CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

POSGRADO

RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS AL INTERIOR DE TUBOS POR ASPERSIÓN PIROLÍTICA

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

ROCIO ARIZBE SILVEYRA MORALES

DIRECTOR DE TESIS

DR. MARIO MIKI YOSHIDA

CHIHUAHUA, CHIH. DICIEMBRE 2004

AGRADECIMIENTOS

*Primero doy gracias a **Dios** por la oportunidad que me dio de vivir en una época donde el avance de la tecnología es muy importante.*

*A mis asesores **Mario Miki y Vicky Collins** por su paciencia y sabiduría al encaminar mi formación.*

*A mis compañeros de clases **Any, Janeth, Jezrrel**, entre otros por el apoyo en los momentos de gran desesperación, a parte por su grandioso compañerismo.*

*A todos los técnicos de los diferentes laboratorios que colaboraron de una u otra forma en la realización de mi trabajo, muy en especial a **Wilber Antunez y Francisco Paraguay**.*

*A toda **mi Familia** por la confianza depositada en mi a lo largo de todos mis estudios.*

*Y por ultimo y sin restar importancia a **CONACYT** por el apoyo a la realización de estudios de pos-grado.*

I. RESUMEN 1

II.INTRODUCCIÓN 2

2. Problemática de la Contaminación: 2

2.2.1. Aire. 2

2.2.2. Agua. 4

2.3. Alternativas para la reducción de los niveles de contaminación en la atmósfera. 6

2.4. Alternativas para la reducción de cargas de partículas en corrientes acuosas. 6

2.5. Otras técnicas: 6

2.5.1. Biorremediación. 6

2.5.2. Bacterias para descontaminar agua. 7

2.5.3. Irradiación con UV-C directa, oxidación electroquímica y fotocatálisis heterogénea con TiO_2. 7

2.6. Fotocatálisis: 8

2.6.1. Principios de la fotocatálisis heterogénea. 8

2.6.2. Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética de una reacción en un proceso fotocatalítico. 11

2.7. Propiedades ópticas de la materiales: 14

2.7.1. Constantes ópticas. 15

2.7.2. Absorción intrínseca. 17

2.8. Materiales fotocatalíticos. 19

2.9. Generalidades del TiO_2. 21

2.10. Fijación del catalizador. 23

2.11. Películas delgadas de TiO_2. 24

2.12. Técnicas para la obtención de películas delgadas. 26

2.13. Detalles de la técnica de Aspersión pirolítica. 27

III. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO 34

IV. DETALLES EXPERIMENTALES 36

4.1. Preparación de recubrimientos en tubo borosilicato de 48 mm de diámetro por la técnica de aspersión pirolítica. 36

4.2. Medición del espesor. 38

4.3. Calculo de la energía de la banda prohibida. 40

4.4. Muestras para Microscopia Electrónica de Barrido. 40

4.5. Muestras para Microscopia Electrónico de Trasmisión. 40

4.6. Pruebas fotocataliticas. 41

V. RESULTADOS 43

5.1. Medición del espesor 43

5.2. Detalles de la Distribución Axial. 44

5.3. Detalles de la Distribución Azimutal. 48

5.4. Caracterización por MEB. 49

5.5. Caracterización por MET. 51

5.6. Energía de la banda prohibida. 53

5.7. Acción fotocatalítica de los recubrimientos. 55

VI. CONCLUSIONES 57

VII. REFERENCIAS 59

VIII. ANEXOS 63

8.1. Teoría de operación del Filmetrics. 63

8.2. Generalidades de cromatografía de gases 67

8.3. Generalidades de microscopia electrónica de Transmisión. 71

8.4. Generalidades de microscopia electrónica de Barrido. 72

8.5. Datos termogravimetricos (TGA) del acetil acetonato de Titanio. 74

RESUMEN

En base a las diferentes técnicas de control de contaminantes en aire y agua y encontrando a la fotocatálisis con TiO_2 como alternativa prometedora a este problema, se decidió preparar recubrimientos de TiO_2 al interior de tubos de vidrio-borosilicato de 4.8 cm de diámetro por 120 cm de longitud, a demás de caracterizarlos y por último probar también la actividad fotocatalítica del recubrimiento, degradando un compuesto orgánico (propano) con irradiación artificial (ultravioleta y fluorescente).

En la caracterización del recubrimiento encontramos que la técnica que se utilizo para el depósito, genera recubrimientos de superficies lisas de espesor entre 100-350 nm; estos recubrimientos de TiO_2 son policristalinos en fase anatasa.

Los resultados de las pruebas fotocatalílicas fueron favorables ya que se encontró buena actividad en las pruebas con irradición ultravioleta (60-80%) de actividad y en las pruebas con irradiación fluorescente (50-60%) de actividad en ambas pruebas el tiempo de la reacción fue de 3 horas.

INTRODUCCIÓN

PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN

Aire

Cualquier partícula de materia sólida o gaseosa que se acumule en la atmósfera y llegue a producir efectos negativos para la vida o el medio ambiente, es considerada contaminante. La contaminación del aire, puede deducirse, es un viejo problema. Hace un siglo, era causada principalmente por las chimeneas que atestiguaban el auge de la Revolución Industrial. Hoy, las fuentes se han diversificado y los efectos se han expandido. (Ecoportal, 2004)

La atmósfera es esencial para la vida por lo que sus alteraciones tienen una gran repercusión en el hombre y otros seres vivos y, en general, en todo el planeta. Es un medio extraordinariamente complejo y la situación se hace todavía más complicada y difícil de estudiar cuando se le añaden en gran cantidad emisiones de origen humano, como está sucediendo en estas últimas décadas.

Una atmósfera contaminada puede dañar la salud de las personas y afectar a la vida de las plantas y los animales. Pero, además, los cambios que se producen en la composición química de la atmósfera pueden cambiar el clima, producir lluvia ácida o destruir la capa de ozono, fenómenos todos ellos de una gran importancia global. Se entiende la urgencia de conocer bien estos procesos y de tomar las medidas necesarias para que no se produzcan situaciones graves para la vida de la humanidad y de toda la biosfera. (Libro electrónico asignatura-ecología, 2004)

Aunque se desconoce el total de contaminantes en la atmósfera y la forma que éstos tienen de actuar, un buen número de ellos están perfectamente identificados, así como la forma de interferir con el medio y los efectos que producen. La actividad contaminante introduce ciertos desequilibrios en los ciclos biogeoquímicos (carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, etc.) lo que puede llegar a provocar reacciones de consecuencias impredecibles para la Biosfera y, por tanto, para el conjunto de nuestro Planeta, amenazando un desarrollo sostenible que pueda garantizar la supervivencia, en condiciones adecuadas, a las generaciones futuras.

Las emisiones a la atmósfera tienen lugar en forma de gases, vapores, polvos y aerosoles así como de diversas formas de energía (contaminación térmica, radiactiva, fotoquímica, etc), quedando los contaminantes suspendidos en ella y produciendo la degradación del medio ambiente en su conjunto (figura 1).

Contaminantes primarios: Son los emitidos directamente por la fuente, como aerosoles, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, monóxido de carbono y otros menos frecuentes como halógenos y sus derivados (Cl_2, HF, HCl, haluros,...), arsénico y sus derivados, ciertos componentes orgánicos, metales pesados como Pb, Hg, Cu, Zn, etc y partículas minerales (asbesto y amianto).

Contaminantes secundarios: Se forman por reacción de los primarios con los componentes naturales de la atmósfera, existiendo una gran familia de sustancias producidas por reacciones fotoquímicas. Comprende al ozono, aldehídos, cetonas, ácidos, peróxido de hidrógeno, nitrato de peroxiacetilo, radicales libres y otras de diverso origen como sulfatos (del SO_x) y nitratos (del NO_x), la contaminación radiactiva a

partir de radiaciones ionizantes o la contaminación sonora a expensas del ruido. (Lycos Sistem, 2004)

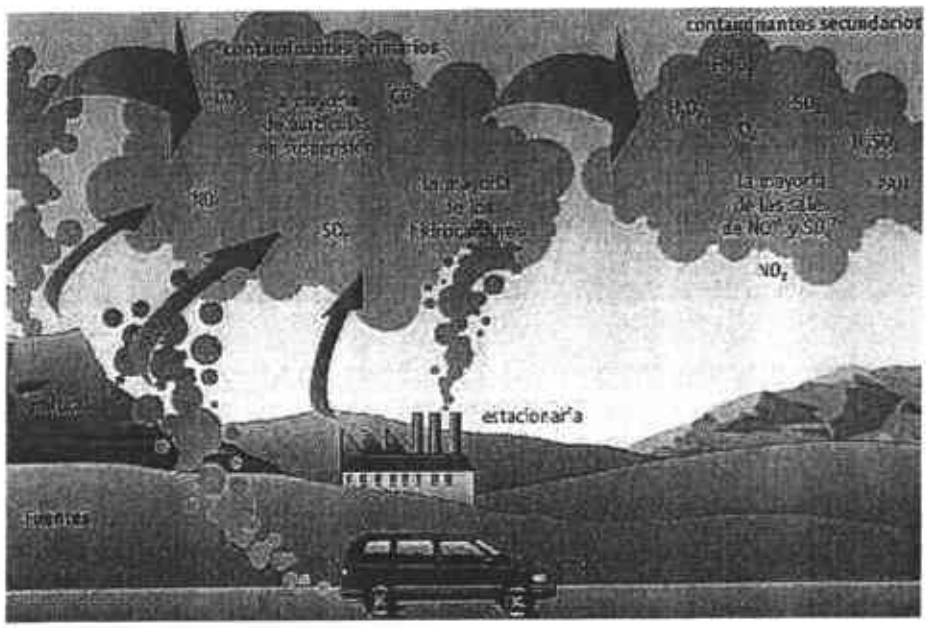


Figura 1. Contaminantes primarios y secundarios y sus principales fuentes

Agua

Contaminar el agua es contaminar la vida misma. Todo el ciclo biológico, reproductivo y alimenticio del hombre, los animales y el mar queda profundamente afectado.

El agua pura es un recurso renovable, sin embargo puede llegar a estar tan contaminada por las actividades humanas, que ya no sea útil, sino más bien nociva (figura 2).

<u>¿Qué contamina el agua?</u>

Agentes patógenos.- Bacterias, virus, protozoarios, parásitos que entran al agua provenientes de desechos orgánicos.

Desechos que requieren oxígeno.- Los desechos orgánicos pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Si hay poblaciones grandes de estas bacterias, pueden agotar el oxígeno del agua, matando así las formas de vida acuáticas.

Sustancias químicas inorgánicas.- Ácidos, compuestos de metales tóxicos (Mercurio, Plomo), envenenan el agua. Los nutrientes vegetales pueden ocasionar el crecimiento excesivo de plantas acuáticas que después mueren y se descomponen, agotando el oxígeno del agua y de este modo causan la muerte de las especies marinas (zona muerta).

Sustancias químicas orgánicas.- Petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes que amenazan la vida.

Sedimentos o materia suspendida.- Partículas insolubles de suelo que enturbian el agua, y que son la mayor fuente de contaminación.

Sustancias radiactivas que pueden causar defectos congénitos y cáncer.

Calor.- Ingresos de agua caliente que disminuyen el contenido de oxígeno y hace a los organismos acuáticos muy vulnerables.

Figura 2. Contaminación del agua.

Alternativas para la reducción de los niveles de contaminación en la atmósfera. (Universidad Regiomontana-Cursos de contaminantes, 2004)

- Modificación en los proceso Industriales,
- Eliminación de fugas,
- Adsorción,
- Absorción,
- Bioprocesos.

Alternativas para la reducción de cargas de partículas en corrientes acuosas. (Universidad Regiomontana-Cursos de contaminantes, 2004)

- Modificación de los proceso Industriales,
- Cámaras de sedimentación,
- Separador ciclónico,
- Separadores húmedos,
- Filtración,
- Esterilización y Desinfección
- Separadores electrostáticos.

Existen otras técnicas como alternativas para la reducción de los niveles de contaminación:

Biorremediación:

Es una tecnología de bajo costo encaminada a la descontaminación y saneamiento (biorremediación) de residuos sólidos y líquidos afectados por diversos contaminantes de carácter orgánico. El procedimiento se optimiza para cada caso y pretende además conseguir la bioeliminación y el reciclaje de residuos una vez saneados, de la manera más factible posible. Además es también sumamente respetuosa con el medio ambiente, y no deja residuos posteriores, pudiendo desarrollarse in situ. http://www.serina.es/escaparate/verproducto.cgi?idproducto=3858&refcompra=NULO

Bacterias para descontaminar agua:

Debido a los continuos avances de la biotecnología, el ser humano ha podido transformar un mayor número de microorganismos para su beneficio, tales como las bacterias, que hoy en día son parte fundamental de diversas investigaciones

Una aplicación más de esta importante ciencia es el combate a la contaminación ambiental y para ello, científicos de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) realizan estudios con bacterias genéticamente modificadas alojadas en mircrocápsulas, cuyo fin es limpiar aguas contaminadas.

Irradiación con UV-C directa, Oxidación Electroquímica y Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2:

Técnicas también utilizadas para la degradación de bacterias y compuestos orgánicos en aire y agua. El calor y la luz UV, si bien son efectivas, pueden dañar a animales y plantas presentes junto a los microorganismos. El método electroquímico es lento. En los últimos tiempos, la fotocatálisis ha sido objeto de varios estudios para evaluar su eficiencia en comparación con otras técnicas.

La fotocatálisis heterogénea ha sido bastante estudiada, ya que el (OH) es uno de los radicales libres más reactivos y uno de los oxidantes más fuertes, también se ha encontrado que la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 es efectiva en sistemas bioquímicos para destruir células malignas.

UV/ TiO_2 aparece como una técnica prometedora, ya que:

Evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos y mutagénicos) o malolientes; no es una técnica cara; parece actuar sobre todo tipo de bacterias, incluyendo Gram (-) y (+) y otros microorganismos.

El fotocatalizador es abundante y barato y para su recuperación se pueden utilizar técnicas de inmovilización sobre soportes adecuados.

La técnica fotocatalítica es particularmente conveniente para instalaciones rurales y remotas, pero incluso se ha considerado su aplicación a la desinfección de aguas municipales. No requiere de suministro de alto voltaje como el ozono y puede ser usado aún con luz solar. (Guimaraes y cols, 2001)

FOTOCATALISIS

Principios de la fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidación total o parcial, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, depósito metálico, detoxicación del agua, remoción de contaminantes gaseosos.

La fotocatálisis heterogénea puede llevarse acabo en varios medios: fase gaseosa, fase liquida de compuestos orgánicos puros o soluciones acuosas.

Como para la catálisis heterogénea, en general los procesos de la fotocatálisis pueden ser divididos en 5 pasos independientes:
(Herrmann, 1999)

1. Transferencia de los reactantes en la fase fluida hacia la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción del o los productos.
5. Remoción de los productos de la región de interfase.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase de adsorción (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación, la activación térmica de la catálisis es remplazada por activación fotónica en la fotocatálisis.

Cuando un catalizador semiconductor del tipo de los calcógenos (TiO_2, ZnO, ZrO_2, CeO_2,...), o de los sulfuros (CdS, ZnS,...)) son iluminados con fotones cuya energía es igual o mayor que la energía de su banda

prohibida E_G $(h\nu \geq E_G)$, hay absorción de estos fotones y creación de pares electrón-hueco dentro del volumen, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia.

Simultáneamente, en presencia de la fase fluida (gas o liquido), una adsorción espontánea puede ocurrir y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsórbato, una transferencia electrónica tiene lugar hacia las moléculas aceptoras (generalmente O_2), mientras que los fotohuecos positivos pueden ser transferidos a una molécula donadora (generalmente OH^-), (actualmente la transferencia de huecos corresponde a la cesión de un electrón por el sólido donador).
(Herrmann, 1999)

$$h\nu + (\text{catalizador semiconductor}) \longrightarrow e^- + h^+ \qquad (1)$$

$$A\,(ads) + e^- \longrightarrow A^-\,(ads) \qquad \text{reducción} \qquad (2)$$

$$D\,(ads) + h^+ \longrightarrow D^+\,(ads) \qquad \text{oxidación} \qquad (3)$$

Cada ion formado, subsecuentemente, reacciona para formar los intermediarios y productos finales. Como una consecuencia de las reacciones [1-3], la excitación fotónica del fotocatalizador aparece en el paso inicial de la activación de todos los sistemas fotocatalíticos.

Entonces, la eficiencia fotónica ha de considerarse como un reactante y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la "fase electromagnética". La energía fotónica debe estar adaptada a la absorción de los fotocatalizadores, no a los reactantes. La activación de los procesos es a través de la excitación de los sólidos pero no por los reactantes: esto no es un proceso fotoquímico de la fase de adsorbida, pero si es un comportamiento de fotocatálisis heterogénea, como se demostró anteriormente.

La fotoeficiencia puede ser reducida por la recombinación electrón-hueco:

$$e^- + h^+ \longrightarrow N + E$$

Donde *N* es el centro neutral y *E* es la energía liberada en forma de luz ($E \leq h\nu$) o de calor. Figura 3.

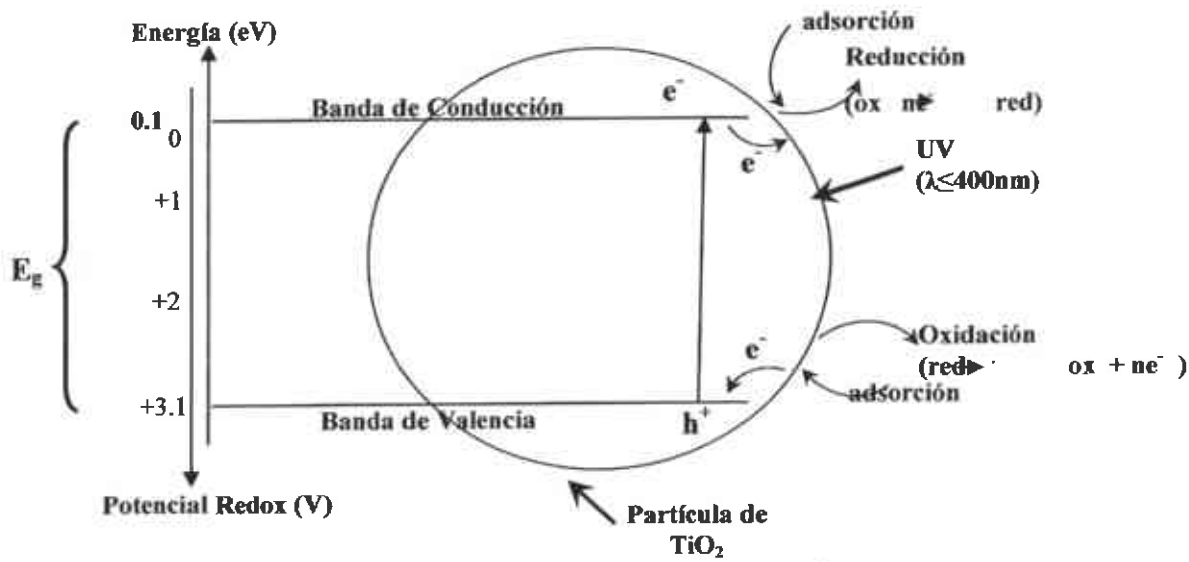


Figura 3. Diagrama de las bandas de energía de una partícula esférica de Titania. Cuando se ilumina con luz la energía es mayor que la de la banda prohibida. Se forman electrones y huecos en el semiconductor y son capaces de formar los radicales hidroxilo ($OH^{\bullet}$) y los iones superóxido (O_2^-), los cuales son muy reactivos y pueden dar lugar a reacciones de oxidación del adsorbato donador o de reducción del adsorbato aceptor. (Herrmann, 1999)

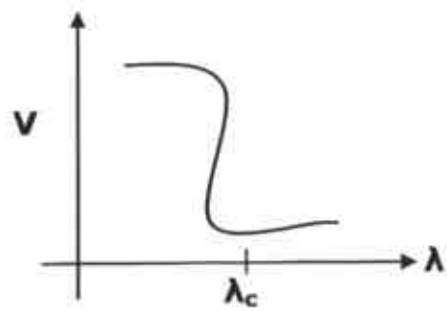
Influencia De Los Parámetros Físicos Que Gobiernan La Cinética de Reacción en un Proceso Fotocatalítico.

Masa del catalizador:

La velocidad inicial de la reacción se encontró que es directamente proporcional a la (*m*) masa del fotocatalizador. Sin embargo, por encima de cierto valor de *m*, la velocidad de reacción empieza a ser independiente de *m*. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de operación del fotoreactor. Para altas cantidades de catalizador, ocurre un efecto de apantallamiento por el exceso de partículas, las cuales enmascaran parte de la superficie fotosensitiva. Para aplicaciones, la masa de catalizador tiene que ser escogida de manera a evitar exceso de catalizador y asegurando la absorción total y la eficiencia fotónica. (Herrmann, 1999)

Longitud de onda:

La variación de la velocidad de reacción como una función de la longitud de onda depende del espectro de absorción del fotocatalizador.



Donde λ_c corresponde a la energía de la banda prohibida del fotocatalizador.

Concentración inicial:

Generalmente la cinética sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood confirmando el carácter del sistema de catálisis heterogénea con la velocidad *r* variando proporcionalmente con el θ como:

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right)$$

para soluciones diluidas ($C \leq 10^{-3} M$), KC llega a ser <<1 y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras a concentraciones $\geq 5x10^{-3} M.(KC \geq\geq 1)$, la velocidad de reacción es máxima y de orden cero. (Herrmann, 1999)

Temperatura:

Por la activación fotónica, los sistemas fotocatáliticos no requieren calentamiento y operan a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación E_t es cero, mientras que la aparente energía de activación E_a es frecuentemente muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en un rango de temperatura medio (20°C≤θ≤80°C). Sin embargo, para muy bajas temperaturas (-40°C≤θ°C≤0°C), la actividad disminuye y la energía de activación aparente E_a incrementa. (Herrmann, 1999)

Flujo de irradiación:

La velocidad de reacción *r* es proporcional al flujo de irradiación Φ. Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación de los procesos catalíticos, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) para los mecanismos de reacción. La luz óptima que se puede utilizar es la correspondiente al dominio donde *r* es proporcional a Φ.

Eficiencia fotónica (η).-

$$\eta = \frac{\frac{dM}{dt}}{\frac{dF_{INC}}{dt}}$$

donde: M número de moléculas formadas o degradadas.

F_{INC} número de fotones incidentes.

Eficiencia cuántica (Φ).-

$$\Phi = \frac{\frac{dM}{dt}}{\frac{dF_{ABS}}{dt}}$$

donde: F_{ABS} número de fotones absorbidos en el fotocatalizador.

La eficiencia cuántica está determinada por la competencia entre la reacción individual de electrones y huecos en la superficie del sólido y su recombinación en el volumen o superficie. La reacción individual de electrones es la reducción de los aceptores de electrones, oxigeno, aquellas de los huecos la oxidación de los donadores de electrones, moléculas orgánicas o inorgánicas o iones. Ambos procesos son reacciones electroquímicas. Por tanto, su velocidad depende de la posición de los respectivos bordes de sus bandas de energía, y de la concentración de los reactantes en la superficie.

Influencia de la Presión de Oxígeno:

Para reacciones en fase liquida, es difícil estudiar la influencia de la presión de oxígeno P_{O2} porque la reacción es polifásica. Generalmente el oxígeno se adsorbe en la fase liquida de la titania, y la disolución

sigue la ley de Henry's. Si el oxígeno es regularmente suministrado, se puede asumir que este cubre la superficie de la titania uniformemente y puede integrarse a la constante de la velocidad aparente.

$$A + O_2 \longrightarrow P$$

$$r_A = \frac{-d[A]}{dt} = K\theta_A\theta_{O2} = K_{app}\theta_A$$

Actualmente, la constante de la velocidad aparente es una función de la fuerza del flujo (expresada en mW/cm^2) y del oxígeno promedio.
(Herrmann, 1999)

Tiempo de Vida.
El incremento del tiempo de vida de los pares fotoproducidos debido a la transferencia de electrones entre las parejas semiconductoras, es en muchos casos el factor clave para mejorar la fotoactividad. Sin embargo, la fotoactividad también depende en gran parte de las propiedades fisicoquímicas superficiales del fotocatalizador tales como: la fase, hidroxilación de la superficie, la porosidad, el área superficial, la capacidad de absorción de luz, la distribución de los componentes fotoactivos utilizados y las propiedades ácido-base superficiales. (Marci G.y cols, 2001).

PROPIEDADES OPTICAS DE LOS MATERIALES.

Las propiedades ópticas de los sólidos, o bien, los procesos físicos que transcurren en los cristales, cuando interaccionan con una radiación electromagnética en la gama óptica de longitudes de onda, son muy variados.

Las interacciones de la luz con el sólido se pueden dividir en dos tipos:

1. Interacciones en las cuales se conserva la energía del cuanto de luz (Trasmisión, Reflexión y difusión de la luz, la rotación del plano de polarización, etc.).
2. Interacciones en que la energía del cuanto se transforma, a causa de esto se pueden generar diversas cuasipartículas y estas interacciones se dividen en dos grupos (no eléctricas (A) y eléctricas (B)).

El grupo A lo forman los fenómenos en los cuales como resultado de la interacción de los fotones con el sólido se generan cuasipartículas sin carga eléctrica (fonones, excitones y otros fotones).

En el grupo B figuran los fenómenos denominados fotoeléctricos; en ellos la energía de los fotones es adsorbida por el sólido y se generan electrones libres, huecos o pares de electrón-hueco, se observa la emisión fotoelectrónica, se producen diversos fenómenos superficiales y espaciales con participación de partículas cargadas. (Pavlov, P. V. y Jojlov, A. F., 1980).

Constantes Ópticas.

Para describir las propiedades de los dieléctricos en campos eléctricos alternos reintrodujo la permitividad compleja

$$E^* = E' - iE''$$

Análogamente para describir las propiedades ópticas de los sólidos se introduce el índice de refracción complejo

$$n^* = n - ik$$

Las magnitudes n^* y E^* caracterizan las interacciones de la onda electromagnética con una sustancia absorbida, en la cual la energía luminosa es parcialmente absorbida.

De las ecuaciones de Maxwell se sigue que una onda electromagnética que se propaga en una sustancia, cuyo índice de refracción es n^* en la dirección x, se describe

$$E_x = E_0 \exp\left[iw(t - n^* x / c)\right]$$

En la que E_x es la componente del vector de intensidad del campo eléctrico en la dirección x. De lo anterior escribimos

$$E_x = E_0 \exp(-wkx / c) \exp\left[iw(t - nx / c)\right]$$

Expresión que describe una onda de frecuencia w que se propaga con la velocidad c/n y se amortigua de acuerdo con la ley $\exp(-wkx/c)$. El coeficiente k representa la parte imaginaria del índice de refracción complejo y caracteriza la absorción por la sustancia. Este coeficiente se conoce como *coeficiente de extinción.* Y puede verse en la última ecuación que n es el índice de refracción ordinario de la luz en un cristal. En la práctica se mide, por lo general, la intensidad de la luz I, la cual es proporcional al cuadrado de la intensidad del campo eléctrico (o magnético) de la onda electromagnética. Se sigue la intensidad de la onda luminosa, al propagarse en el cristal, disminuye al aumentar la profundidad de penetración x, de acuerdo con la ley

$$I(x) \approx \exp(-2wkx / c) = \exp(-\alpha x),$$

en la que

$$\alpha = 2wk / c = 4\Pi k / \lambda$$

Y λ es la longitud de onda en el vació. La magnitud α se llama coeficiente de absorción. El carácter exponencial del debilitamiento de la luz en el sólido permite interpretar el coeficiente α como la probabilidad de la absorción de un fotón por una muestra de espesor unidad.

Absorción Intrínseca.

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón) los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transitan a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental. (Shalímova, 1975)

Como resultado de esto en la banda de conducción aparece un electrón libre y en la de valencia, un hueco. Si al cristal se aplica u campo eléctrico, los portadores de carga libres, formados en virtud de la absorción de la luz, se ponen en movimiento, es decir, surge la fotoconductividad. De esta forma, para los fotones con energía $h\nu \leq E_g$ el semiconductor es transparente (o sea, los fotones no son absorbidos). En la región de longitudes de onda pequeñas (es decir, de $h\nu$ grande) se observa un espectro continuo de absorción intensa limitada por un borde de absorción mas o menos pendiente para $h\nu \leq E_g$. La mayoría de los semiconductores tiene este borde en la región de infrarroja del espectro. En dependencia de la estructura de las bandas energéticas, la absorción entre bandas puede estar relacionada con las transiciones ópticas directas e indirectas.

Para las transiciones directas (o verticales) figura 4B permitidas la dependencia del coeficiente de absorción respecto a la energía de los fotones tiene la forma

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

donde A es un coeficiente. Esta relación se cumple en una región limitada de variaciones de $(h\nu - E_g)$.

La dependencia de α^2 respecto a $h\nu$ es lineal como se muestra en la figura 4A. Por el punto de intersección de la recta $\alpha^2(h\nu)$ con el eje $h\nu$

se puede hallar la anchura de la banda prohibida E_g para las transiciones directas.

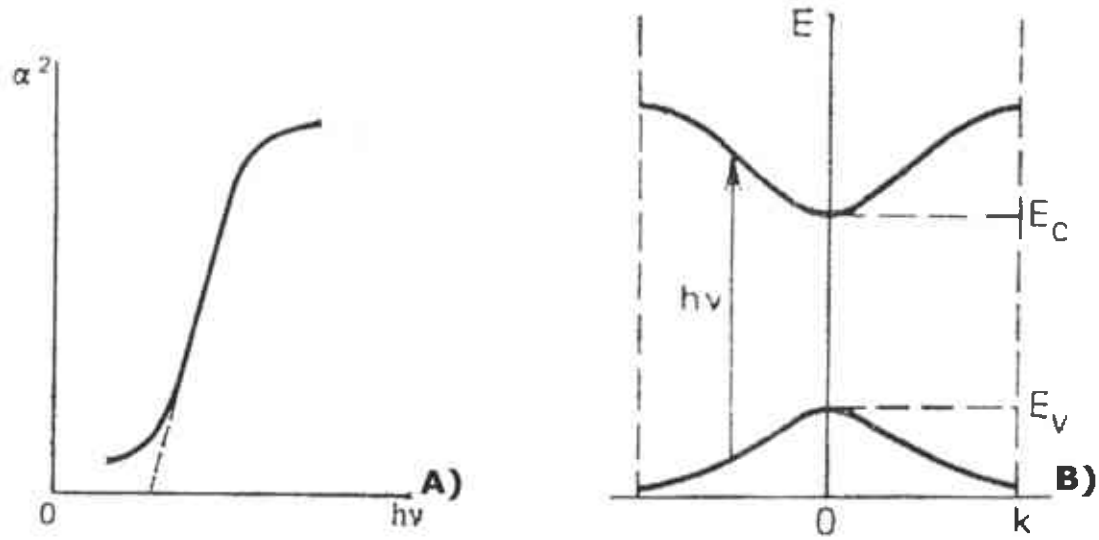


Figura 4. A) Dependencia de α^2 con respecto a $h\nu$, B) transición directa.

A diferencia de las transiciones directas, las indirectas ocurren sin conservación del casi impulso del electrón. La ley de la conservación del impulso aquí se asegura mediante la interacción del electrón en el proceso de transición no sólo en el campo de radiación, si no también con las oscilaciones de la red. Las transiciones indirectas o no verticales figura 5, se producen con la emisión o la absorción de un fonón. Estas transiciones determinan la absorción, dispuesta del lado de onda larga en el límite de la absorción intrínseca, debida a las transiciones directas.

El factor de absorción α para las transiciones indirectas entre bandas tiene la forma

$$\alpha = B\frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\frac{E_p}{e^{kT}-1}}, (E_g - E_p \le h\nu \le E_g + E_p);$$

$$\alpha = 0 (\le E_g - E_p)$$

Aquí B es una función, que varía débilmente con la frecuencia, si la energía del fonón la designamos por E_p, la energía mínima del cuanto de luz, necesaria para cumplir la transición indirecta en el caso de la absorción del fonón esta determinada por $h\nu = E_g - E_p$ y en el caso de la emisión del fonón $h\nu = E_g + E_p$. (Pavlov, P. V. y Jojlov, A. F., 1980)

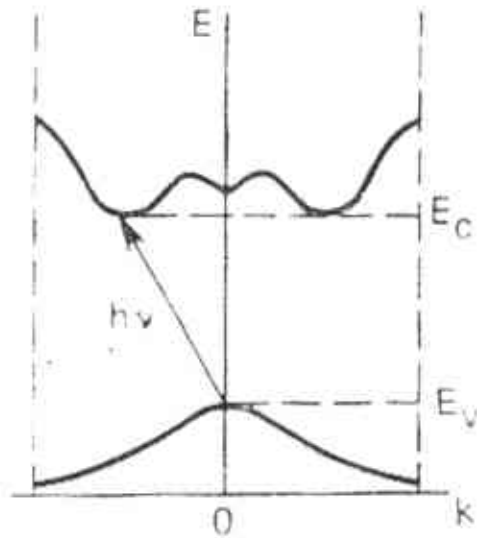


Figura 5. Transición Indirecta.

MATERIALES FOTOCATALITICOS.

Los semiconductores típicos de banda *prohibida* ancha son de tipo n, tales como TiO_2, $SrTiO_2$, ZnO, FeO_x, y WO_x, y presentan las características de tener alta estabilidad, fácil procesado y de no experimentar descomposición con la radiación. El proceso de sensibilización del material semiconductor implica una capacidad de absorción en un rango de longitudes de onda superior a la banda prohibida. Este sistema consta simplemente de una molécula óptimamente activa que puede ser excitada electrónicamente y que al estar adsorbida en la superficie del semiconductor, permite introducir el

electrón excitado en la banda de conducción y generar así procesos fotoelectroquímicos y fotocatalíticos.

Los fotocatalizadores han sido estudiados a lo a largo de los años por su variedad de aplicaciones: conversión de energía solar fotoquímica, producción de combustibles sintéticos y descomposición de sustancia peligrosas.

El dióxido de titanio activado con luz ultravioleta cercana es el material fotocatalítico más ampliamente estudiado, por su eficacia promoviendo un amplio rango de importante proceso químico y por su propia inmunidad en contra de la descomposición fotoquímica. Desde entonces en cualquier proceso catalítico una alta densidad de sitios de reacción es crucial para lograr altas velocidad de reacción, TiO_2 para estudios fotocatalíticos ha sido preparado por técnicas químicas las cuales producen partículas finas con gran área superficial específica. Estas técnicas incluyen Hidrólisis por flama, aspersión pirolítica y síntesis por sol-gel (Weinberger y Garber, 1995)

Por consiguiente, este podría usarse para su aplicación en ventanas de vidrio para uso interno es el mejor producto, por ser utilizado con ambas iluminación artificial y solar.(patente 6,074,981)

Basándose en la tecnología fotocatalítica superhidrofílica (efecto Honda-Fujishima inventado por los profesores Honda y Fujishima de la universidad de Tokio en los años 70s). Se produce un efecto bactericida a través del atrape de portadores de carga. Así mediante partículas semiconductoras coloidales que contiene una alta densidad de defectos, se provoca la excitación óptica de los electrones.

Estos experimentos han derivado aplicaciones tecnológicas, como recubrimientos de azulejos de características bactericidas o bacteriostáticas, estos azulejos de especial interés en salas de cirugía, hospitales, salas de elaboración de alimentos, mataderos, comedores de

centros escolares, cocinas, baños y para otros elementos sanitarios, etc.(Tichell y cols, 1998)

GENERALIDADES DEL TiO_2.

El dióxido de titanio existe en la naturaleza como mineral: el rutilo (una de sus variadas formas cristalinas), pero un 95% del dióxido de titanio se produce industrialmente. Se utiliza como aislante eléctrico a temperatura ambiente debido a su conductividad eléctrica baja. La resistencia eléctrica del TiO_2 es sensible a los entornos gaseosos por lo cual puede utilizarse como sensor de oxígeno.

El TiO_2 se utiliza como pigmento de pinturas, plásticos, papel y cosméticos, debido a su alto índice reflejante y a su baja capacidad de absorber la luz visible. Resulta relativamente sencillo fabricarlo en un tamaño de partícula determinado (alrededor de 0.2micras) (Bessergenev, 2002).

Como un simple óxido de un metal de transición, el dióxido de titanio TiO_2, especialmente en la fase anatasa, tiene amplias e importantes aplicaciones en muchos campos de la ingeniería química e ingeniería de materiales, como catálisis incluyendo la catálisis tradicional, fotocatálisis, color-sensibilidad en celdas solares, aparatos basados en la inserción de litio, circuitos integrados, sensores de gas y en la industria de la pintura.

La mayoría de estas aplicaciones como consecuencia de las propiedades de un semiconductor de tipo n y realizadas con micro o nano estructuras de polvos o películas de TiO_2. Por lo tanto, la importancia principal, es preparar películas de alta calidad del material semiconductor. (Chen y cols, 1999)

En los últimos 25 años se ha estudiado el uso de semiconductores, tales como TiO_2, WO_3, ZnO, CdO, etc, como materiales fotocatalíticos para descomponer compuestos orgánicos tanto en agua como en aire contaminados (Pin-Ching y cols., 1999).
Sin embargo, el TiO_2 es el más comúnmente empleado como catalizador en la reacción de oxidación fotocatalítica, ya que es altamente fotoactivo, muy fotoestable, no tóxico, biológica y químicamente inerte y relativamente barato.
Fujishima y Honda reportaron las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 a principios de los años 70s (Fujishima y Honda, 1972).

Muchos investigadores se han enfocado en la aplicación fotocatalítica del TiO_2 para purificación y tratamiento de aire y agua, por la fotólisis de gases orgánicos y tóxicos (Takeda S. y cols. 2001).

Existen numerosos estudios en los cuales se han analizado los efectos fotocatalíticos de polvos o películas delgadas del dióxido de titanio. Uno de estos estudios utilizando películas delgadas fue la degradación fotocatalítica del formaldehído hasta su mineralización completa (CO_2 y H_2O). Matsunaga y cols., en (1985), construyeron un dispositivo fotoquímico que consistía en una membrana de acetilcelulosa, donde se agregó TiO_2 y una suspensión de bacterias, se observó el poder del TiO_2 para causar el efecto bactericida. Los descubrimientos de Matsunaga y cols., crearon una nueva ruta o alternativa: el uso de tecnología fotocatalítica para desinfectar diferentes ambientes (Kikuchi y cols., 1997). También, Sunada y cols., en 1998 reportaron que el uso de películas delgadas localiza la reacción, y observaron su efecto bactericida "a distancia", al separar la película de TiO_2 con una membrana porosa de 50 μm. Cuando el TiO_2 fotocatalítico inhibió a las bacteria, la endotoxina se degradó eficientemente, estos resultados

mostraron que las películas de dióxido de titanio y la luz UV tiene propiedades bactericidas y destoxificantes (Amezaga y cols, 2003).

FIJACIÓN DEL CATALIZADOR.

La formulación P25 de dióxido de titanio (TiO_2) de la compañía química Degussa es el fotocatalizador mas ampliamente utilizado. TiO_2 en su forma cristalina anatasa es un semiconductor con una banda *prohibida* de aproximadamente 3.2 eV. Con excitación por luz cuya longitud de onda es menor que 385nm, la energía del fotón genera un par electrón-hueco en el TiO_2. El hueco en la banda de valencia puede difundir y reaccionar con H_2O o con iones hidróxido adsorbidos en la superficie para producir radicales oxidrilo ($OH^{\bullet}$), y el electrón en la banda de conducción puede difundir hacia la superficie reducir el O_2 adsorbido para producir iones superóxido (O_2^-). Ambos O_2^- y $OH^{\bullet}$ son extremadamente reactivos al contacto con compuestos orgánicos (Pin-ching y cols., 1999)

Los primeros fotocatalizadores fueron desarrollados en forma de polvo de TiO_2, ya que esta forma es la comercial más frecuente, dado que el principal uso del TiO_2 es como pigmento blanco. Sin embargo, el polvo es difícil de usar, éste debe ser separado después del tratamiento del agua. Ahora el polvo de TiO_2 se usan con fijadores, para que juntos se adhieran a los sustratos; el polvo de TiO_2 se mezcla con un fijador y juntos recubren las superficies de los sustratos. El recubrimiento esta formado por el TiO_2 y el fijador y la fuerza de adhesión del recubrimiento se basa solo en la fuerza del fijador (figura 6).

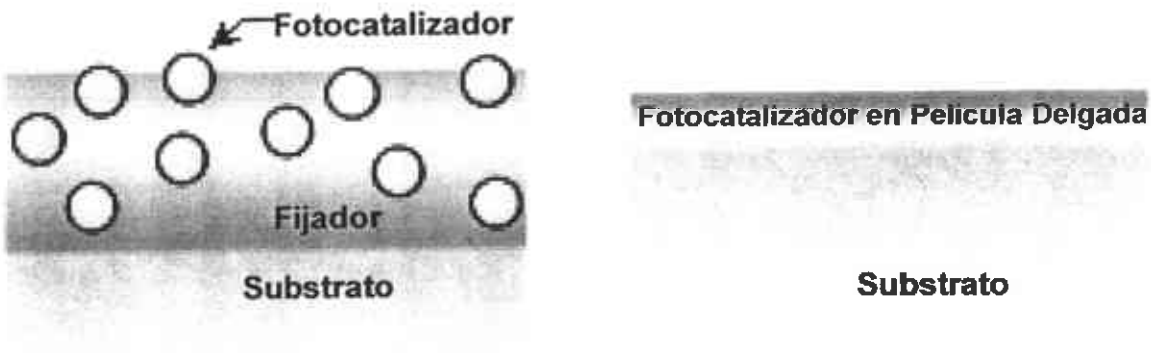


Figura 6. Muestra la distribución del fotocatalizador.

Puesto que el polvo presenta este problema y la inmovilización del fotocatalizador sobre el soporte persiste como uno de los requisitos para obtener un catalizador efectivo. Diferentes técnicas de inmovilización han sido investigadas para varios semiconductores. Una posibilidad consiste en la fijación de los óxidos al sustrato mediante una película delgada, la cual frecuentemente ha sido utilizada en catálisis y fotocatálisis. Actualmente se ha desarrollado la técnica de síntesis de películas delgadas de TiO_2, mediante la cual se han obtenido superficies completamente cubiertas con nanoparticulas de TiO_2 distribuidos homogéneamente. (Miki y cols, 2002).

PELICULAS DELGADAS DE TiO_2.

Recientemente, las películas delgadas de TiO_2 se han convertido en el más prometedor material para limpieza ambiental como purificador o esterilizador fotocatalítico (Takikawa H. y cols 1999).

En la ultima década, películas de oxido de titanio (TiO_2) han sido extensamente investigadas debido a sus remarcadas propiedades ópticas, electrónicas y químicas. Por ejemplo, el alto índice de refracción y su alta constante dieléctrica las películas de TiO_2 proveen un revestimiento óptico excelente y una capa protectora en lentes y fibras

ópticas. El interés mas reciente en películas con fase cristalina anatasa ha sido en la aplicación de limpieza ambiental como purificador fotocatalítico y en convertidores de energía solar como celdas solares fotoquímicas. Otras aplicaciones incluyendo humidificadores y sensores de gas, como válvulas de electrodos en semiconductores y para probar La buena compatibilidad sanguínea.(Hirofumi y cols, 1999)

La presión de oxígeno, la velocidad de evaporación, la temperatura del sustrato son los principales parámetros disponibles para la fracción de empaquetamiento, la cristalinidad de las películas y de sus propiedades ópticas.(Leprince Wang y cols, 1997)

Recientemente, fotocatalizadores de TiO_2 han sido utilizados por varios campos de purificación ambiental, como la degradación de compuestos orgánicos volátiles peligrosos, decoloración de aguas de desperdicio, descomposición directa de NO_x y SO_x y en purificación de agua y aire. Al disminuir el tamaño de partícula de TiO_2 en la película, la actividad catalítica puede incrementar dramáticamente. La eficiencia en la conversión de energía podría ser tan alta como del 33%. Las películas fotocatalíticas de TiO_2 han llegado a ser la mejor opción para usar el TiO_2 como fotocatalizador en fluidos.

El tamaño de cristal de TiO_2 en las películas crece con la temperatura de calcinación. El efecto del tiempo de calcinación sobre la absorción de UV ha sido también estudiado. (Yongfa y cols, 2000)

Algunos autores han reportado que películas fotocatalíticas con un grosor de aproximadamente 10 μm fueron obtenidas por Magnetrón Sputtering de Radio Frecuencia, y que estas películas demostraron alta actividad fotocatalítica por su estructura columnar y porosa, resultando una alta área superficial. Sin embargo, la trasmitancia óptica de las películas puede ser baja para grandes espesores. Para nuestro conocimiento, un alto rendimiento de las películas delgadas de TiO_2 fotocatalíticas con ambas: alta durabilidad mecánica y transparencia en

la región visible, no se ha reportado hasta ahora. (Takeda S. y cols. 2001).

La investigación sobre el TiO_2 como un fotoeléctrodo semiconductor comenzó en gran parte antes de Fujishima y Honda, quienes primero demostraron la fotooxidación del agua usando TiO_2 como fotoanodo. Diferentes formas de policristales, nanocristales y coloides de TiO_2 se han investigado y estudiado por sus aplicaciones fotoelectroquímicas. Como resultado, la investigación sobre TiO_2 como fotoelectrodo ha sido enfocada sobre la descomposición fotoeléctrica de contaminantes. Aparte de estudios fotocatalíticos, recientemente películas delgadas de TiO_2 han también recibido atención en otras áreas, tales como electrochromism y como un ánodo para baterías iónicas de litio, debido a la reversible intercalación/desintercalación de iones de litio en la matriz del TiO_2.

TECNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE PELICULAS DELGADAS.

Las películas delgadas de óxidos metálicos se obtienen por una gran variedad de técnicas. Por ejemplo: evaporación por haz de electrones, descarga plasmática reactiva (Stromme y cols. 1996), depósito de vapor químico (Gauthier y cols.1999), aspersión pirolítica (Patil 2003), sol-gel (Atashbar y cols., 1998) y otras. De las técnicas mencionadas, entre las más sencillas destacan la de aspersión pirolítica y sol-gel. (Miki y cols,2002)

En su mayor parte la técnica de aspersión pirolítica química usa compuestos organometálicos de titanio como precursor, tales como tetraetóxido de Ti, isopropóxido de Ti y acetilacetonato de Ti, en solventes no acuosos.(Natarajan y cols, 1998).

DETALLES DE LA TECNICA DE ASPERSIÓN PIROLITICA

La aspersión pirolítica, es una técnica económica, sencilla y que no necesita de una infraestructura sofisticada para poder implementarse. En estos últimos años ha vuelto el interés en ésta técnica por su aplicabilidad en obtener de manera eficiente materiales nanoestructurados en polvo.

Esta técnica fue utilizada desde inicios de siglo XX, aproximadamente en 1910, y más extensivamente durante la década de los 60, para obtener películas delgadas de óxidos metálicos, sulfuros y selenuros para semiconductores, tales como: SnO_2, In_2O_3, SCd, SeCd, etc. Esta tendencia continuó hasta principios de la década 90, con la elaboración de películas delgadas de materiales semiconductores, por sus aplicaciones en el aprovechamiento de la energía solar o como material base de sensores de gases (Hass y cols, 1982). Actualmente se ha generalizado su utilización a nivel mundial, en la preparación de materiales en polvo, óxidos o materiales compuestos de metales con propiedades superconductoras, dieléctricas o piezoeléctricas.

La técnica de aspersión pirolítica describe que: en la cámara de reacción se deben producir sucesivamente (conforme la nube de solución pulverizada ingresa y se va calentando): la evaporación del solvente, la fusión o eventual sublimación del compuesto precursor, su evaporación o descomposición térmica, el transporte de reactantes hasta la superficie, para que finalmente se produzca la reacción del o los elemento(s) de interés y la formación del material requerido. En el caso de la obtención de una película delgada, además de las condiciones termodinámicas necesarias se necesitan verificar las condiciones cinéticas del proceso, ya que el crecimiento de la película puede verse controlado por:

a) El proceso de transporte del (o los) reactante(s) hasta las inmediaciones de la superficie del substrato o
b) Por procesos sobre la superficie del substrato, en donde es necesaria sucesivamente la adsorción de los reactantes, su difusión y confluencia sobre la superficie del substrato, la reacción química, la difusión y desorción fuera de la superficie de los productos gaseosos formados durante la reacción química.

Controlar las reacciones dentro de cada gotita o de cada partícula haría posible controlar la estructura, la composición de las fases y la morfología de las partículas preparadas (Shenglei y cols. 1998).

Para que un método pueda considerarse como una técnica de depósito químico en fase vapor, la descomposición del producto precursor y la reacción pirolítica deben ser heterogéneas, cuando los vapores de estos compuestos difunden al contacto con el substrato caliente. En los métodos de depósito químico en fase vapor clásico, el compuesto precursor se transporta bajo forma gaseosa o tiene la forma de vapor al contacto con el substrato. En el método de aspersión pirolítica los compuestos precursores son sales en solución en un solvente y para un mismo compuesto precursor, varios fenómenos se pueden dar según la temperatura del substrato. En la figura 7 se explican los distintos métodos de descomposición del compuesto precursor de la siguiente manera:

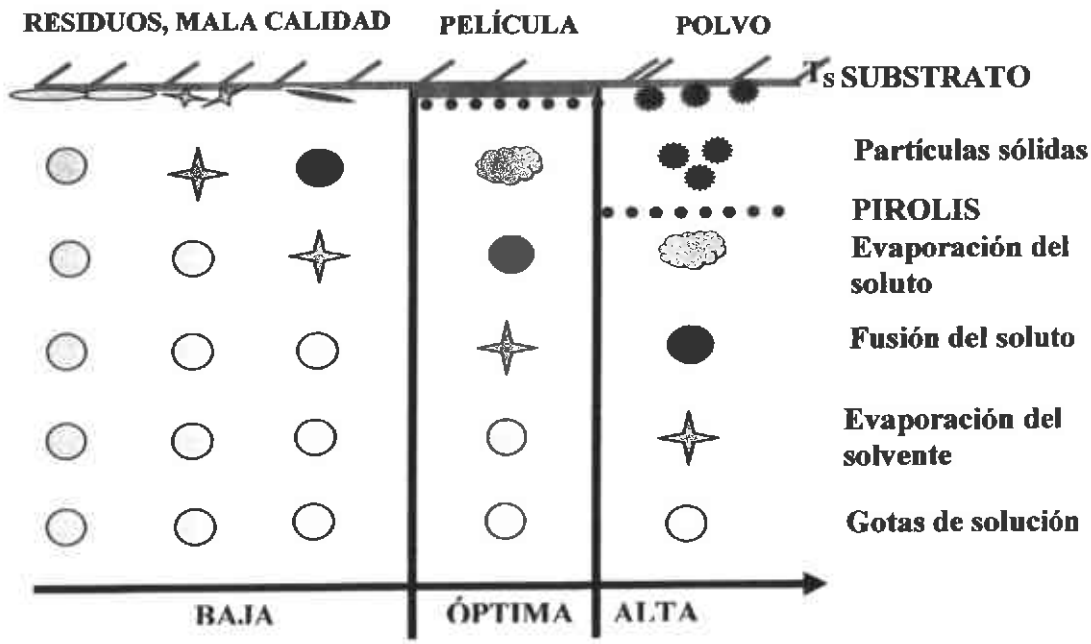


Figura 7. Muestra la descomposición del compuesto precursor en función de la temperatura.

A temperatura baja la gotita alcanza el substrato, el solvente se evapora dejando un precipitado seco que se divide en una fase homogénea (fase sólida), o bien el solvente se evapora antes de que la gotita llegue a revertir la superficie y el precipitado afecta el substrato y se divide siempre en una fase homogénea (fase sólida).

En la temperatura optima el solvente se evapora, el precipitado se funde y se vaporiza. Hay entonces difusión de los vapores hacia el substrato y producción de una reacción en fase heterogénea al contacto con el substrato: este es el proceso clásico de depósito en fase vapor.

A más alta temperatura, la reacción química da lugar a una nueva fase con producción de partículas finas (polvo) que van a depositarse sobre el substrato.

El método aspersión pirolítica permite transportar el compuesto pirolítico a la zona de depósito a una temperatura y presión sin riesgo de condensación o descomposición prematura.

Además, este método permite obtener a partir de una solución orgánica, un aerosol cuyo espectro de distribución de los tamaños de gotitas es mucho más estrecho que en el caso de la aspersión pirolítica. Esto es aún más importante ya que la distribución de los tamaños de las gotitas desempeña un papel importante para la elaboración de capas finas de calidad óptica.

Es necesario, evitar el impacto sobre el substrato de una gota de solución y la evaporación prematura del sólido precursor. En efecto, para una misma temperatura de depósito químico en fase gaseosa, si la distribución de tamaños de gota es muy amplia las gotas más grandes arribarán más frecuentemente sobre el substrato en forma líquida y las más pequeñas se someterá a un descomposición prematura de fase. Así pues, las gotitas de tamaño óptimo (para una temperatura fija) generarán un recubrimiento de buena calidad mientras que los más grandes y los más pequeños conducirán respectivamente a los procesos de los esquemas A, B y D. Tal mezcla de procesos es característica de los depósitos realizados por pulverización neumática. Cuando el esquema C se sigue, es posible definir una zona de evaporación y una zona de reacción, la de evaporación que presenta aquí un perfil de temperatura más complejo (como se muestra en la figura 8) para la reacción de pirolisis.

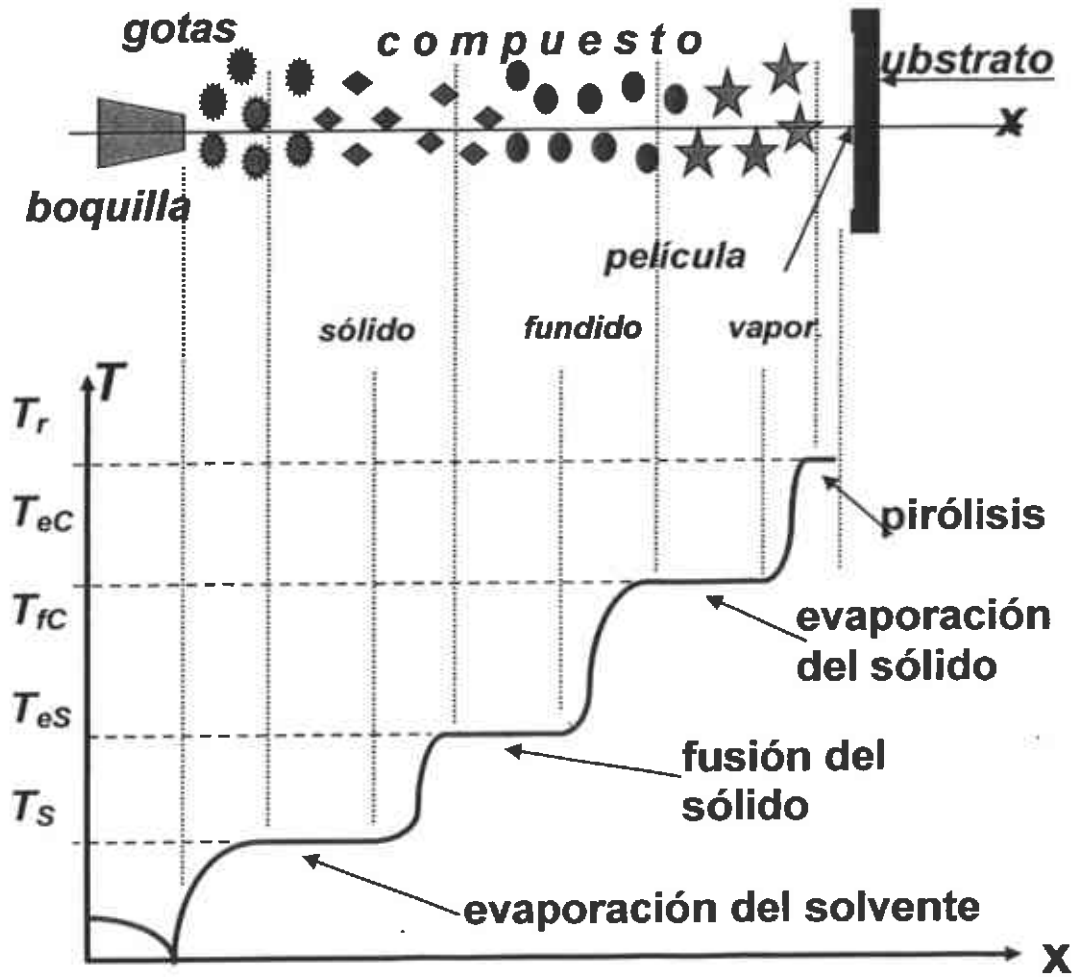


Figura 8. Perfil de temperatura en proximidad del sustrato (método de Pirolisis).

Para depositar sobre un substrato un compuesto determinado, es necesario fijar una serie de parámetros. Estos parámetros influyen en la velocidad de depósito y en las características del recubrimiento obtenido; es pues necesario optimizarlos. El control preciso de estos parámetros de depósito son las condiciones de éxito de una operación, en particular, en lo que se refiere a la reproducibilidad de las características del recubrimiento. Los diferentes parámetros experimentales son los siguientes:

- Tamaño y distribución del aerosol
- Flujo del gas portador
- Temperatura del tubo
- Duración de una prueba
- Producción de la aspiración.

Para substratos a una temperatura fija el tamaño de gota influye como se muestra en la figura 9. Las gotas muy chicas llegan al sustrato en forma de partículas sólidas, las gotas de tamaño óptimo alcanzan a vaporizarse, el soluto sufre una descomposición y se da la reacción de pirolisis sobre la superficie lo que da lugar a la formación de películas de buena calidad y por último para las gotas grandes la vaporización del soluto, la evaporación del solvente, la descomposición y pirolisis se presentan en la superficie lo que ocasiona películas heterogéneas con residuos del precursor y por consiguiente de mala calidad.

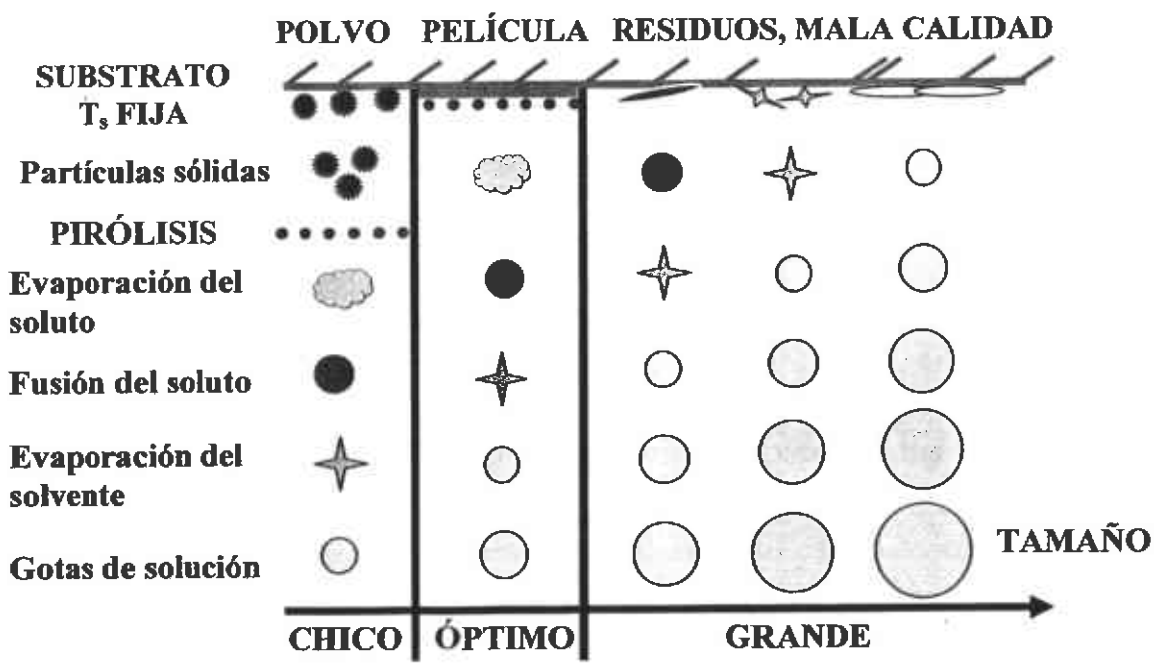


Figura 9. Descomposición de las gotas de diferentes tamaños para una temperatura fija del sustrato.

Las características de las películas depositadas dependen en gran parte del tamaño y la distribución de las gotitas. Para obtener una distribución uniforme en el tamaño de las gotas se han propuesto muchas alternativas (sistema neumático, ultrasónico, electrostático). Un sistema que destaca es el de atomización ultrasónica para producir una limitada distribución del tamaño de las gotas. En un sistema neumático la solución se dispersa usando aire comprimido para formar una niebla, y con un auxiliar de obstrucción conveniente las gotas grandes regresan para ser recicladas.

JUSTIFICACIÓN.

El óxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor que actúa como un fotocatalizador el cual tiene un fuerte poder oxidante cuando es activado por luz ultravioleta. Se ha utilizado en el tratamiento vía fotocatálisis de gases contaminantes, posibilitando la descontaminación, la purificación y la desodorización de atmósferas.
La elaboración de películas delgadas, ha sido una buena alternativa para emplear este material, ya que como se ha mencionado anteriormente el utilizar polvos de TiO_2 tiene la gran desventaja de que al final del tratamiento de descontaminación de agua u otros medio líquido no se puede ser recuperado fácilmente.
Debido a las propiedades del óxido de titanio y a la favorable aplicación de películas delgadas, se ha decidido continuar con la elaboración de estas películas por la técnica de aspersión pirolítica (spray pyrolysis) al interior de tubos pyrex de diferentes diámetros.

Esta técnica es novedosa ya que no se tiene ningún otro antecedente de la preparación de películas delgadas dentro de tubos por la técnica de aspersión pirolítica. Existen trabajos en donde se menciona la posibilidad de usar la técnica en el depósito al interior de tubos, pero no se presentan resultados concretos (Blandenet y cols. 1981).

Se busca depositar dentro de tubos, por las ventajas que presenta para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos de purificación ambiental. Además de tener en perspectiva otras aplicaciones de materiales al interior de tubos, tales como colectores solares con películas transparentes selectivas y celdas de combustible de óxido sólido.

OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es la preparación y caracterización de películas delgadas de óxido de titanio dentro de tubos de 48mm de diámetro exterior y 120cm de longitud, Determinar el efecto de la temperatura y del tiempo de depósito en el espesor y la morfología de las películas, así como probar su actividad fotocatalítica en la degradación de propano empleando iluminación fluorescente.

DETALLES EXPERIMENTALES

PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN TUBOS BOROSILICATO DE 48mm POR ASPERSIÓN PIROLÍTICA

En la figura 10 se muestra el esquema general del sistema, tenemos un regulador de presión y un control del flujo másico del aire o gas que entra al pulverizador; el cual contiene la solución con la sal precursora, pequeñas gotitas se forman y son acarreadas con el flujo de aire al interior del tubo el cual esta dentro de un horno que monitorea la temperatura en tres zonas. Dentro de este tubo se inserta otro de menor diámetro para generar turbulencia y forzar al flujo del pulverizado a alcanzar la superficie a recubrir. Todo el proceso se lleva dentro de una campana extractora de gases.

Transcurrido el tiempo de depósito, se deja correr aire por 5 minutos para sacar los gases excedentes del proceso, luego se desconecta el pulverizador y se recupera la solución restante para calcular el consumo de solución por minuto. Posteriormente el tubo se somete a tratamiento térmico para eliminar residuos de carbón (procedentes de la solución precursora) y finalmente se da la nomenclatura correspondiente para después caracterizarlo.

Condiciones de Preparación

El flujo del aire fue constante para todas las muestras a 14 L/ min.

El depósito de las películas fue de forma intermitente 60 s/300 s (por cada minuto de aspersión hay cinco de espera, dejando un flujo de aire para expulsión de gases de reacción).

La concentración de la solución de acetilacetonato de titanio fue 0.1M en etanol, siendo suministrada en forma continua al pulverizador mediante una bomba peristáltica y manteniéndola a una temperatura de aprox. 50° C.

El tiempo de acondicionamiento fue de 30 minutos a la temperatura seleccionada.

Los tiempos netos de pulverización fueron de 10 y 20 minutos.

La temperatura de depósito seleccionada se fija en la zona contraria a la entrada del pulverizado. La Tabla 1 presenta las temperaturas monitoreadas para las películas depositas en 10 minutos y la Tabla 2 las temperaturas para las películas que fueron duplicadas (10 min.) y aquellas que se depositaron al doble de tiempo (20 min.)

La temperatura del tratamiento térmico fue de 450ºC durante 2 horas bajo un flujo de aire de 4 L/min.

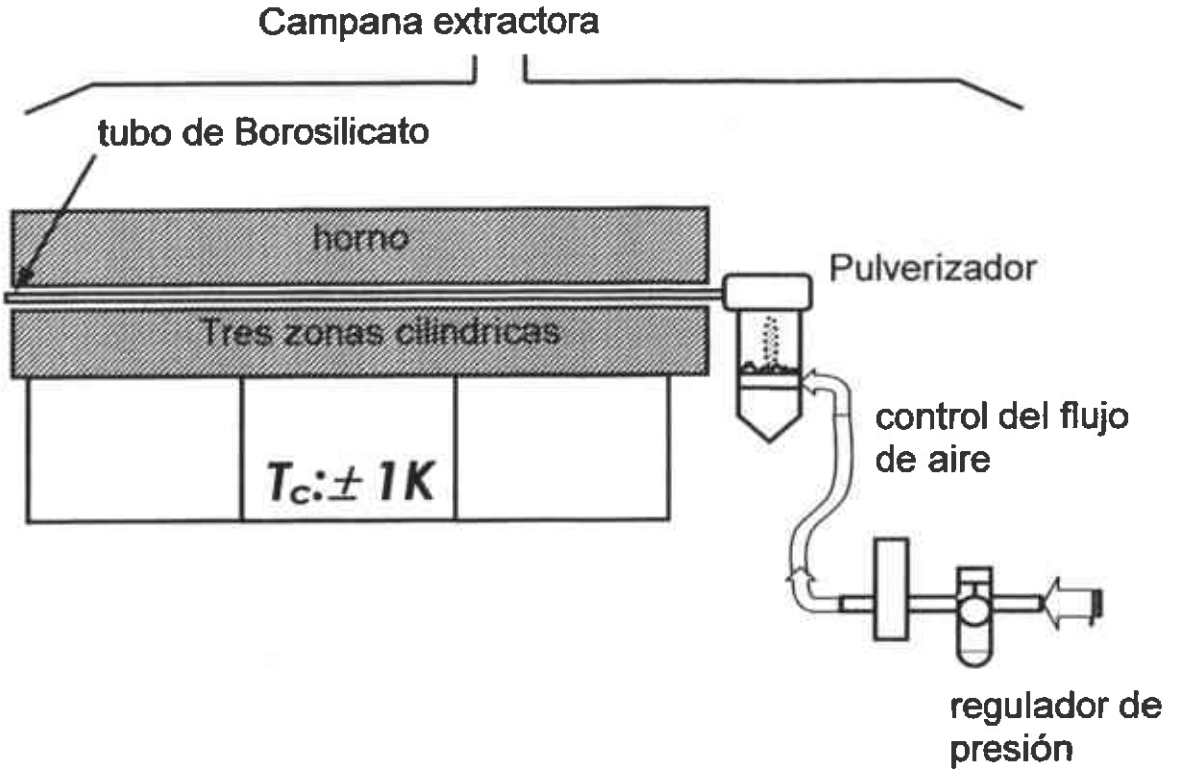


Figura 10. Esquema General del Sistema Aspersión Pirolítica con horno cilíndrico

Tabla 1. Temperaturas registradas para el depósito de películas por 10 min.

Muestra	Temp. Salida (°C)	Temp. Centro (°C)	Temp. Entrada (°C)
10506	275	209	190
10505	300	227	213
10504	325	225	205
10502	350	252	223
10507	375	294	250
10508	400	333	291
10509	425	342	294
10510	450	338	340

Algunas muestras se prepararon de nuevo para verificar la reproducibilidad de la técnica de deposito, (muestra 10513 preparada a 350°C y 10515 a 300°C) y además se elaboraron otras dos películas empleando el doble del tiempo (20 min), con el fin de establecer la dependencia del espesor con tiempo de deposito (10512 preparada a 350°C y 10514 a 300°C).

Tabla 2. Temperaturas para películas duplicadas y de doble tiempo.

Muestra	Tiempo (min)	Temp. Salida (°C)	Temp. Centro (°C)	Temp Entrada (°C)
10512	20	350	278	246
10513	10	350	276	242
10514	20	300	227	213
10515	10	300	240	213

MEDICIÓN DEL ESPESOR

Para caracterizar la distribución de espesor axial y azimutal de las películas de dióxido de titanio al interior de los tubos; primero se marca la entrada, salida y la parte superior del tubo para hacer los cortes; fue necesario obtener cinco secciones a lo largo del tubo, estas se segmentan en 8 partes (tomando como 0 la marca superior y en sentido

de las manecillas de reloj se hacen cortes cada 25º), como se muestra en la figura 11.

Para medir el espesor en cada una de las películas, se utilizo el programa y equipo Filmetrics, el cual mide la reflectancia de las muestras en el intervalo ultravioleta – visible (200 – 800 nm). El instrumento utiliza fibra óptica para medir la reflexión espectral de la muestra. La señal reflejada de la superficie y de cualquier interface se interferirá. Esta señal variará dependiendo del grueso de la película. El software del sistema genera un modelo de la reflexión basada en características ópticas y compara el modelo con los datos medidos. La técnica mide la luz que se refleja de un material sobre un amplio espectro. Si las características ópticas del índice de refracción (*n*) y del coeficiente de extinción (*k*) se conocen (medidas), los datos de la reflexión se pueden ajustar a los modelos que estimarán los parámetros del espesor.

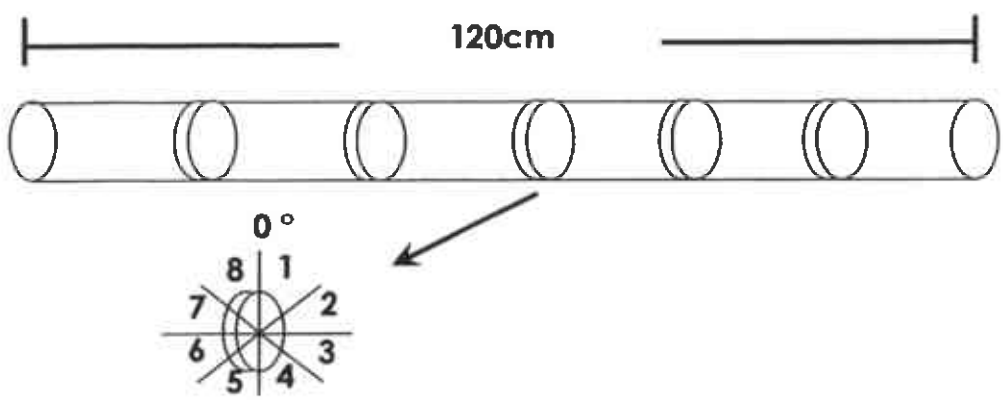


Figura 11. Distribución de los cortes de forma axial y azimutal.

Las condiciones de preparación (temperatura de salida) que generaron películas con menor grado de dispersión en la distribución del espesor,

fueron elegidas tanto para probar la reproducibilidad de la técnica, así como para determinar la dependencia del espesor en función del tiempo de depósito: 300 y 350ºC

CALCULO DE LA ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA.

A las películas obtenidas a 300 y 350ºC y con los datos de sus constantes ópticas *n* y *k* obtenidas con el Filmetrics, se realizaron los cálculos necesarios para obtener el valor del coeficiente de absorción α,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

el valor experimental de la energía de la banda prohibida se determinó graficando $\alpha^{\frac{1}{2}}$ *vs* $h\nu$ utilizando las ecuación correspondiente a la transición indirecta.

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{B}, (E_g - E_p < h\nu \leq E_g + E_p);$$

$$\alpha = 0 (h\nu \leq E_g - E_p)$$

MUESTRAS PARA MEB

El análisis morfológico superficial de las películas fue realizado en un microscopio electrónico de barrido (JSM-5800LV JEOL).

Las películas que se eligieron para el análisis por microscopia de barrido fueron las obtenidas a 300 y 350ºC, empleándose las mismas muestras utilizadas para la medición del espesor. Estas se pegan con cinta de cobre en el portamuestras y se procede a analizarla.

MUESTRAS PARA MET

Para determinar la cristalinidad de las películas se utilizó un microscopio electrónico de transmisión CM200 Philips, para lo cual se requieren muestras de un espesor menor de 300nm.

El proceso a seguir para obtener película libre de sustrato, se inicia con el rayado del recubrimiento de una muestra representativa en forma cuadriculada con una punta de diamante, enseguida se sumerge de 1 a 3 segundos en una solución de ácido fluorhídrico al 5-10%, posteriormente, se introduce cuidadosamente en un pequeño recipiente conteniendo agua destilada donde por tensión superficial la película se desprende del sustrato. Por ultimo, se capturan pequeñas porciones de película en una rejilla, se secan en una parrilla y se procede al análisis por microscopia electrónica de transmisión.

PRUEBAS FOTOCATALITICAS

La evaluación de los recubrimientos al interior de tubos pyrex se llevó a cabo en un sistema tipo batch mediante conversión de propano a dióxido de carbono (CO_2). La reacción fue monitoreada por medio de cromatografía de gases. La figura 12 representa en forma esquemática el sistema utilizado para realizar las mediciones de actividad fotocatalítica. Este sistema consta de una fuente de iluminación artificial e interna; dispositivos (bridas y anillos de neopreno tipo O) de sellado y soporte del fotorreactor, donde se encuentra el puerto de suministro y toma de muestra; tubo a evaluar el cual actúa como fotorreactor; cubierta aislante de luz externa.

Los pasos que se realizaron para las pruebas de fotocatálisis son:

- Armado del sistema de reacción
- Verificación de fugas
- Alimentación mediante jeringa del propano muestras de o.1 ml
- Cuantificación y estabilización de las concentraciones iniciales (Propano, Agua y CO_2) en el fotorreactor.
- Encendido de la lámpara e inicio de la reacción
- Seguimiento de la reacción mediante el muestreo manual cada 15 minutos hasta completar 3 horas de reacción

- Cálculo de la conversión de propano a CO_2 con respecto al tiempo de iluminación utilizando factores de respuesta.

Previamente a las pruebas fotocatalíticas se elaboró el método cromatográfico a emplear para el seguimiento de la reacción. Se identificaron los tiempos de elusión de los reactivos y productos utilizándose la columna empacada Porapak Q, detector de conductividad térmica (TCD) y Helio como gas de referencia y portador.

Se midió la intensidad de las lámparas utilizadas en los experimentos y se registró sistemáticamente la temperatura inicial y final a la cual se encontraba el sistema, permaneciendo constante a lo largo de todas las pruebas (25.3-27.2°C).

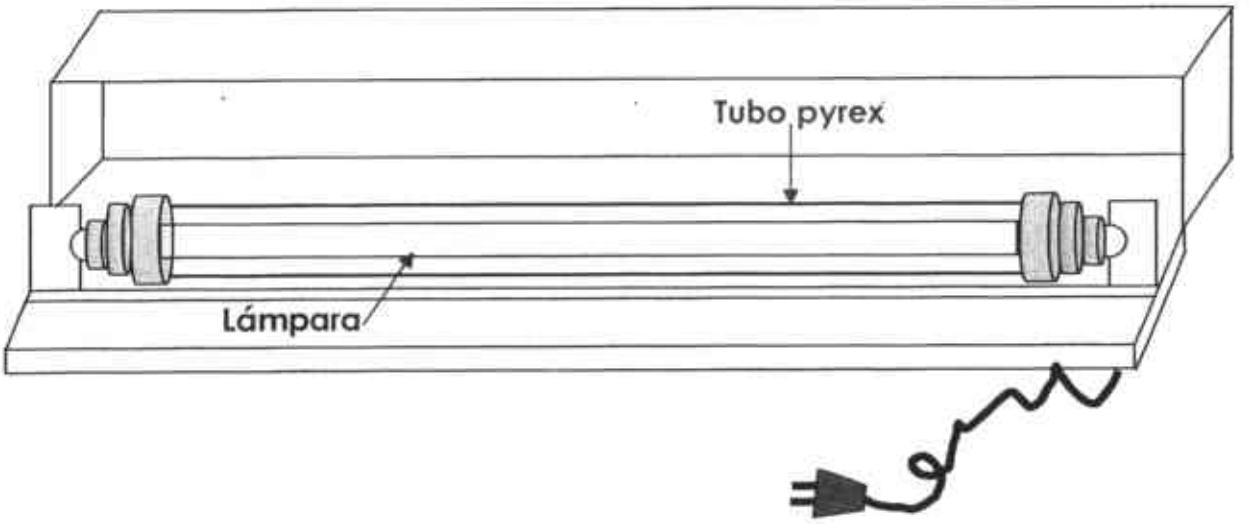


Figura 12. Esquema General del Sistema fotocatalítico para tubos pyrex de 48mm.

Cálculo de la Fotoconversión

$$\%X = \frac{\text{átomos gramo de carbón transformados}}{\text{átomos gramo de carbón iniciales}} x100$$

RESULTADOS ALCANZADOS

MEDICION DEL ESPESOR.

La Tabla 3 presenta los espesores promedio por sección azimutal de cada recubrimiento. Como se observa en la misma, en la sección 2, la mayoría de las películas registra el máximo crecimiento en el espesor. Además, analizando y comparando los valores de dichos espesores se aprecia que las muestras preparadas a 300 y 350ºC (10502 y 10505 respectivamente) presentan la menor dispersión de espesores axialmente.

Tabla 3. Espesor promedio de cada muestra en sus diferentes secciones.

Muestra	Sección 1 (nm)	Sección 2 (nm)	Sección 3 (nm)	Sección 4 (nm)	Sección 5 (nm)
10502	145	192	179	180	192
10504	130	207	199	179	166
10505	111	204	188	190	214
10506	99	121	132	172	143
10507	133	271	201	185	150
10508	134	306	227	129	143
10509	139	252	238	194	195
10510	144	256	133	79	___
10512	358	339	312	282	207
10513	122	123	133	167	220
10514	272	270	216	207	148
10515	123	116	108	117	72

La figura 13 expone el comportamiento del crecimiento del espesor de todas estas películas. Como se puede observar las muestras preparadas al doble de tiempo (10512 y 10514), presentan espesores de aproximadamente del doble comparados con aquellos de las películas de referencia (10513 y 10515).

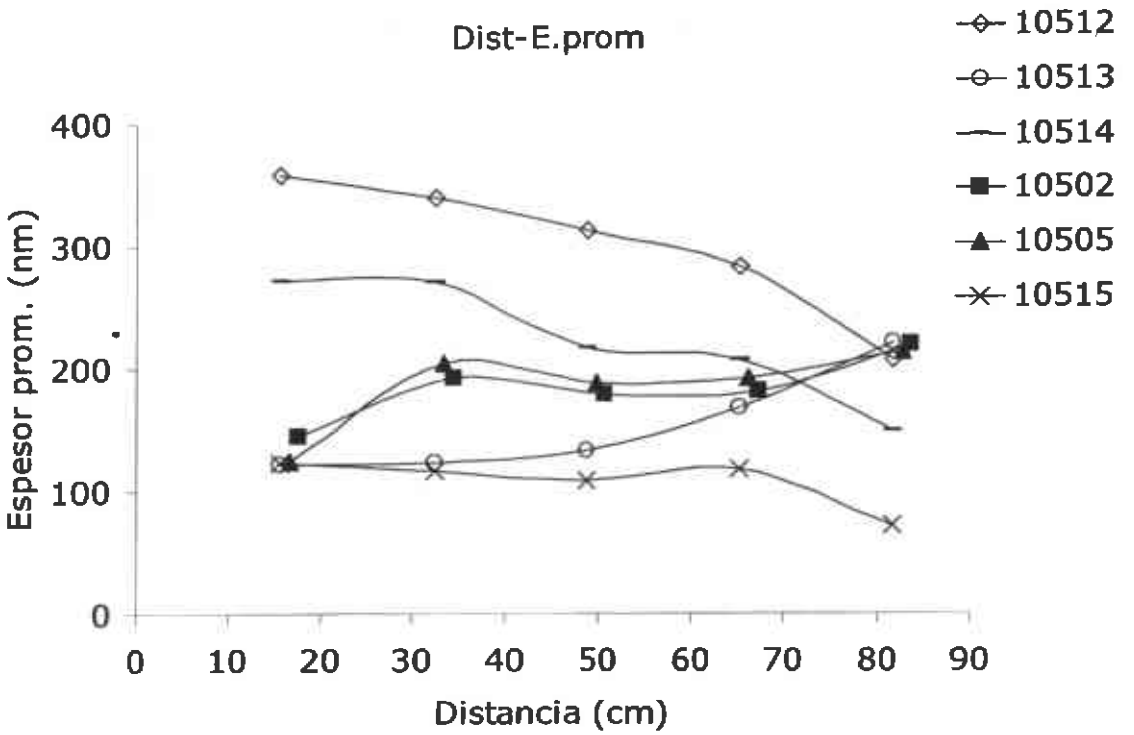


Figura 13. Distribución de los espesores promedio de las muestras de referencia, sus repeticiones y las preparadas con el doble de tiempo.

DETALLES DE LA DISTRIBUCIÓN AXIAL DEL ESPESOR.

Las figuras 14 a 19 muestran la distribución axial del espesor para cada una de las secciones del tubo pyrex en función a la distancia de entrada del pulverizado.

Como se puede observar se presenta una misma tendencia; en los primeros cortes (aproximadamente a 60 cm) la distribución del espesor no varia mucho o presenta menos dispersión en comparación con los cortes hechos a mas de 60 cm en los que la dispersión es muy grande.

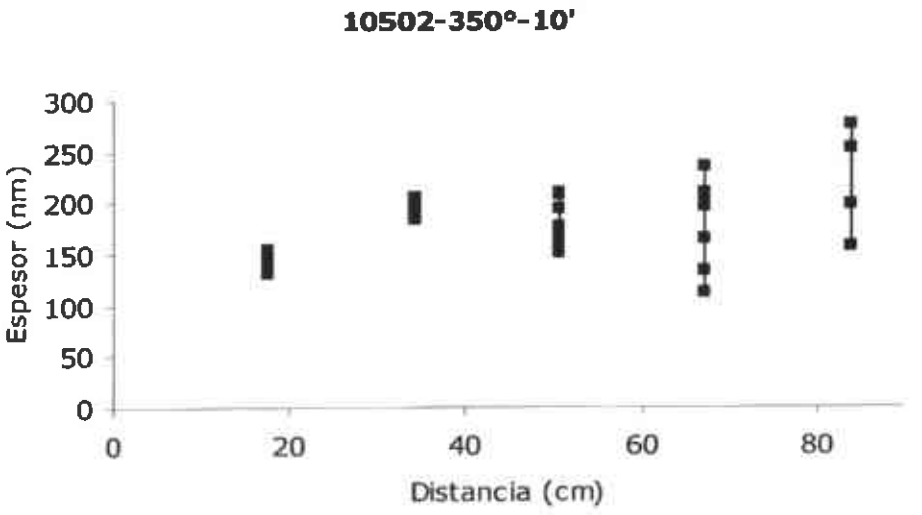


Figura 14. Distribución axial de la muestra 10502 preparada a 350° por 10 minutos intermitentes para cada una de las secciones.

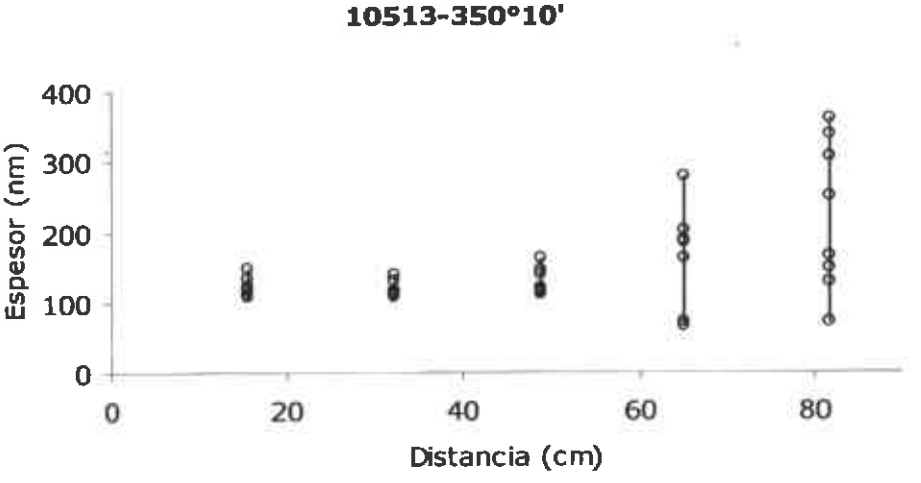


Figura 15. Distribución axial para cada una de las secciones de la muestra 10513 (repetición de la 10502) preparada a 350° por 10 minutos intermitentes.

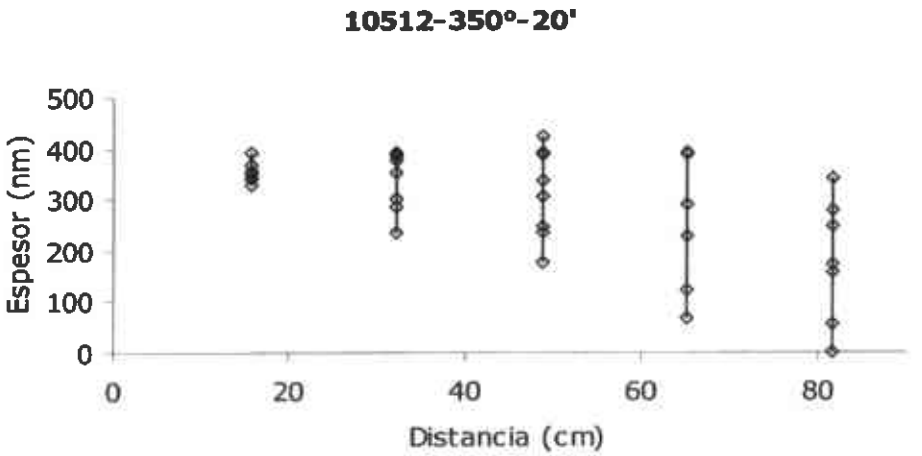


Figura 16. Distribución axial de la muestra 10512 preparada a 350° por 20 minutos intermitentes (doble del tiempo de depósito de la 10502).

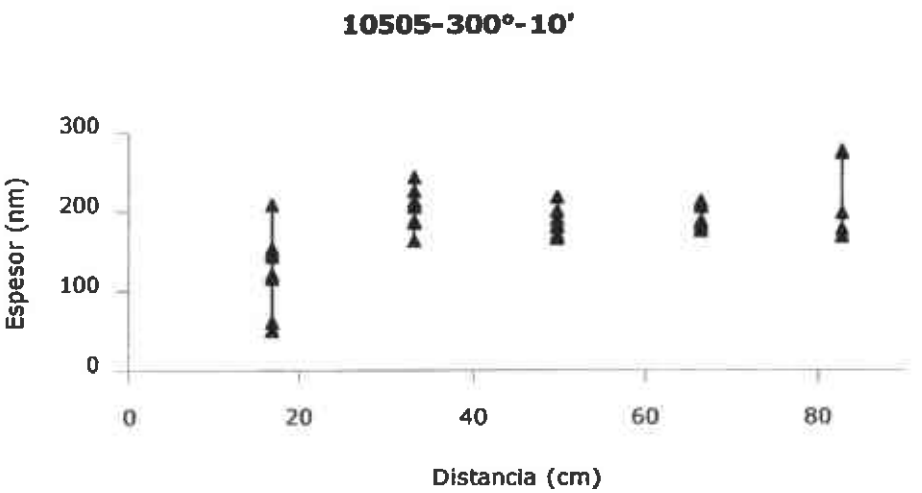


Figura 17. Distribución distribución axial de la muestra 10505 preparada a 300° por 10 minutos intermitentes para cada una de las secciones

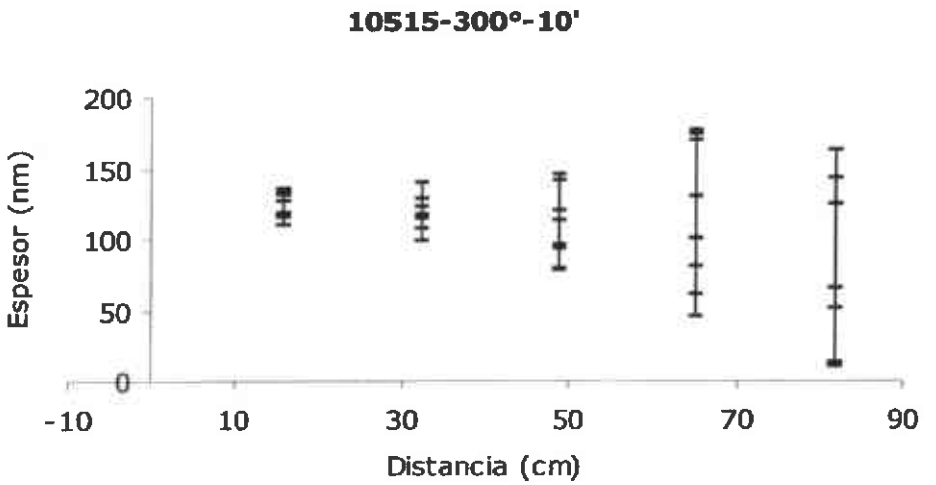


Figura 18. Distribución axial para cada una de las secciones de la muestra 10515 (repetición de la 10505) preparada a 300° por 10 minutos intermitentes.

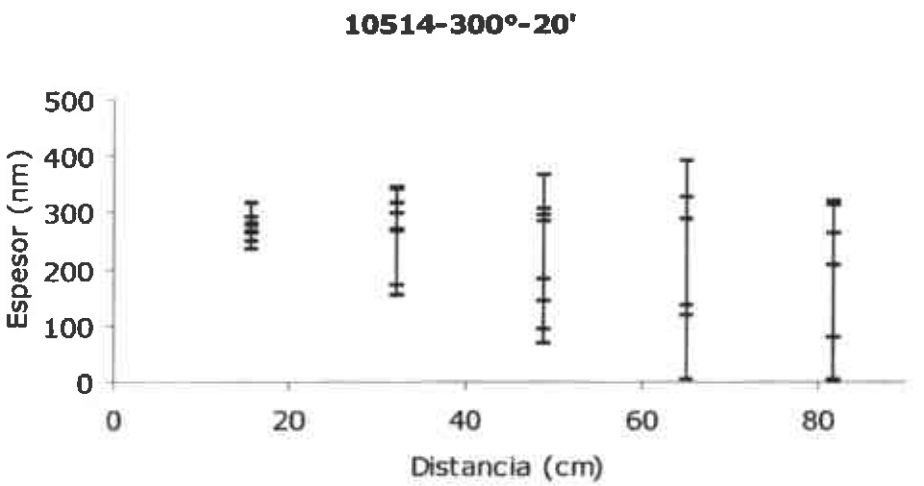


Figura 19. Distribución axial de la muestra 10514 preparada a 300° por 20 minutos intermitentes (doble del tiempo de depósito de la 10505).

DETALLES DE LA DISTRIBUCIÓN AZIMUTAL DEL ESPESOR.

En las figuras 20 y 21 se muestra como se comporta azimutalmente la distribución del espesor de la película 10515 donde se grafica estilo radar el espesor en función de la coordenada azimutal
Estas figuras presentan una forma más comprensible como se encuentra la distribución del espesor al interior de una misma sección del tubo. Donde las primeras secciones (hasta 60 cm) exhiben mayor uniformidad en dicha distribución, mientras que las secciones que se encuentran más allá de la distancia media del tubo, la distribución del espesor se amplia considerablemente.

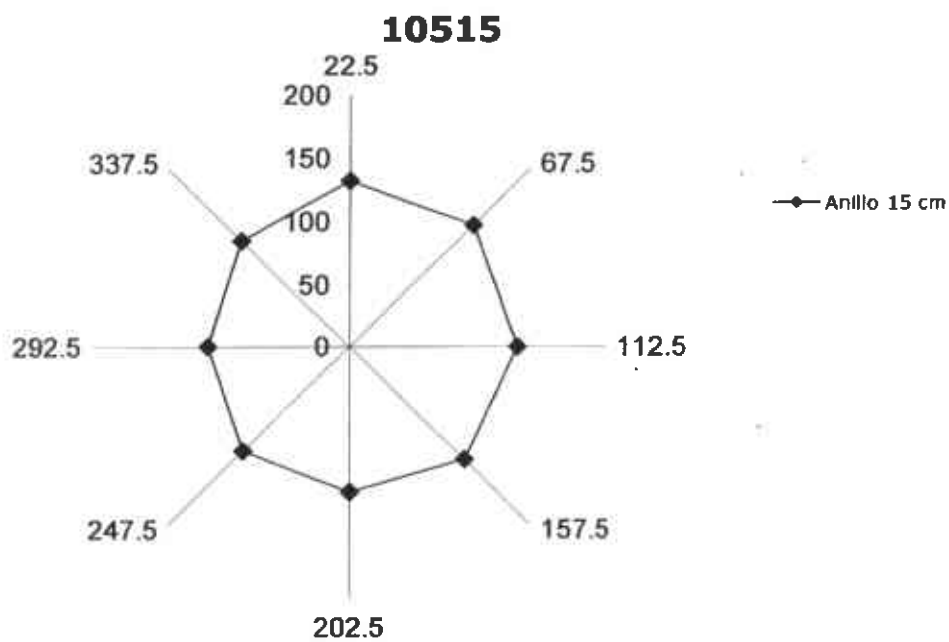


Figura 21. Distribución azimutal del espesor de la película 10515 del primer corte hecho.

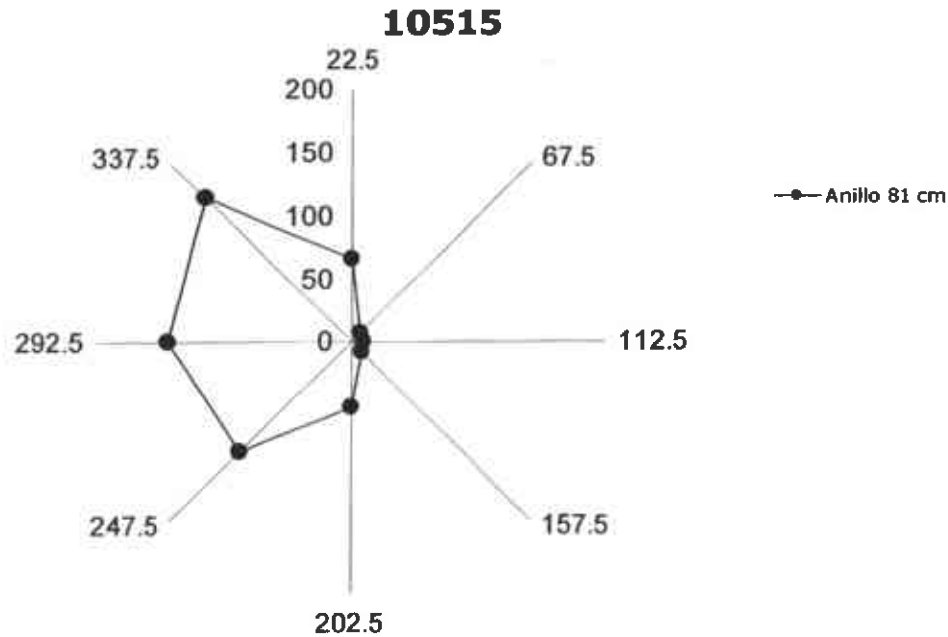


Figura 22. Distribución azimutal del espesor de la película 10515 del ultimo corte hecho.

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Las imágenes por MEB proporcionan información sobre la morfología que presentaron los recubrimientos. Las figuras 23 y 24 las cuales corresponden a las muestras 10502 y 10505 respectivamente presentan superficies lisas y resistentes. Además, con esta técnica también permite medir el espesor de las películas, los valores obtenidos confirman aquellos estimado por la técnica del Filmetrics,

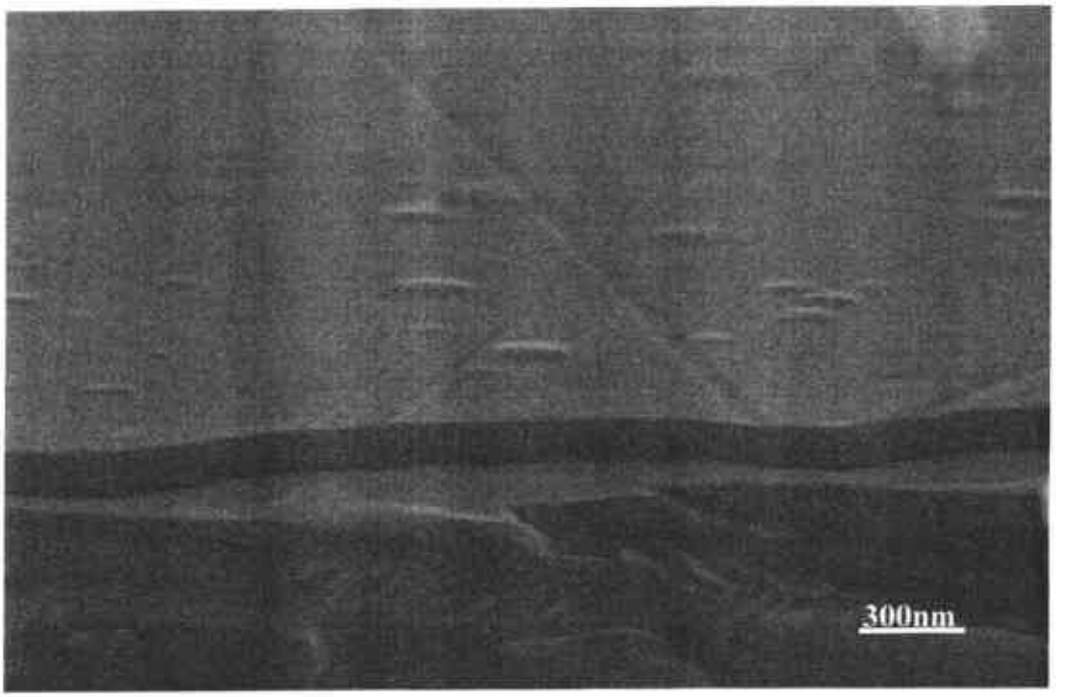


Figura 23. Microfotografía de electrones secundarios de la película 10502 con un espesor de aprox. 150 nm y presenta una superficie lisa

Figura 24. Microfotografía de electrones secundarios de la película 10505 con un espesor de aprox. 250 nm y presenta una superficie lisa

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN.

Con esta técnica de caracterización se observo que las películas presentan estructura policristalinas, a demás con la indexación del patrón de difracción se determinó la fase cristalográfica anatasa.
Las figuras 26 y 27 muestran la estructura policristalina de la muestra 10510 preparada a 450°C en el modo STEM en campo obscuro y de alta resolución respectivamente.

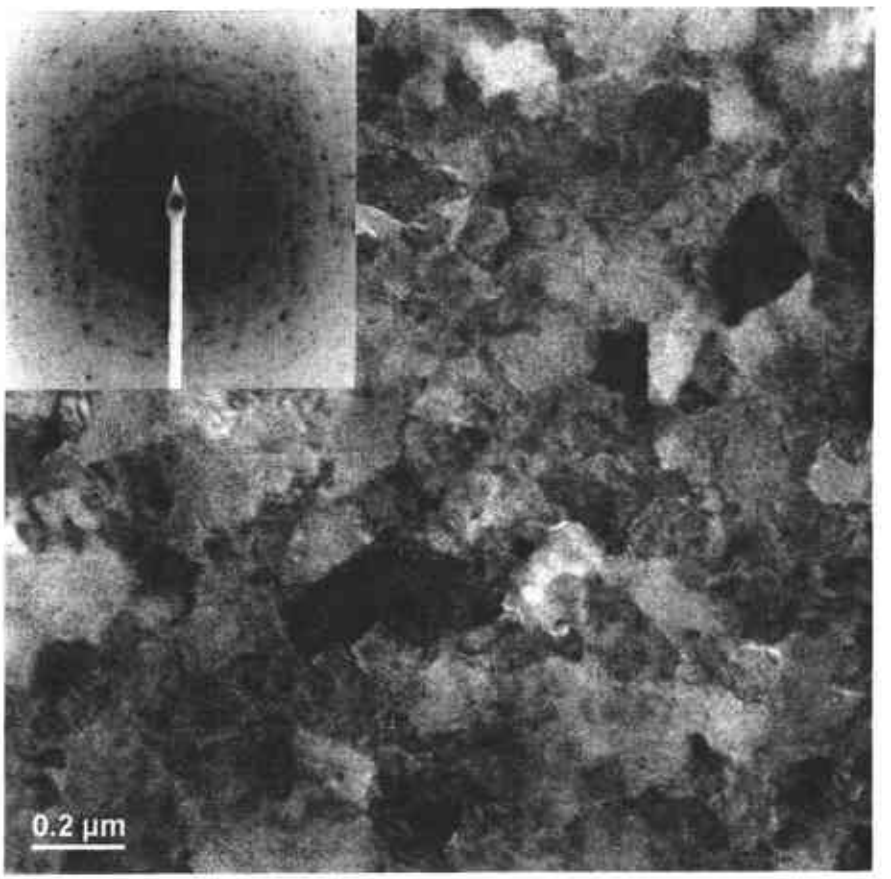


Figura 25. Microfotografía de MET de la muestra 10502. a) se observan los cristales de la película de oxido de titanio.

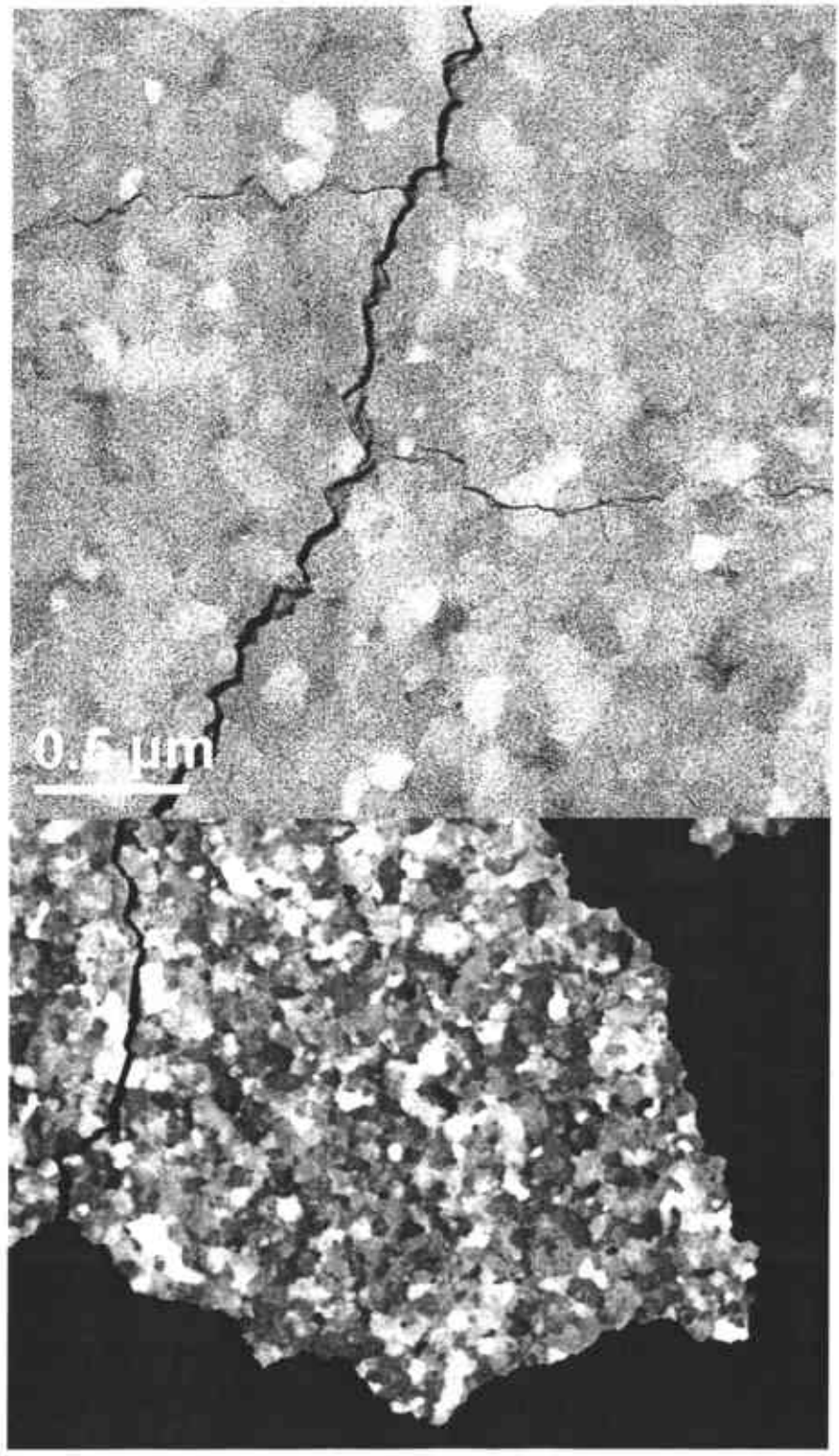


Figura 26. Microfotografía de la muestra 10510 en modo STEM (campo oscuro), se observan los cristales de la película de oxido de titanio.

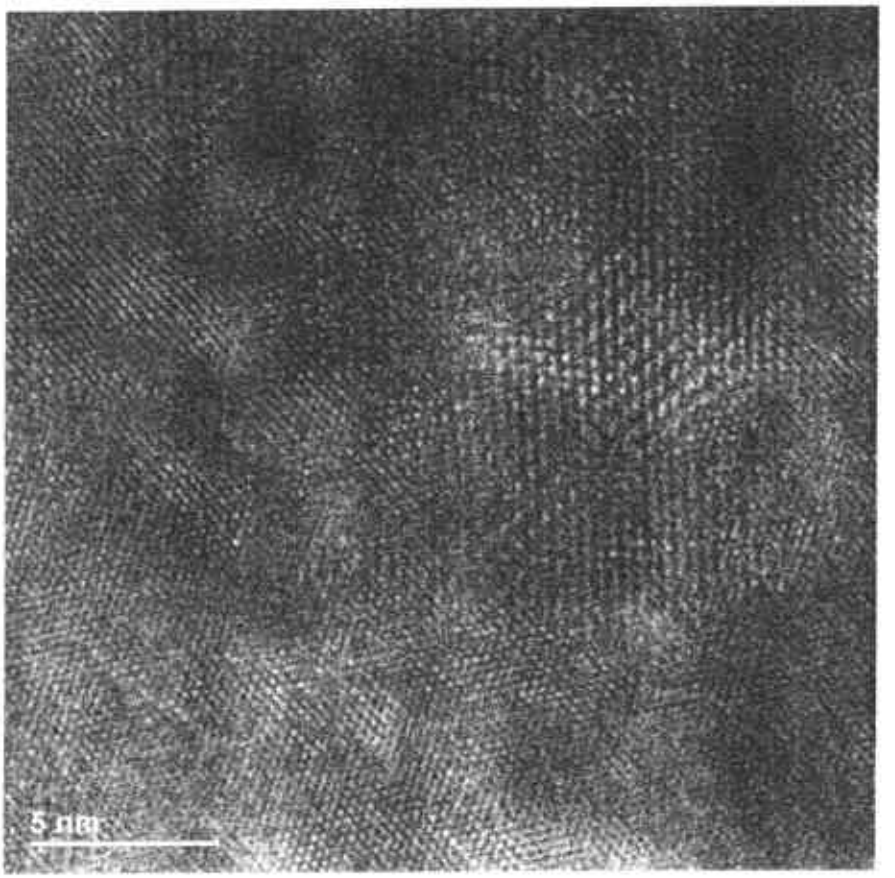


Figura 27. Imagen de alta resolución; se observa la distancia interplanar correspondiente a la familia (XXX) de la fase anatasa.

ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA.

Con los valores de las constante óptica k, se determino por medio de los cálculos con la transición indirecta el valor de la energía de la banda prohibida dando aproximadamente 3.1 eV.

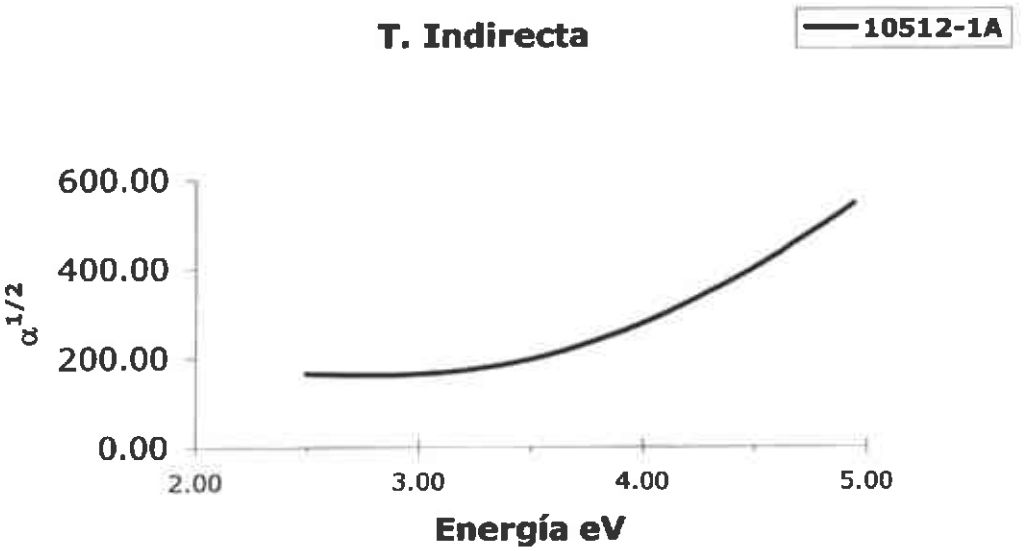


Figura 28. Valor calculado de la banda prohibida de la muestra 10512 de aproximadamente 3.1 eV.

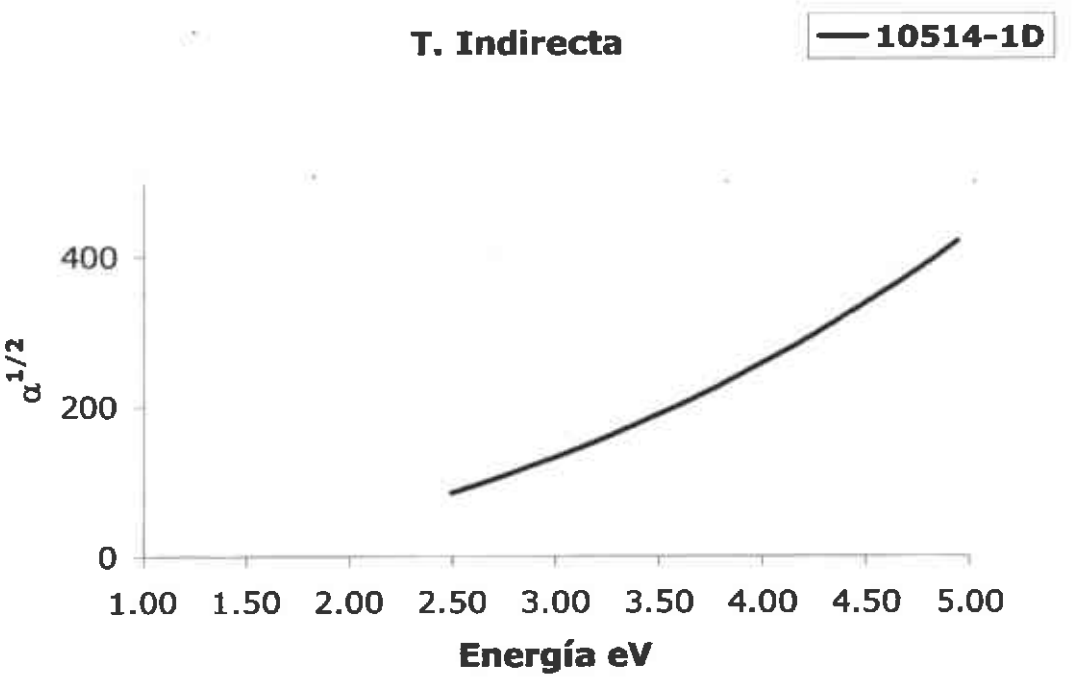


Figura 29. Valor calculado de la banda prohibida de la muestra 10514 de aproximadamente 3.1 eV.

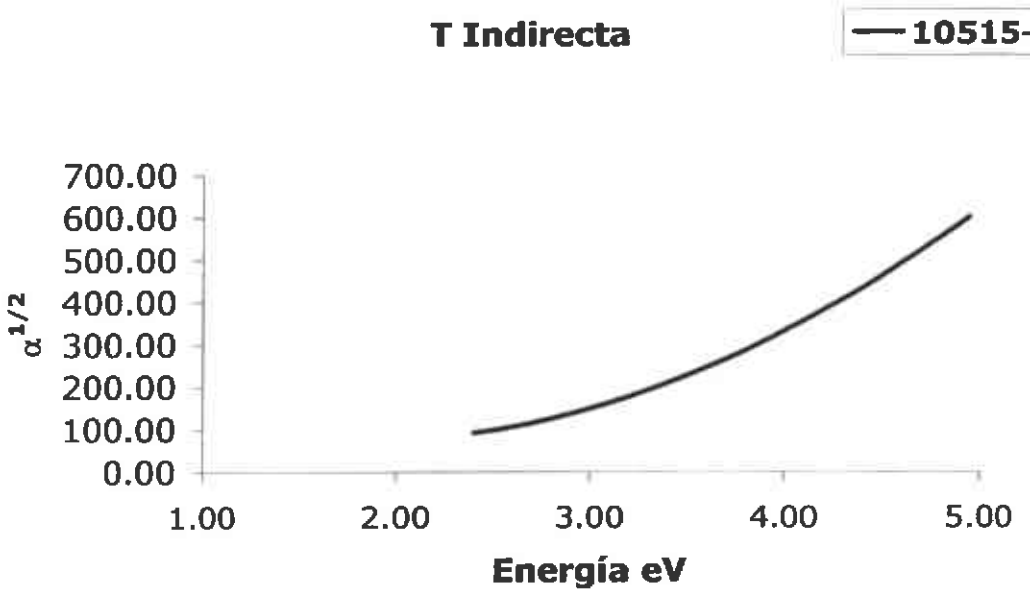


Figura 30 Valor calculado de la banda prohibida de la muestra 10515 de aproximadamente 3.1 eV.

RESULTADOS DE LA ACCIÓN FOTOCATALITICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Una vez realizadas las pruebas fotocataliticas con irradiación con luz ultravioleta (3.46 mW/cm^2), se probó la actividad.
Después se realizaron pruebas con las mismas películas pero bajo irradiación de luz fluorescente (80 μW/cm$^{2)}$, las cuales dieron buenos resultados ya que a las 3 horas de reacción se tiene un 60% de conversión aproximadamente.

Con ambas pruebas notamos la dependencia del espesor con la actividad fotocatalítica y en ambas pruebas el recubrimiento de mejor actividad fue el 10512 preparado a 350° por 20 minutos.

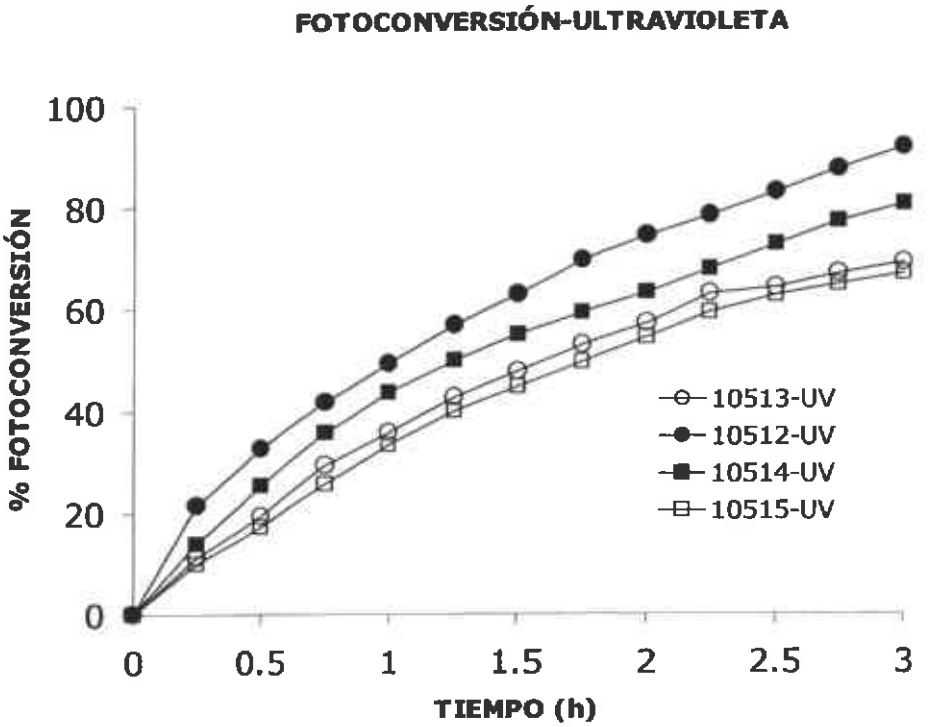


Figura 31. Fotoconversión de 4 películas irradiadas por 3 h con lámpara de luz ultravioleta.

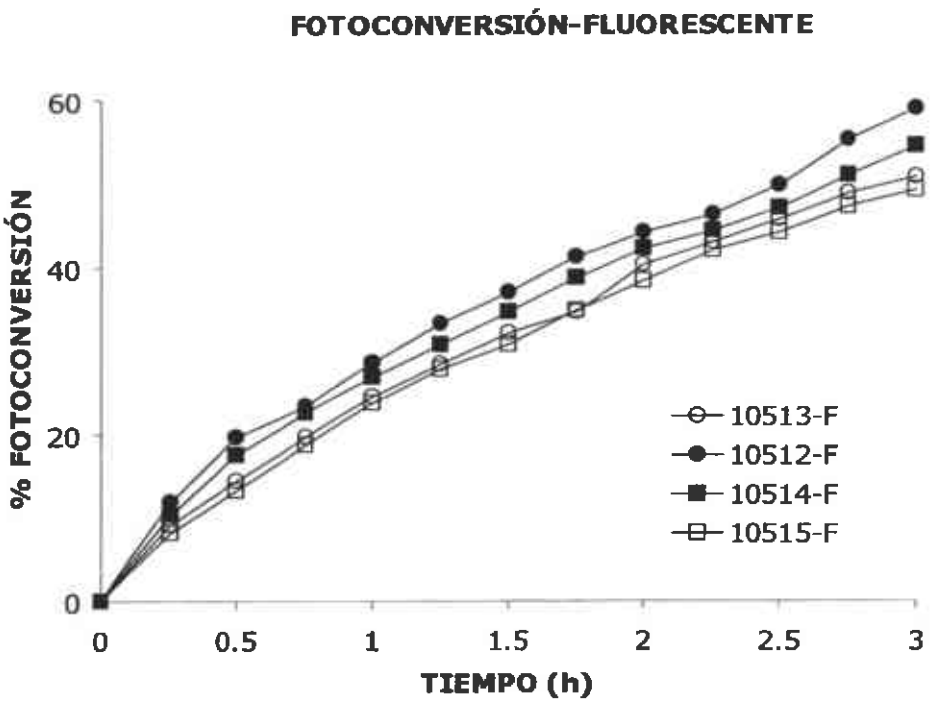


Figura 32. Fotoconversión de 4 películas irradiadas por 3 h con lámpara de luz fluorescente.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron favorablemente recubrimientos al interior de los tubos de vidrio-borosilicato por la técnica de depósito aspersión pirolítica.

Se logro, determinar la temperatura óptima de preparación de los recubrimientos en función a la distribución del espesor y la sección en la cual se obtiene el espesor máximo.

A pesar de que las películas obtenidas no presentaron buena uniformidad, las pruebas realizadas permitieron obtener la distribución del crecimiento de los recubrimientos a lo largo del tubo, información que va a permitir optimizar el sistema para obtener una película de mayor uniformidad longitudinal y azimutalmente.

Se logró establecer el efecto del tiempo de depósito como una variable directa del espesor, películas depositadas en el doble de tiempo, generaron espesores aproximadamente del doble.

El valor de la energía de la banda prohibida 3.1eV coincide con la reportada para la fase anatasa y confirma la presencia de esta.

Se obtuvieron recubrimientos de TiO_2 policristalinos en la fase deseada (anatasa) y con características útiles para reacciones de fotocatálisis con luz fluorescente.

Los recubrimientos de TiO_2 presentaron actividad fotocatalítica hacia la degradación de propano, activados tanto con luz ultravioleta como por luz fluorescente.

Se encontró una relación directa entre la conversión de propano y el espesor promedio de las películas.

Las películas 10512 y 10513 mostraron ser más activas que el P25 empleado como referencia.

TRABAJO A FUTURO

1. Con las propuestas de mejora, optimizar el sistema de aspersión para obtener recubrimientos uniformes.

- Una boquilla de diseño especial
- Desplazamiento de la boquilla en forma axial
- Que el tubo gire sobre su propio eje
- Los tiempos y velocidades de los movimientos.

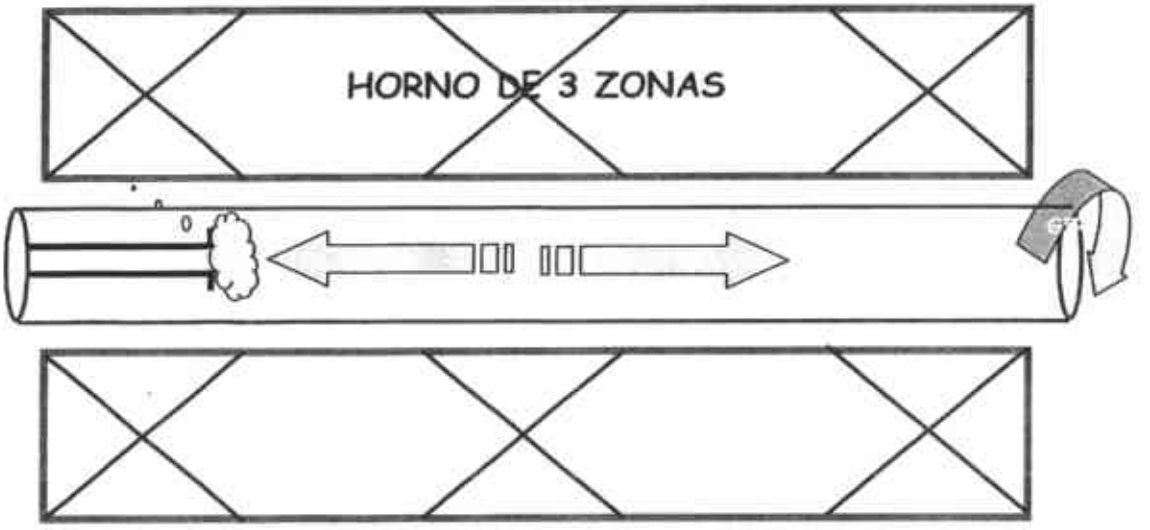


Figura 33. Esquema general que muestra las propuestas de mejora para el sistema de aspersión.

2. Seguir trabajando en la determinación del espesor óptimo.

3. Probar la acción Fotocatalítica en medios acuosos.

4. Disminuir el diámetro del tubo interno.

BIBLIOGRAFIA

- Amezaga P., Silveyra R., Córdoba L., Nevarez V., Miki M., Orrantia E., Solís F. (2003). TEM evidence of ultrastructural alteration on Pseudomonas aeruginosa by photocatalytic TiO_2 thin films. Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology 70(1), 45-50.
- Atashbar M.Z., Sun H.T., Gong B., Wlodarki, R. Lamb.(1998). XPS Study of Nb-doped Oxygen sensinh TiO_2 thin films prepared by sol-gel method. Thin Solid Films 326, 248-244.
- B. R. Weinberger and R. B. Garber. TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYSTS PRODUCED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING. Appl. Phys. Lett. 66(18), 1995.
- Bessergenev V., Khmelinskii I., Pereira R., Krisuk V., Turgambaeva A., Igumenov I. (2002). Preparation of TiO_2 film by CVD method and its electrical, structural and optical properties. Vacuum 64(2002)275-279.
- C. Natarajan, N. Fukunaga, G. Nogami. TITANIUM DIOXIDE THIN FILM DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION. Thin Solid Films 322(1998)6-8
- C.H.Chen, E.M Kelder. J. Schoonman. (1999). ELECTROSTATIC SOL-SPRAY DEPOSITION (ESSD) AND CHACARTERISATION OF NANOSTRUCTURED TiO_2 THIN FILMS. Thin Solid Films 342(1999)35-41
- Fujishima A., Honda K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature. 238,37-38
- Gauthier V., Bourgeios S., Sibillot T., Maglione M., Sacilotti M. (1999), Thing Solid Films 340-175.

- Gauthier V., Bourgeios S., Sibillot T., Maglione M., Sacilotti M. (1999), Thing Solid Films 340-175.

- Guimaraes J.R. (2001)
- Hirofumi Takikawa, Takaaki Matsui, Tateki Sakakibara, Avi Bendavid, Philip J. Martin. PROPERTIES OF TITANIUM OXIDE FILM PREPARED BY REACTIVE CATHODIC VACUUM ARC DEPOSITION. (1999) Thin Solid Films 348(1999)145-151.
- http://usuarios.lycos.es/ambiental/atmosfer.html
- http://www.ecoportal.net/temas/contaminacion.htm
- http://www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/10CAtm1/100ConAt.htm
- http://www.serina.es/escaparate/verproducto.cgi?idproducto=3858&refcompra=NULO
- http://www.ur.mx/cursos/diya/quimica/jescobed/diya/acad/carreras/iq/contatm2.htm#unit5
- Jean-Marie Herrmann. HETEROGENEOUS PHOTOCATALIYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS TO THE REMOVAL OF VARIOUS TYPES OF AQUEOUS POLLUTANTS. Catalysis Today 53(1999) 115-129
- Kikuchi Y., K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto. (1997). Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect . J. Photochem. Photobiol. A: Chemestry 106, 51-56.
- M. T. Tichell, A. Pascual, J. Bakali, V.kozukharov, E. Cordoncillo, P. Escribano y J. Carda. DEASARROLLO DE VIDRIADOS CERAMICOS CON PROPIEDADES OPTICAS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN, APLICADOS COMO ESMALTES PARA AZULEJOS CERAMICOS CON PROPIEDADES SANITARIAS BACTERICIDAS. España. (1998). QUALICER
- Marci G., Augugliaro V., Lopez M. M. J., Martin C., Palmisano L., Rives V., Schiavello M., Tilley R and Venezia A. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline

ZnO/TiO_2 systems. 2. Surface and bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regime. J. Phys. Chem. B (2001), 105, 1033-1040.

- Miki M., Collins V., Amezaga P., Aguilar A. (2002), Thin films of photocatalytic TiO_2 and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis. Thin Solid Films 419(1-2), 60-64.
- Miki Y. M. And Andrade E. Growth and Structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolisis technique. Thin Solid Films 224(1993)87-96
- Paraguay F., Estrada W., Acosta D.R. Andrade E.., Miki Y.M. Growth, Structure and Optical characterizacion of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. Thin Solid Films 350(1999) 192-202
- Patil, P.S.; Chigare, P. S. ; Sadale, S.B.; Seth, T.; Amalnerkar, D.P.; Kawar, R.K (2003) Thickness-dependent properties of spayed iridium oxide thin films. Materials Chemistry and Physiscs (2003), 80(3), 6667-675.
- Pin-Ching, Smolinski Sharon, Blake Daniel, Huang Zheng, Wolfrum J., Edward and Jacoby A. William. (1999). Bactericidal Activity of photocatalytic TiO_2 Reactions: toward and Understanding of its Killing Mechanism. Appl. And Environ. Microb.65:4094-4098.
- Shenglei Ch.; Osamu S.; Kazuo S.; Nobuyasu M.(1998)particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis. Journal of Aerosol Science.
- Stromme M., Gutarra A., Niklasson G.A., Granqvist J. Appl. Phys. 79(7). (1996)3749.
- T. Saito, T. Iwase, J. Oiré and T. Morioka. (1992). MODE OF PHOTOCATALYTIC BACTERICIDAL ACTION OF POWDERED SEMICONDUCTOR TiO_2 ON MUTANS STREPTOCOCI. J. Photochem. Photobiol. B: Biot., 14(1992)369-379.

- Takeda S., Suzuki S., Odaka H., Hosono H. (2001) Photocatalytic TiO_2 thin fil deposited onto glass by DC magnetron sputtering. Thin Solid Film 392 (2001) 338-344
- Takikawa H., Matsui T., Sakakibara T., Bendavid A., Martin P. (1999) Properties of titanium oxide film prepared by rective cathodic vacuum arc deposition. Thin Solid Film 348 (1999) 145-151.
- USA patent 6,074,981 Tada, et al
- Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang, V. Nguyen Van, D Souche, J. Rivory. (1997). CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND THE OPTICAL PROPIERTIES OF TiO_2 THIN FILMS PREPARED ON DIFFERENT SUBSTRATES. Thin Solid Films 307(1997) 38-48
- Yongfa Zhu, Li Zhang, Wenqing Yao, Lili Cao. (2000). THE CHEMICAL STATES AND PROPIERTIES OF DOPED TiO_2 FILM PHOTOCATALYST PREPARED USING THE SOL-GEL METHOD WHIT $TiCl_4$ AS A PRECURSOR. Applied Surface Science 158(2000) 32-37.

FILMETRICS.

Teoria deOperación.

Las medidas del F20 caracteristicas de peliculas delgadas estan dadas por el reflejo o la trasmisión de luz atraves de la muestra, y después el analiza esta luz sobre un rango de longitudes de onda. La luz reflejada de la interface de una película delgada con el sustrato pueden estar en fase, así que las reflexiones se suman, o fuera de fase y las reflexiones se restan. Si las reflexiones estan o no en fase depende de la longitud de onda de la luz, así como el espesor y las caracteristicas de las películas (reflexiones que estan en fase cuando $\lambda = (2 * n * d)/i$, donde λ es la longitud de onda, n es el indice de refracción, d es el espesor de la películas e i es una integral.)

El resultado es una intensidad caracteristica de las oscilaciones en el espectro de reflectancia como muestra la figura. En general, entre mas gruesa es la película, mas oscilaciones hay en determinado rango de longitud de onda.

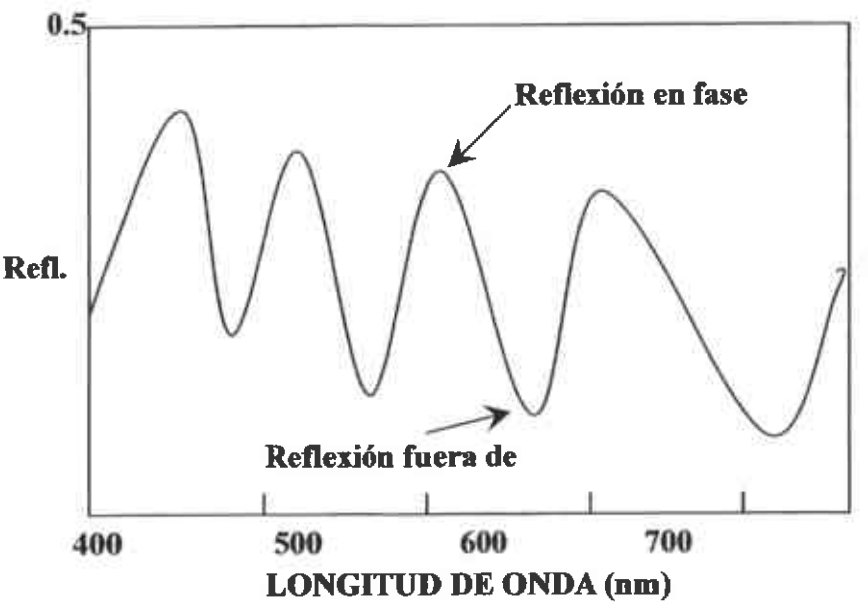


Figura. Ejemplo de un espectro de reflectancia con oscilaciones.

La amplitud de las oscilaciones esta determinada por el índice de refracción y el coeficiente de extinción de la película y del sustrato. Por lo tanto, analizando el periodo y la amplitud de estas oscilaciones, el F20 puede determinar el espesor y la propiedades ópticas (n y k) de películas delgadas múltiples.

Detalles de la Medición del Espesor.

Medidas ópticas del espesor de películas delgadas requiere de la finalización acertada de dos tareas: la adquisición y después el análisis de un espectro exacto de reflectancia. Para determinar el espesor de la película, FILMeasure calcula un espectro de reflectancia que iguala lo mas cercano posible al espectro medido. FILMeasure comienza con una conjetura inicial para lo que debe parecer el espectro de la reflexión teóricamente, de acuerdo con los datos de entrada de la estructura de la película. Después FILMeasure varia los parámetros hasta que el espectro de reflectancia calculado se iguala a los datos de medidos. Matemáticamente este procedimiento es complicado por el hecho que como el espesor de las películas en la calculación es variado este puede tener muchas igualaciones cercanas. Por lo tanto, una aproximación que simplifica la solución para encontrar mejores aproximaciones sucesivas no trabajara a menos que la conjetura con la que comienza este dentro de los 1000 A° del espesor real.

Detalles de la medición de las constantes ópticas n y k.

La medida de las contantes opticas (indice de refracción y coeficiente de extinción, tambien llamadas n y k) requieren de una deteminación simultanea del espesor de la película. La excepción para estas mediciones es un sustrato puro. Las aproximaciones usadas por FILMeasure para determinar el espesor de la película y las constantes opticas es la misma que uso para las medidas del espesor solo, excepto que ahora n y k son tambien variadas para optimizar la igualación entre los espectros calculado y medido de reflectancia.

Entonces n y k varían como función de la longitud de onda, es necesario resolver para todas las longitudes de onda. Par un completo conocimiento del material esto no es posible de hacer usando solo un espectro de reflexión entonces en cada longitud de onda solo un parámetro se conoce (reflectancia) y hay dos desconocidos (n y k). sin embargo, n y k no son independientes, pero son relacionadas con otra via conocida como la relación Kramers-Kroning. Si n es conocida a todas las longitudes de onda, k podría ser calculada solamente de n. Pero si solo es posible medir n en un rango finito de longitudes de onda, k no puede ser calculada directamente de n.

Por lo tanto, la medición de n y k ha sido reducida a escoger un apropiado modelo para n y k como una función de la longitud de onda y después ajustando los parámetros en el modelo para obtener un buen ajuste para los datos medidos. FILMeasure usa diferentes modelos dependiendo del tipo de material con el que se empieza la medición.

Cromatografía

La cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la *adsorción* y la *absorción*.

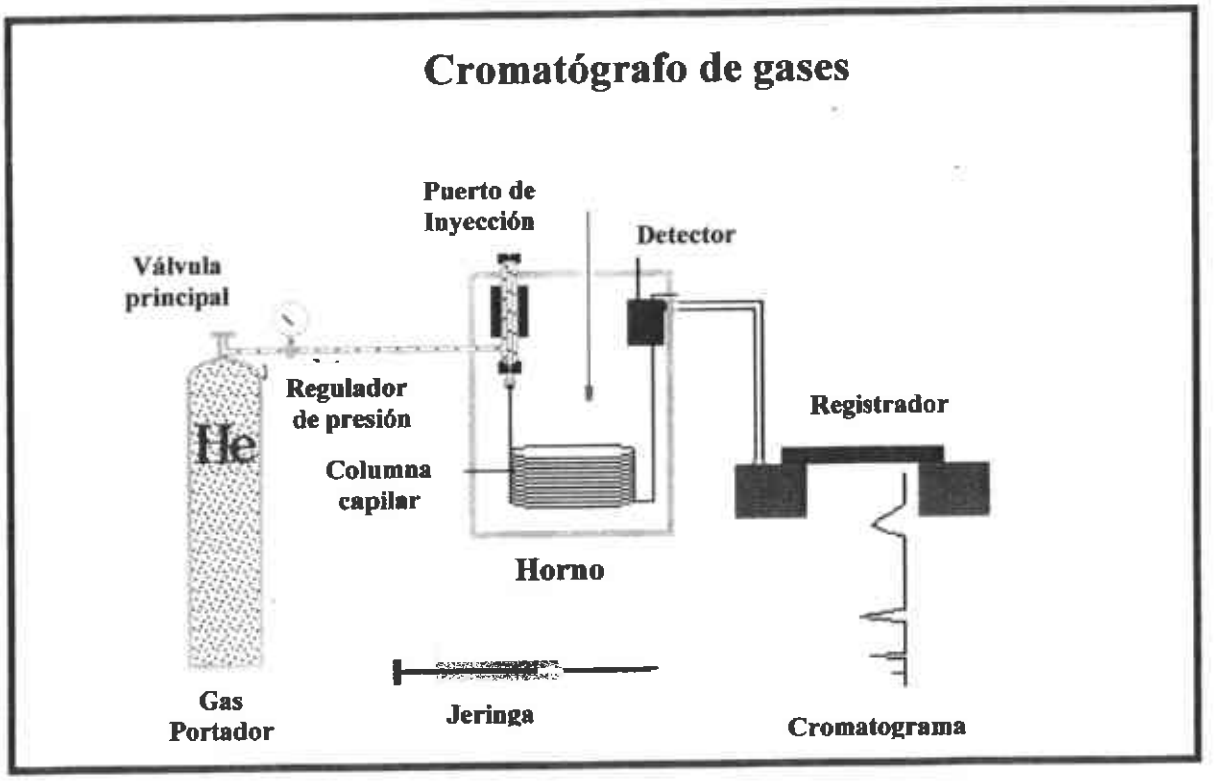
- La adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial.
  Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.

- La absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

Cromatografía de Gases

Un cromatógrafo de gases esta constituido normalmente por los siguientes componentes

1. Un suministro y una entrada de gas portador
2. Puerto de inyección
3. Columna normalmente localizada en el interior de una cámara termostátizada (horno)
4. Detector
5. Sistema computerizado para analizar, registrar e imprimir el cromatógrama



Columna

Es el lugar donde ocurre la separación. Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio ó teflón.
El relleno puede ser un sólido, ó un líquido recubriendo un sólido. Podemos clasificar las columnas según el propósito del proceso cromátografico:

- Empacadas
  - Analítica
  - Preparativas
- Capilares
  - W.C.O.T. (*Wall Coated Open Tubular*)
  - S.C.O.T. (*Support Coated Open Tubular*)

Soporte

La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada.
La mayoría de los soportes cromatográficos están hechos de diatomita. Químicamente es casi todo sílice, con algunas impurezas. También se conoce como Tierras Diatomáceas ó Kiselguhr (palabra alemana). Domina el campo de los soportes debido a su estructura, superficie y disponibilidad.

Gas Portador

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector.

Detectores

Un detector es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluídas a la salida de la columna cromatográfica. Podemos expresar que el detector son los "ojos" de un cromatógrafo. El Detector es un dispositivo capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física. En cromatografía un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico ó integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.

Detectores más usados en Cromatografía de Gases

Detector de Conductividad Térmica. Mide la conductividad térmica del gas portador, ocasionada por la presencia de substancias eluídas.

Conductividad Térmica

La velocidad de transferencia de calor por conducción, a través de una unidad de grosor (1 cm), a lo largo de una unidad de area (1 cm^2)

para una unidad de diferencia de temperatura (1 °C).Es una propiedad física.

La transferencia de calor en los gases puede entenderse, basándonos en la teoría de la cinética molecular de los gases, que esta relacionada con la velocidad media de las moléculas. Puesto que la velocidad es más grande para moléculas menos pesadas una esperaría, correctamente, que la transferencia de calor sea inversamente proporcional a la mas molecular del gas por ejemplo, los gases poco densos transfieren el calor más fácilmente que los gases pesados.

En un detector de conductividad térmica es posible detectar el cambio de transferencia de calor desde una localización (filamento) a través de la muestra a un sumidero de calor (pared del detector). El detector consiste normalmente en dos filamentos de Wolframio calentados y colocados en el flujo de gas emergente.

Nota
Se utiliza un filamento de wolframio, caliente y altamente oxidable, por lo que es muy importante eliminar la entrada al detector caliente de aire/oxígeno que producirían que el filamento se quemase.

Detector de Ionización a la Llama. Basado en la medida de las variaciones de la corriente de ionización en una llama oxígeno-hidrógeno debido a la presencia de substancias eluídas.

Detector de Captura Electrónica. Basado en la electronegatividad de las substancias eluídas, y su habilidad para formar iones negativos por captura de electrones.

Detector de Fotometría a la Llama. Basada en la medida de la intensidad de la emisión molecular de la fluorescencia de heteroátomos en las moléculas orgánicas.

Detector de Ionización de Llama Alcalina

Detector de Espectrometría de Masas

Microscopia Electrónica de Transmisión.-

Consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes electromagnéticas.

La amplificación de la imagen se obtiene de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como un objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopia electrónica de barrido. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella. Los

electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos; transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son lo que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son mas que el arreglo de los haces difractados y transmitidos; este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción.

El análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. Los patrones de difracción son la huella digital de la muestra. .(Yacamán y Reyes, 1995).

Microscopia electrónica de barrido.-

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. Existen un gran número de ventajas entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permite obtener mayor información sobre: la orientación cristalina, la composición química, las estructura magnética o el potencial eléctrico de material en observación. Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (depende completamente del

instrumento), el ruido de la imagen (influye un poco la muestra) y la resolución (la muestra tiene gran influencia).

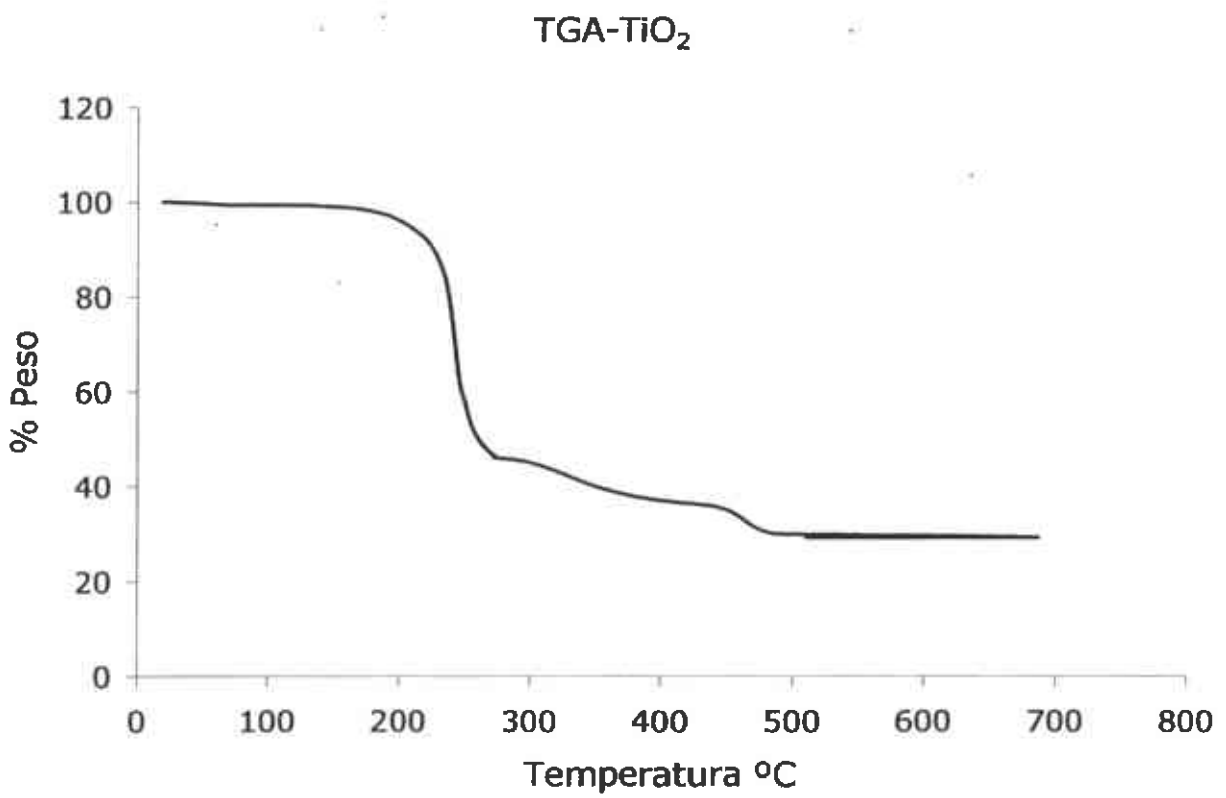
El microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente en 1965 por la compañía británica Cambridge Instrumentes. Con este aparato se puede formar la imagen de los detalles mas profundos de la superficie de la muestra, ya que su profundidad de foco es mucho mayor que un microscopio óptico, razón por la cual esta técnica da una impresión mas real de la tridimensional. El microscopio electrónico de barrido puede ser extraordinariamente útil para estudiar la característica morfológica y topográfica de la muestra. Con los modernos microscopios electrónicos de barrido los aumentos posibles solo son ligeramente inferiores a los logrados con un microscopio electrónico de transmisión.

El microscopio electrónico de barrido tiene un tipo de funcionamiento diferente respecto al microscopio electrónico de transmisión. Está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y genera una imagen punto a punto de ella.

Entre las ventajas del uso del microscopio electrónico de barrido se pueden mencionar,

- La brillantes de la imagen no disminuye con la amplificación, lo cual es un problema serio en el microscopio electrónico de transmisión. No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación, como sucede en el microscopio electrónico de transmisión.
- Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la desgasificación de la película fotográfica

- Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras, composición química, dispositivos electrónicos y experimentos dinámicos. .(Yacamán y Reyes, 1995).

Datos termogravimétricos (TGA) para la sal de acetilacetonato de titanio.