diferentes tipos de radicales creados durante la fotodegradación, se utilizaron las siguientes moléculas secuestradoras (72):

- Trietanolamina (TEOA) → Atrapa los huecos (h⁺)
- Benzoquinona (BZQ) → Atrapa los radicales superóxido (O₂ •)
- 2-propanol (IPA) → Atrapa los radicales hidroxilo (OH •)

El efecto del TEOA, BZQ e IPA en la fotodegradación de verde de malaquita se evaluó con la película delgada TiO₂-Sn-Eu 20% tratada térmicamente a 650°C. Los resultados experimentales después de 150 min. de reacción (Figura 4.17) indican que la introducción de IPA en el sistema fotocatalítico disminuye la degradación de 47.8% a 34.8%, sugiriendo que los radicales hidroxilo tienen sólo una pequeña contribución en la reacción fotocatalítica.

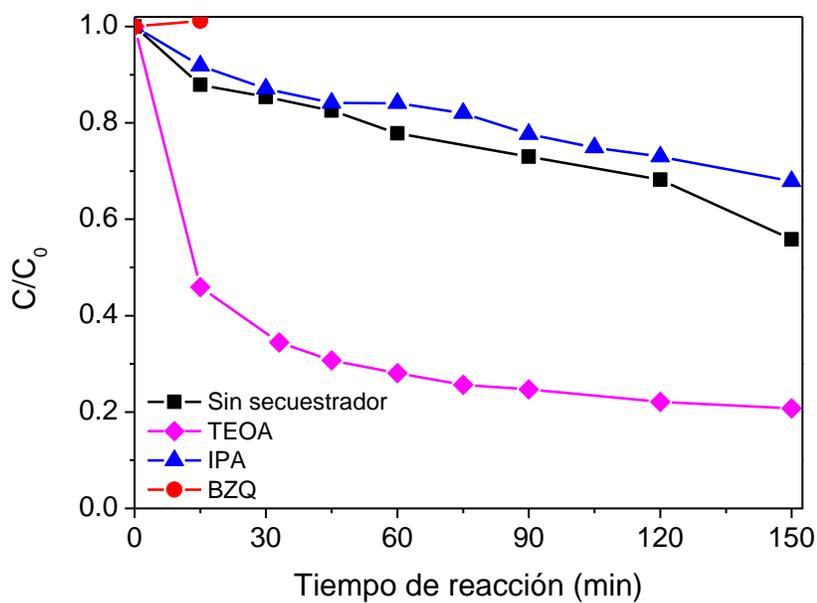


Figura 4.17: Actividad fotocatalítica del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu}$ 20% tratado térmicamente a 650°C empleando moléculas secuestradoras.

La adición de BZQ causa la desactivación del fotocatalizador, indicando que los electrones fotogenerados son las especies activas predominantes en la reacción de fotodegradación de verde de malaquita.

Esto se puede corroborar con el uso de TEOA, que incrementa drásticamente la conversión de verde de malaquita; ya que incluso a partir de los 15 min de reacción se observa un incremento del 45.4% en la degradación. Estos resultados indican que la ruta de reducción, iniciada con la producción de radicales superóxido generados por los e^- fotogenerados (ec. 1.4), es la responsable del proceso de degradación del colorante verde de malaquita.

Tabla 4.5: Constantes cinéticas de reacción obtenidas en la fotodegradación de verde de malaquita usando moléculas secuestradoras.

Secuestrador	Fotocatalizador			
	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Sn}$	$\text{TiO}_2\text{-Eu}$	$\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$
Sin secuestrador	0.0013	0.0016	0.0015	0.0036
BZQ	-	-	-	-
IPA	0.0027	0.0031	0.0019	0.0024
TEOA	0.0346	0.0375	0.0306	0.0246

En la Tabla 4.5, se muestran las constantes cinéticas de los fotocatalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sn}$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}$ y $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$ en presencia de las diferentes moléculas secuestradoras.

Lo primero que se observa al analizar estos resultados, es que la degradación de verde de malaquita se lleva a cabo preferentemente a través de la ruta de reducción independientemente del fotocatalizador que se utilice. Sin embargo, en el caso particular del $\text{TiO}_2\text{-Sn-Eu 20\%}$, se presenta una ligera disminución en la respuesta fotocatalítica al ser evaluado con IPA; de esto se puede deducir que probablemente los radicales hidroxilo también estén contribuyendo en la reacción de degradación de verde de malaquita a través de la ruta de oxidación.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron fotocatalizadores de TiO_2 dopado con Sn y/o Eu en forma de películas delgadas, utilizando el método sol-gel y la técnica de depósito por giro. Se trataron térmicamente a 550, 650 y 750°C.

Las películas sintetizadas tuvieron un grosor aproximado de 55 nm (medido por perfilometría) y un espesor másico cercano a $25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (estimado mediante espectroscopía de retrodispersión de Rutherford). Esto representa una ventaja en comparación al catalizador en forma de polvo ya que, al estar soportada sobre sustratos de cuarzo, las películas delgadas se pueden remover fácilmente del sistema, además de que se utiliza una menor cantidad de fotocatalizador para llevar a cabo la reacción.

Al analizar el material mediante XPS, se observó la presencia del ión Ti^{3+} . Esto se atribuye a la transición de Ti^{4+} a Ti^{3+} que puede originarse por la introducción de vacancias de oxígeno en la red cristalina del TiO_2 . Las vacancias de oxígeno disminuyeron con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico, quizás como resultado de calentar el material en un ambiente con presencia de oxígeno; mientras que la adición de Eu a la formulación catalítica parece aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno presentes en el material. Para las muestras analizadas que contienen Eu se identificó la presencia de Eu_2O_3 y $\text{Eu}(\text{OH})_3$; la aparición de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ tal vez se deba a agua adsorbida durante el proceso de formación de las películas.

Las mediciones ópticas revelan que la energía de banda prohibida de las muestras se encuentran en el intervalo de 3.37 a 3.46 eV. En general, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, la energía de banda prohibida disminuye; este comportamiento puede estar relacionado a un aumento en la cristalinidad del material.

La generación de la fase rutilo del TiO_2 depende significativamente del aumento en la temperatura de tratamiento térmico durante la síntesis del material.

El material no modificado es TiO_2 cristalino en la fase anatasa. La adición de Sn a las formulaciones catalíticas promueve la aparición de la fase rutilo en la red del TiO_2 , mientras que esta transformación se puede modular con la incorporación del Eu, el cual parece preservar la estructura anatasa aún a altas temperaturas de tratamiento térmico; como se pudo ver en las proporciones de anatasa y rutilo calculadas a partir de los espectros Raman de las muestras.

La mejor actividad fotocatalítica (60% de degradación de VM) se obtuvo evaluando el fotocatalizador TiO_2 -Sn-Eu 20% tratado térmicamente a 650°C , esto se atribuye a que presenta una mezcla fases cristalinas anatasa-rutilo en una proporción de 21:79 y se sabe que los fotocatalizadores de fase mixta anatasa-rutilo exhiben una actividad fotocatalítica mejorada en relación con la titania monofásica.

Se estudió la ruta de degradación fotocatalítica de VM mediante el uso de moléculas secuestradoras. Esto permitió establecer que la ruta de reducción impulsa el proceso de degradación de VM, es decir, los electrones generados durante el inicio del proceso fotocatalítico son las especies activas predominantes en la reacción, independientemente del fotocatalizador que se utilice.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

1. *Modificación de la banda de absorción de los fotocatalizadores por impurificación con metales*. Villicaña-Méndez, M. , y otros. VII CAIQ 2013 y 2das JASP.
2. *Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México*. Robledo Zacarías, Víctor Hugo, y otros. 2017, Rev. Int. Contam. Ambie., Vol. 33, págs. 221-235.
3. *Tratamiento de aguas residuales*. 028, 2019, NOTA-INCyTU.
4. *Microbial removal of hazardous organic compounds*. Kobayashi, Hester y Rittmann, Bruce E. . 3, 1982, Environmental Science & Technology, Vol. 16, págs. 170A-183A.
5. *Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review*. Chowdhury, Pankaj y Viraraghavan, T. . 8, 2009, Science of The Total Environment, Vol. 407, págs. 2474-2492.
6. *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide*. Kiwaan, H.A. , y otros. 2020, Journal of Molecular Structure, Vol. 1200, pág. 127115.
7. *Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water*. Ai , Lunhong , y otros. 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. 156, págs. 243–249.
8. *UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles*. Chen, C.C. , y otros. 2007, Journal of Hazardous Materials, Vol. 141, págs. 520–528.
9. *Malachite green: a review*. Alderman, D . J . . 1985, Journat of Fish Diseases, Vol. 8, págs. 289-298.

10. *Malachite green: A toxicological review*. Culp, Sandra J. y Frederick A., Beland. 1996, Journal of the American College of Toxicology, Vol. 15, págs. 219-238.
11. Evans, N.A. y Stapleton, I.W. The lightfastness of dyed fibers. [aut. libro] K. Venkataraman. *The chemistry of synthetic dyes*. s.l. : Academic Press, 1978, Vol. 8.
12. Sabnnis, R.W. *Handbook of acid-base indicators*. San Francisco : CRC Press, 2007.
13. *Fe₃O₄@mesoporous SBA-15: A magnetically recoverable catalyst for photodegradation of malachite green*. Aliyan, Hamid, Fazaeli, Razieh y Jalilian, Rahil. 2013, Applied Surface Science, Vol. 276, págs. 147-153.
14. *Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method*. Deng, Di, y otros. 2019, Talanta, Vol. 200, págs. 272-278.
15. *Bioremediation of malachite green by cyanobacterium Synechococcus elongatus PCC 7942 engineered with a triphenylmethane reductase gene*. Han, Sheng, y otros. 2020, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 104, págs. 3193–3204.
16. *Advanced oxidation processes II: Removal of pharmaceuticals by photocatalysis*. Solís-Casados, D.A., y otros. 2018, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 66, págs. 143-155.
17. Parsons, Simon. *Advanced oxidation processes for water and wastewater Treatment*. London : IWA Publishing, 2004. págs. 2577-2641. Vol. 44.
18. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Andreozzi, Roberto, y otros. 1999, Catalysis Today, Vol. 53, págs. 51–59.
19. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. Glaze, William H., Kang, Joon-Wun y Chapin, Douglas H. 1987, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, Vol. 9, págs. 335-352.

20. *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review.* Mehmet, A. Oturan y Jean-Jacques, Aaron. 2014, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, págs. 2577-2641.
21. Rakshit, Ameta, y otros. Photocatalysis. [aut. libro] C. Ameta Suresh y Ameta Rakshit . *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology.* London : Elsevier, 2018, págs. 135-175.
22. *Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a Review.* Al-Kdasi, Adel, Idris, Azni y Saed, Katayon. 2004, *Global Nest: the Int. J*, Vol. 6, págs. 222-230.
23. *Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity.* Sang, Yuanhua, Liu, Hong y Umar, Ahmad. 2015, *ChemCatChem*, Vol. 7, págs. 559-573.
24. *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.* Fernando, Luis, y otros. 2003, *Revista Lasallista De Investigación*, Vol. 1, págs. 83-92.
25. *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.* Herrmann, J.M. 1918, *Solar Safe Water*, págs. 153-170.
26. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications.* Nakataa, Kazuya y Fujishimaa, Akira . 2012, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, págs. 169– 189.
27. *Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation.* Solís-Casados, D.A, y otros. 2017, *Fuel*, Vol. 198, págs. 3-10.
28. *A brief overview of TiO₂ Photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System.* Pawar, Milind , Sendoğdular, S. Topcu y Gouma, Perena . 2018, *Journal of Nanomaterials*, pág. 13.
29. Pérez Alvarez, Jonatan. Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. *Tesis Doctoral.* 2014.

30. *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Hanaor, Dorian A. H. y Sorrell, Charles C. . 2011, Journal of Materials Science, Vol. 46, págs. 855–874.
31. *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*. Hurum, Deanna C. , y otros. 19, 2003, Journal of Physical Chemistry, Vol. 107, págs. 4545-4549.
32. *Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films*. A. A., Cavaleiro, y otros. 2008, Thin Solid Films, Vol. 516, págs. 6240-6244.
33. *Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂*. Vargas Hernández, Jesús, y otros. 2017, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 710, pág. 355e363.
34. Callister, William D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*.
35. Huang, Fei , Yan , Aihua y Zhao, Hui . Influences of doping on photocatalytic properties of TiO₂. [aut. libro] Wenbin Cao. *Semiconductor photocatalysis - materials, mechanisms and applications*. Croatia : s.n., 2016, págs. 31-80.
36. *Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)*. El-Bahy, Zeinhom M. , Mohamed, Reda M. y Ismail, Adel A. 2009, Journal of Hazardous Materials , Vol. 166 , págs. 138–143.
37. *Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties*. Zhang, Yuhong , y otros. 2003, Journal of Materials Chemistry, Vol. 13, págs. 2261–2265.
38. *Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogel*. Kibombo, Harrison S. , y otros. 2013, Journal of Photochemistry and Photobiology , Vol. 269, págs. 49–58.
39. *Synthesis and photocatalytic performance of europium-doped graphitic carbon nitride*. Xu, Dongdong, y otros. 2013, Journal of Rare Earths, Vol. 31, págs. 1085-1091.

40. *Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing.* Charline M. Malengreaux, y otros. 2017, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 691, pág. 726e738.
41. *"Traditional" sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts.* Esposito, Serena . 4, 2019, Materials, Vol. 12, págs. 1-25.
42. *Photocatalytic reactivity for O₂ and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition.* Hirakawa, Tsutomu, Yawata, Kenta y Nosaka, Yoshio. 2007, Applied Catalysis A: General 1, Vol. 325, págs. 105–11.
43. *Spin coating: One-dimensional model.* Bornside, D. E. , Macosko, C. W. y Scriven., L. E. . 5185, 1989, Journal of Applied Physics, Vol. 66.
44. *Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación.* Medina Ramírez , Iliana Ernestina , y otros. 45, 2009, Investigación y Ciencia: de la Universidad Autónoma de Aguascalientes, págs. 44-49.
45. Andres, Enroque Sastre de. *Análisis Térmico.* [aut. libro] Consuelo Goberna y María Faraldos. *Técnicas de Analisis y Caracterización de Materiales.* Madrid : s.n., 2011.
46. *Análisis Térmico.* [aut. libro] Mauricio Wilches Zúñiga, Luis Fernando Ruíz Monsalve y Mauricio Hernández Valdivieso . *Bioingeniería VI. Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes.* Colombia : Editorial Universidad de Antioquia, 2007.
47. *Growth, In Situ Characterization of Thin Film. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for in situ characterization of thin film growth.* [aut. libro] Gertjan Koster y Guus Rijnders. *In Situ Characterization of Thin Film Growth.* s.l. : Woodhead Publishing, 2011.
48. *On-line analysis using Raman spectroscopy for process control during the manufacture of titanium dioxide.* Clegg, I. M., y otros. 2001, Vol. 55, págs. 1138-1150.
49. *Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy.* Castrejón-Sánchez, V. H., Camps, Enrique y Camacho-López, M. 2014, Vol. 27, págs. 88-92.

50. Owen, Tony . *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. 1996.
51. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. Tauc, J., R. Grigorovici y A. Vancu. 1966, Phys. Stat. Sol., Vol. 15, págs. 627-637.
52. *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO Thin Films as a Model System*. Viezbicke, Brian D., y otros. 2015, Physica Status Solidi, Vol. 252, págs. 1700-1710.
53. Mesa Ledesma, Francisco L. *Apuntes de complementos de Física*. Sevilla : s.n., 2002.
54. *Photocatalytic degradation of the malachite green dye with simulated solar light using TiO₂*. Solís-Casados, D. A. , y otros. 2020, Topics in Catalysis.
55. *Thermal properties of europium nitrate hexahydrate Eu(NO₃)₃·6H₂O*. Melnikov, P., y otros. 3, 2017, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 128, págs. 1353-1358.
56. *Electronic structure of anatase TiO₂ oxide*. Sanjinés, R., y otros. 6, 1994, Journal of Applied Physics, Vol. 75, págs. 2945-2951.
57. *Effect of annealing temperature on oxygen vacancy concentrations of nanocrystalline CeO₂ film*. Wang, Ka, y otros. 2015, Applied Surface Science, Vol. 351, págs. 164-168.
58. *TiO₂ by XPS*. Diebold, Ulrike y Madey, T. E. 3, 1996, Surface Science Spectra, Vol. 4, págs. 227-231.
59. *Experimental studies on vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO₂*. Ali, Bakhtyar, y otros. 7-8, 2007, Vol. 144, págs. 334-338.
60. *XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu_mX_xO_y*. Mercier, F., y otros. 2006, Journal of electron spectroscopy, Vol. 150, págs. 21-26.
61. *Rare earth oxides Eu₂O₃ and Nd₂O₃ analyzed by XPS*. Baltrus , John P. y Keller, Murphy J. . 2019, Surface Science Spectra 26, Vol. 26.

62. *Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺ doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition.* Cao, Yaan, y otros. 2004, *New Journal of Chemistry*, Vol. 28, págs. 218-222.
63. *Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: a structural, vibrational and optoelectronic study.* 16, 2017, *Ceramics International*, Vol. 43, págs. 14128-14134.
64. *Optical and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped TiO₂ thin films prepared by a sol-gel spin coating.* Huey-Jiuan, Lin, y otros. 2014, *Ceramics International*, Vol. 40, págs. 10633-10640.
65. *Isothermal crystallization kinetics and effect of crystallinity on the optical properties of nanosized CeO₂ powder.* Horng-Huey , Ko, y otros. 2014, *Ceramics International*, Vol. 40, págs. 6663-6671.
66. *Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films.* Bao, Dinghua , y otros. 23, 2001, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, pág. 3767.
67. *Photocatalysis. Fundamentals, materials and applications.* Zhang , Jinlong, y otros. s.l. : Springer, 2018, *Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 100, págs. 1-409.
68. [aut. libro] G. Lente. *biology., Deterministic kinetics in chemistry and systems.* s.l. : Springer International Publishing, 2015, págs. 52-8.
69. *Photocatalytic activity under simulated sunlight of Bi-modified TiO₂ Thin Films Obtained by Sol Gel.* Solís-Casados, D. A., y otros. 2018, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2018, págs. 1-9.
70. *Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications.* Solís-Casados, D.A. , y otros. 2015, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 172, págs. 1-9.

71. *Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions.* Tan, T. , Beydoun, D. y Amal, R. . 2003, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry , Vol. 159 , págs. 273–280.

72. *Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation.* 2015, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 164, págs. 380-388.

73. *Linear or nonlinear least-squares analysis of kinetic data?* Perrin, Charles L. 2017, Journal of Chemical Education, Vol. 94, págs. 669–672.

ANEXOS

7. ANEXOS

7.1 Análisis de mínimos cuadrados no lineales de datos cinéticos

7.1.1 Obtención de la ecuación general de rapidez de reacción.

Para obtener la constante de rapidez de reacción k a partir de datos de concentración que dependen del tiempo de reacción primero debemos obtener la ecuación de rapidez de la reacción.

Consideremos una reacción en la que el reactivo A se convierte en el producto B (ec. 7.1) y donde la rapidez de reacción (rapidez de formación del producto o rapidez de desaparición del reactivo) es proporcional a la concentración del reactivo A (ec. 7.2).



$$r = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Ec. 7.2}$$

La ecuación 7.2 representa una reacción con cinética de primer orden, que es cuando la rapidez de la reacción es proporcional a una sola concentración (ejemplo de este tipo de reacciones son las reacciones de descomposición).

La ecuación 7.2 puede ser simplificada de la siguiente manera:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Ec. 7.3}$$

Donde $[A]_0$ es la concentración inicial de A (73).

1.1.1 Obtención de la curva de calibración del verde de malaquita.

Se prepararon soluciones de verde de malaquita a diferentes concentraciones: 0.5, 2, 4, 6, 8 y 10 $\mu\text{mol/l}$ y se midió la absorbancia de cada una de ellas. Se construyó la curva de calibración del colorante verde de malaquita, graficando la absorbancia como una función de la concentración con los datos obtenidos en el paso I.

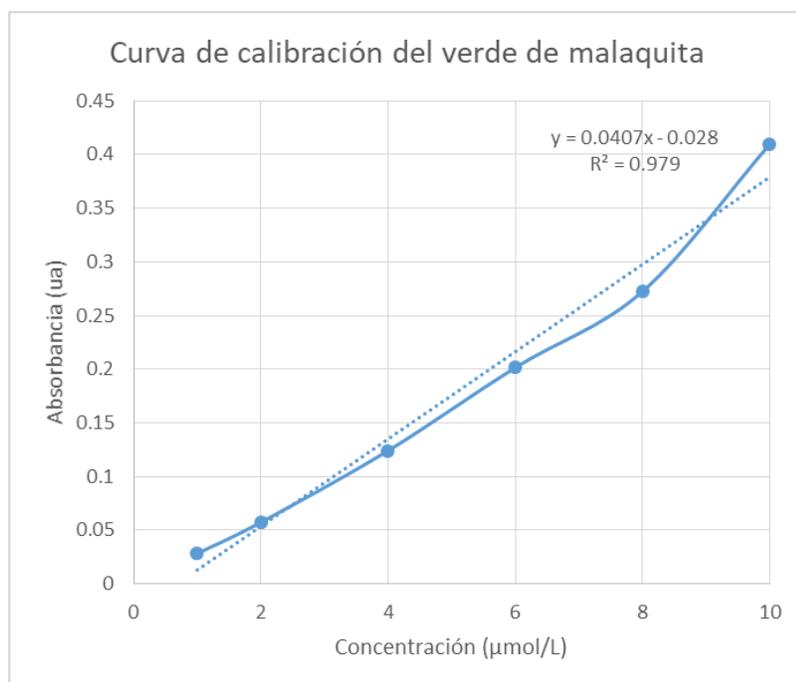


Figura 7.1: Curva de calibración del verde de malaquita.

1.1.2 Obtención de la constante de rapidez de reacción a partir de los datos de fotodegradación del verde de malaquita

La fotodegradación de verde de malaquita se siguió a través de la disminución de su banda de absorción característica que alcanza un máximo de 617 nm en los espectros de absorbancia UV-Vis. Los espectros se obtuvieron cada 15 minutos en la primera hora de tiempo de reacción, y luego, cada 30 minutos. La fotodegradación se siguió hasta los 210 minutos de reacción.

La absorbancia en cada tiempo de reacción se correlacionó con la concentración de la solución de verde de malaquita a través de la curva de calibración (figura 7.1). Finalmente, se grafica la concentración $[A]$ en función del tiempo de reacción (t) y se ajusta al modelo de la ec. 7.3 para obtener el valor de k (min^{-1}) (figura 7.2).

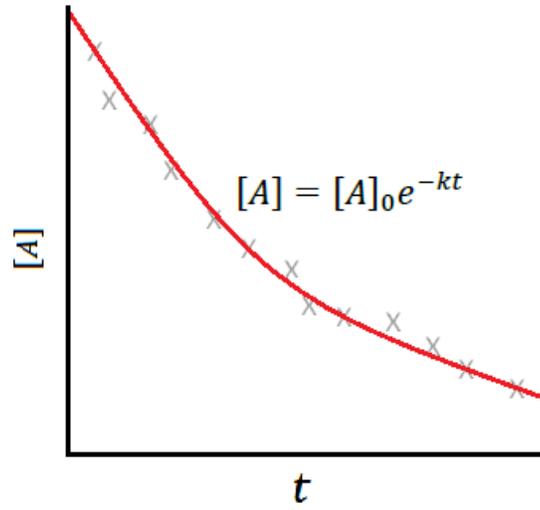


Figura 7.2: Gráfico del ajuste de mínimos cuadrados no lineales de la ecuación 7.3 (curva sólida) a datos simulados (×).