



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**DESARROLLO DE REACTORES
BASADOS EN PELÍCULAS DE
MATERIALES MESOPOROSOS
PARA LA DESTRUCCIÓN DE
NITRATOS DISUELTOS EN AGUA**

Silvia Milagros Zambrano González

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Desarrollo de reactores basados en películas de
materiales mesoporosos para la destrucción de nitratos
disueltos en agua^(*)**

Por Lic. Silvia M. Zambrano G.

Directores:

Dr. Andrés Zelcer
Dr. Martín Bellino



^(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2011

Agradecimientos

Si bien esta no es la parte más importante de la tesis es quizá la más leída.

Hace dos años cuando llegue a la República Argentina imaginé este momento de una forma completamente diferente. Jamás pensé que extrañaría a tantas personas en mi país ... Mi linda Venezuela. Mucho menos que haría tan buenos amigos de distintas partes del mundo. En mi tesis del pregrado escribí que las oportunidades se presentan una sola vez en la vida. Yo por suerte pude tomar el tren para embarcarme en la maravillosa experiencia de venirme a vivir a otro país y de realizar estudios de postgrado.

Para alcanzar esta meta recibí la ayuda de muchos organismos y personas a quienes hoy quiero agradecer:

En la OEA:

A la Organización de Estados Americanos (OEA) por otorgarme la beca y hacer posible mi estadía en Argentina.

A Nelly Gochicoa por ser una persona tan humana, por siempre brindarme soluciones a lo largo de estos 2 años, por contestar todos y cada uno de mis mails, por ser la responsable de conocer a los otros becarios de la OEA en Argentina y por siempre preocuparse por nosotros y nuestras inquietudes.

A Carmen Loredó por su gran ayuda en todo lo referente a los términos legales de la beca en la OEA.

En LASPAU:

A Jamima Rateu por su paciencia con los becarios y su gestión como intermediaria entre la OEA y los becarios.

A Rodney Figueiredo por su apoyo incondicional cuando presente problemas de salud en los primeros meses de la maestría y por siempre ponerse en el lugar de los becarios.

En CNEA:

Al Instituto Prof. Jorge A. Sabato por permitir continuar con mi formación profesional y a sus profesores por transmitir sus conocimientos siempre con la mejor disposición.

Al grupo de nanoquímica en la Gerencia de Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GQ-CNEA) por permitirme desarrollar mi trabajo de tesis.

A mis directores de tesis: el Dr. Andrés Zelcer por su infinita paciencia, su constante ayuda y su excelente disposición para responder hasta la más tonta de mis preguntas y al Dr. Martin Bellino por su ayuda, su gran disposición para contestar mis preguntas y por escuchar atentamente cada una de mis ocurrencias. A ambos les agradezco por siempre alentarme a seguir laburando y por su manera tan divertida de ser.

Al Dr. Galo Soler Illia por su colaboración en el trabajo de tesis.

Al Dr. Alberto Regazzoni por sus sugerencias y colaboración en la elaboración y desarrollo de la tesis.

A la Dra. Paola Babay y a la Lic. Mariela Espinosa por su ayuda y paciencia en las mediciones por HPLC.

A la Gerencia de Física de CNEA por permitirme realizar medidas de DRX.

A la Gerencia de materiales de CNEA por permitirme hacer medidas en los microscopios.

A mis compañeros de maestría: Rudy, Nelson; Juan, Bernabé, Jorge, Rodrigo, Eugenia por hacer llevadero el primer año de la maestría y por hacer de todos los almuerzos juntos un momento de muchas risas. Especialmente quiero agradecer a quien es más que una

compañera, mi gran amiga Noelia por siempre contagiarme de su alegría, por su buena onda, por siempre decir ay ya si quedaté tranquila, sencillamente por hacer mi estadía en este país re copada.

A mis compañeros de grupo por su gran ayuda en los experimentos y en su constante colaboración para ayudarme a entender el mundo de la nanoquímica, además de hacer lugar para una becaria más.

En la ULA:

Al Dr. Rafael Almeida por sus valiosos consejos.

Al Lic. Fernando Aguirre por su gran ayuda en la redacción de la tesis y por su amistad.

En la UNAM:

A Roberto Figuera por su paciencia y ayuda incondicional para solventar los distintos errores generados al compilar en latex.

En Venezuela:

A la abogada Lucy Molina por su colaboración en la lectura de la tesis, además de su paciencia y excelente disposición.

A mi familia:

Mamita gracias a ti hoy estoy aquí, se me llenan los ojos de lágrimas al recordar que hace más de dos años me dijiste hija ve que es una excelente oportunidad. Gracias por tu apoyo incondicional, por tu amor, por todos y cada uno de tus consejos, sin duda tengo la mejor madre del mundo. Te amo mami.

A mi papá por siempre estar pendiente de mí, por apoyarme y escucharme en los momentos más duros. Te amo papi.

A mis hermanas: Andrea, Arianna, Alejandra, Virginia por siempre brindarme una sonrisa y una palabra de aliento en los momentos más difíciles.

A mis hermanos: Reinaldo y Javier por estar pendiente de mí y darme mucho ánimo.

A Guillermo por convertirme en otro padre para mí, por tu apoyo, por tus palabras, por hacerme sentir que me espera una familia maravillosa al volver.

A Adriana por siempre darme ánimos.

A mis tíos: Daisy, Marlene, Reinaldo, Tamara, José, Antonieta, Maria del Carmen, Mercedes, Carlos por creer en mí, por siempre darme aliento, por sus palabras lindas y maravillosas, por hacerme saber y sentir que al otro lado del teléfono había alguien que daría lo que fuese por abrazarme en los momentos más turbios.

A mis primos: Shakira, Oscar, Juan, Irene, Alcides, Victor, por siempre darme ánimos y decirme que era capaz de lograrlo. Especialmente a mis primos Darwin, Yuruhani, Celia y Sareli quienes están en el extranjero y saben que no es fácil comenzar una vida en otro país, gracias primos por consolarme, por hacerme reír, por escucharme, por contestar cada uno de mis mails y pins.

A la familia Faillace Rincón a la que pertenezco desde antes de nacer, a la familia Canelón Luque por sus valiosas palabras y su inmenso cariño y a la familia Salguero Matti por hacerme sentir en casa, por los ricos asados y por las divertidas reuniones en Quilmes.

A mis amigos:

A mis grandes amigos de la universidad: Pedro, Luis, Hugo, Yeral, Mariana, Rebeca, Andrés, Magaly, Dayana por seguir en contacto aún en la distancia y por ayudarme a resolver cada una de mis dudas académicas.

A mis amigos a lo largo de la vida: Daniela, Carlos Forero, Joel, Jesús Uzcátegui y Carlos Chirino por siempre tener algo positivo que decir, como: falta menos o hacerme sentir que cuento con ustedes siempre.

A mis grandes amigos Francisco y Nina por ayudarme en la tesis cuando estuve esguinzada. Más que a amigos quiero dar gracias a quienes se convirtieron en mi familia: Richel, por

enseñarme que siempre se alcanza lo que se quiere cuando se tiene la suficiente convicción. A Marcela por tantos momentos de risas. A Achim por su ayuda en medidas experimentales de la tesis, por leer mis redacciones en inglés, por siempre hacerme cualquier favor con una gran sonrisa. A mi amiga, mi hermana del Alma Carolina por su apoyo incondicional, por estar en las buenas y las malas, por ayudarme con las materias, con la tesis, con absolutamente todo. Gracias gorditas. A Nicky . . . creo que me faltarían páginas para escribir todo lo que quiero agradecerte, parece que no me va a alcanzar la vida, pero resumiendo gracias por tu apoyo absoluto, por intentar que aprenda a tener paciencia, por estar presente todas las veces que te he necesitado, por ser excepcionalmente leal. Amigos los adoro, todos ustedes pusieron su granito de arena en esta tesis. Sin ustedes esto no hubiese sido posible.

A mis amiguitas Patricia y Fatima, por su incansable ayuda en las materias de la maestría y por su lealtad y apoyo en los momentos más duros.

A mis amigos por el mundo: Julio, Laura, Pablo, Valeria, Larissa, Marcelo, Cony por enseñarme que la amistad no conoce de cultura, idiomas, ni de fronteras.

A Jesús Figueroa por siempre escucharme, por darme tan buenos consejos, por entenderme, por estar en los momentos en los que quería renunciar y volver a Venezuela, por alentarme a seguir adelante, gracias por cada una de tus lindas palabras.

A Hernán por su ayuda en la redacción de mi tesis y por siempre hacerme sonreír en los momentos que quería llorar o salir corriendo.

También quiero agradecer a Oswaldo, Patricia, Gittano, Alexander Salazar, Alexander Silva, Saúl, Jorge, Maria Ramona, Omar, Carlos Barreto, Ettore, Nelson por reafirmarme que panas si hay y que los venezolanos somos pa'las que sean.

Por último quiero agradecer a mi país, a mi hermosa Venezuela que me vio nacer y me dio la educación del pregrado de forma gratuita.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron y estudiaron filmes de óxido de titanio mesoporoso dopado con bismuto e incluidos con nanopartículas (NP) de plata para la eliminación fotocatalítica de nitratos (NO_3^-) disueltos en agua. Los filmes se prepararon mediante *dip coating* sobre sustratos de vidrio, combinando reacciones sol-gel y Autoensamblado Inducido por Evaporación y se caracterizaron estructuralmente por diversas técnicas.

Se estudió el efecto de diferentes parámetros sobre la velocidad de degradación fotocatalítica de nitratos empleando los filmes mencionados. Los parámetros explorados incluyen: el grosor, el tiempo de reacción, la distancia lámpara-filme, la concentración de NO_3^- en solución, la relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$, la introducción de NP de plata y el dopaje con bismuto. Se encontró que la degradación fotocatalítica de NO_3^- disuelto en agua depende fuertemente de los primeros tres factores mencionados; y que se ve fuertemente incrementada con la introducción de NP de plata.

La máxima capacidad fotocatalítica se obtuvo con los filmes a los cuales se introdujeron nanopartículas de plata, en especial con los de mayor grosor (850 nm); los cuales, para una concentración inicial de nitratos de 50 ppm y luego de 5 h de irradiación, eliminaron alrededor de 7,5 ppm/cm²h de NO_3^- . Bajo estas condiciones la generación de subproductos indeseables fue baja, produciéndose 0,7 ppm de amoníaco y una concentración de nitrito por debajo del límite de detección, siendo este último de 3 ppm.

Abstract

In this work bismuth doped and silver nanoparticles (NP) infiltrated mesoporous titania films were synthesized and studied with regard to their application in photocatalytic degradation of nitrates (NO_3^-) dissolved in water. The films were prepared by dip coating using the combination of two processes, sol gel reactions and evaporation induced self assembly, and subsequently characterized using different appropriate techniques.

The influence of the following parameters on the photocatalytic performance using films was investigated; film thickness, reaction time, light-film distance, NO_3^- concentration, molar ratio $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$, introduction of silver NP and bismuth doping. It was found that degradation of NO_3^- is primarily influenced by the first three factors, as well as the introduction of silver NP.

The best results regarding photocatalysis and removal of nitrates were obtained using the thickest films (850 nm) infiltrated with silver nanoparticles. The capacity to remove nitrates was determined to be 7.3 ppm/cm²h for 5 h and an initial concentration of 50 ppm. At the conditions low concentrations of undesirable byproducts were generated, producing 0.7 ppm of ammonia, nitrites being below the detection limit (3 ppm).

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Contaminación del agua por nitratos	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. General	3
1.2.2. Específicos	4
1.3. Fotocatálisis heterogénea	4
1.3.1. Óxido de titanio TiO_2	6
1.3.2. Parámetros en fotocatálisis heterogénea	8
1.4. Materiales mesoporosos	10
1.4.1. Reacciones sol-gel	12
1.4.2. Precursores Inorgánicos	12
1.4.3. Surfactantes y Autoensamblado	13
1.4.4. Generación de películas por la técnica de dip-coating	15
1.4.5. Variables de proceso en la obtención de películas por dip-coating	16
1.4.6. Autoensamblado Inducido por Evaporación	18

2. Materiales y métodos	24
2.1. Síntesis de las películas mesoporosas de TiO_2 y $TiO_2 - Bi$	24
2.1.1. Preparación de los soles	26
2.1.2. Depósito de filmes mesoporosos y tratamientos post síntesis	27
2.2. Introducción de nanopartículas de plata (Ag) en películas mesoporosas de TiO_2	31
2.3. Caracterización de los materiales obtenidos	32
2.3.1. Microscopía Electrónica	32
2.3.2. Difracción de Rayos X	33
2.3.3. Difracción de Rayos X a bajos ángulos	33
2.3.4. Porosimetría Elipsométrica Ambiental	33
2.3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	34
2.4. Estudios de fotocatalisis	34
3. Resultados y discusión	39
3.1. Caracterización de los materiales obtenidos	39
3.1.1. Efecto del Tratamiento Térmico en la estructura de arreglo de poros en TiO_2	40
3.1.2. Determinación del espesor y propiedades de sorción de filmes mesoporosos de TiO_2	44
3.1.3. Cristalinidad	48
3.1.4. Filmes mesoporosos de óxido de titanio dopados con bismuto $TiO_2 - Bi$	50
3.1.5. NP de plata en filmes mesoporosos de TiO_2	53

3.2. Ensayos fotocatalíticos	55
3.2.1. Estudio del TiO_2 en la degradación de NO_3^-	56
3.2.2. Estudio de filmes mesoporosos de $TiO_2 - Bi$ y TiO_2 con NP de plata en la degradación de NO_3^-	60
Conclusiones	68
A. Dispersión de Rayos X a bajos ángulos	70
B. Porosimetría Elipsométrica Ambiental	75

Índice de figuras

1.1. Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.	5
1.2. Estructuras cristalinas del TiO_2	7
1.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación .	10
1.4. Esquema general del para la síntesis de óxidos mesoporosos.	11
1.5. Diagrama de fases para el CTAB en agua.	15
1.6. Esquema de la técnica de dip-coating.	16
1.7. Esquema de la formación de un film delgado híbrido por medio de la técnica de dip-coating.	18
2.1. Esquema seguido para la síntesis de los filmes mesoporosos	25
2.2. Esquema para la síntesis de multicapas en filmes mesoporosos	26
2.3. <i>Dip coater</i> e implementos usados en la preparación de filmes	28
2.4. Esquema de la síntesis de <i>NP</i> de plata en películas mesoporosas de TiO_2 .	31
2.5. Esquema del reactor empleado para realizar fotocátalisis	35
3.1. Imágenes de MEB-EC de la superficie de filmes mesoporosos de 1 capa de TiO_2 sintetizados por TT1 y TT2	41

3.2. Imagen de MEB-EC de la superficie y de perfil de filme mesoporoso de TiO_2 de 5 capas preparado con TT1.	42
3.3. Imagen tomada por MET de film mesoporoso de TiO_2 preparado con TT2	42
3.4. Patrón de GISAXS para filmes mesoporosos de TiO_2 de 4 capas realizados con TT1 y TT2.	43
3.5. Espesor Vs número de capas de TiO_2 mesoporoso sintetizadas empleando TT1	46
3.6. Fracción de volumen adsorbido y distribución de tamaño de cuello y poro de filmes mesoporosos de TiO_2 sintetizados por TT1	48
3.7. Diagrama de difracción de electrones por MET de filme de 1 capa de TiO_2 mesoporoso sintetizado aplicando TT1	49
3.8. Diagrama de difracción de rayos X de TiO_2 comercial P25 y TiO_2 sintetizado por TT1.	50
3.9. Fracción de volumen adsorbido y distribución de tamaño de cuello y poro de filmes mesoporosos de $TiO_2 - Bi$	51
3.10. Imagen de MEB-EC de la superficie y del perfil de filme mesoporoso de $TiO_2 - Bi$ de 5 capas preparado con TT2.	52
3.11. Fotografías de filmes.	54
3.12. Espectro UV-visible de filmes TiO_2 y $TiO_2 - Ag$	55
3.13. ppm/cm^2h degradados de NO_3^- en función del espesor	57
3.14. Desaparición del NO_3^- con respecto al tiempo usando filmes de TiO_2 mesoporoso de 8 capas de área geométrica de $2,5\text{ cm}^2$	59
A.1. Esquema de un filme mesoestructurado y de los resultados obtenidos mediante 2D-SAXS en función del ángulo de incidencia de los RXs.	71

A.2. Arreglos de poros de la estructura cúbica $Im\bar{3}m$ y esquema de su diagrama de difracción indexado	72
A.3. Efecto de la contracción uniaxial sobre el film y el diagrama de 2D-SAXS. .	73
B.1. Esquema del equipo de Porosimetría Elipsométrica Ambiental.	76

Índice de Tablas

1.1. Ejemplos de agentes moldeantes usados en la síntesis de óxidos mesoporosos	14
2.1. Tratamientos térmicos aplicados a filmes mesoporosos de TiO_2	30
3.1. Distancias interplanares y estructura de los arreglos de poros para filmes mesoporoso de TiO_2 de 4 capas con distintos tratamientos térmicos	44
3.2. Resultados obtenidos por PEA para filmes de TiO_2 mesoporoso	45
3.3. Resultados obtenidos por MEB-EC para filmes de TiO_2 mesoporoso	46
3.4. Resultados obtenidos por PEA para filmes de $TiO_2 - Bi$	51
3.5. Resultados de fotocátalisis utilizando filmes de TiO_2 mesoporoso.	56
3.6. Resultados de fotocátalisis usando TiO_2 Degussa P25.	59
3.7. Resultados de fotocátalisis utilizando filmes de $TiO_2 - Ag$.	61
3.8. Resultados de fotocátalisis utilizando filmes de $TiO_2 - Bi$.	61
3.9. Resultados de fotocátalisis para filmes de 5 capas de $TiO_2 - Bi$ y $TiO_2 - Ag$ para una distancia lámpara-filme de 5 cm.	62
3.10. Resultados de fotocátalisis para 5 horas de reacción y relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:20.	64

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contaminación del agua por nitratos

El agua es el componente principal de los seres vivos. De hecho, se puede vivir meses sin alimento, pero sólo se sobrevive unos pocos días sin agua. La pérdida de un 10 % de agua del cuerpo origina alteraciones graves y la del 20 % puede causar la muerte. [1].

Cerca del 70 % del planeta tierra está cubierto por agua; sin embargo, de esta cantidad, alrededor del 97 % es agua de mar, el 2 % es hielo y está en los polos, y sólo el 1 % es agua fácilmente potabilizable.

El 26 de Julio de 2010, la Asamblea General de Naciones Unidas estableció: *el derecho al agua potable y el saneamiento como un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos*. [2]. Además, declaró el período 2005-2015 Decenio Internacional para la Acción “El agua, fuente de vida”, [3]; y manifestó su profunda preocupación porque aproximadamente 884 millones de personas carecen de acceso al agua potable.

La gran mayoría de los problemas de salud relacionados de forma evidente con el agua consumida se deben a la contaminación de ésta por microorganismos (bacterias, virus,

protozoos u otros organismos); y en menor medida a la contaminación por agentes químicos. Ante tal problemática, en 1983, la Organización Mundial de la Salud, publicó las Guías para la calidad del agua potable, las cuales explican los requisitos y valores de referencia necesarios para garantizar la inocuidad del agua. [4].

Los riesgos para la salud asociados a los componentes químicos del agua de consumo son diferentes de los asociados a la contaminación microbiana. Hay contaminantes que pueden producir problemas, como el fluoruro de origen natural, arsénico de origen natural, el uranio y el selenio. [4].

Dentro de los contaminantes inorgánicos, la presencia de nitratos y nitritos en el agua se ha asociado con la conversión de la hemoglobina a metahemoglobinemia, la cual puede producir cianosis. [5]. Altas concentraciones de nitratos resultan fatales para niños menores de 6 meses, en quienes la generación de metahemoglobina trae como consecuencia el llamado “síndrome de niño azul”; por medio del cual, debido al exceso de metahemoglobina en los glóbulos rojos la coloración de la piel y de las mucosas se tornan azules. Adicionalmente, los nitratos pueden convertirse a nitrosaminas; y provocar graves trastornos en la salud, tanto en niños como en adultos, incluyendo hipertensión y cáncer. [6].

Los nitratos (NO_3^-) son el producto final de la oxidación del nitrógeno. La contaminación de aguas subterráneas y del agua potable por nitratos está dada principalmente por: fertilizantes, excrementos de animales, desechos municipales, industriales y del transporte, aditivos en alimentos; y se ha visto fuertemente incrementada en todo el mundo por el aumento de la agricultura intensiva. Anteriormente se indicó que el consumo de agua contaminada con NO_3^- resulta tóxico para el cuerpo humano, especialmente para infantes en quienes puede llegar a causar la muerte. En cuanto a este hecho, la Organización Mundial de la Salud [4] establece que el valor de referencia para el nitrato en agua potable, debe ser de 50 mg/L ; por lo que se hace necesario el desarrollo de tecnologías que resulten económicas para el tratamiento de aguas contaminadas con este ión.

La remoción de nitratos en aguas se realiza empleando métodos como intercambio de iones, ósmosis inversa, electrodiálisis, desnitrificación química y biológica. [7]. Si bien estas técnicas son eficientes; en algunos casos la relación costo-eficiencia es desfavorable, ya que, por lo general es necesario el post tratamiento de efluentes.

En los últimos años se ha venido investigando la aplicación de fotocátalisis heterogénea mediante el uso de semiconductores [8, 9, 10] para la degradación de nitratos en agua; enfocando gran parte de estudios hacia la utilización de TiO_2 como catalizador. [11, 12].

Para la conversión de NO_3^- a NH_3 se ha empleado TiO_2 en forma de polvo producido por diferentes fabricantes: Degussa, [8], Kronos-1002, DT-51, [11]. Además, en búsqueda de aumentar la capacidad fotocatalítica del TiO_2 en la literatura existen estudios de P25 dopado con diferentes metales: $Pt, Pd, Ni, Au, Ag, Cu, Co, Ru$, [13], Ru, Pt, Pd, Rh , [14], Fe, Cr, Co, Mg , [15] y de polvos de TiO_2 dopados con: Cu, Ag, Fe , [5], Bi , [4]. Obteniéndose los mejores rendimientos con Bi y Ag .

Si bien los resultados reportados en la literatura para el uso de P25 en el tratamiento de aguas son prometedores; el empleo de polvos de TiO_2 acarrea el encarecimiento del proceso por la adición de etapas de separación y recuperación del catalizador. Por otra parte, la fotocátalisis heterogénea requiere el uso de catalizadores con alta área superficial ya que las reacciones ocurren en la superficie de contacto con el fluido. El primer problema puede solventarse mediante el uso de catalizadores soportados sobre sustratos fijos; y el segundo con el uso de materiales mesoporosos.

1.2. Objetivos

1.2.1. General

Evaluar el uso de películas soportadas de óxido de titanio mesoporoso, óxido de titanio dopado con bismuto y nanocompuestos de óxido de titanio mesoporoso y plata en la

eliminación de nitratos disueltos en agua mediante fotocátalisis.

1.2.2. Específicos

1. Sintetizar y caracterizar películas mesoporosas de óxido de titanio, óxido de titanio dopado con bismuto y nanocompuestos de óxido de titanio mesoporoso y plata soportados en vidrio.
2. Utilizar películas mesoporosas soportados en vidrio de óxido de titanio, óxido de titanio dopado con bismuto y nanocompuestos de óxido de titanio mesoporoso y plata para eliminar nitratos disueltos en agua mediante el uso de fotocátalisis heterogénea.

1.3. Fotocátalisis heterogénea

Una alternativa sencilla y económica para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos es la fotocátalisis heterogénea mediante el uso de semiconductores. [8, 9, 11]. La *catálisis* es un proceso mediante el cual se acelera la velocidad de una reacción química mediante el uso de sustancias llamadas *catalizadores*, las cuales no participan en la estequiometría de la reacción. Existen dos tipos de catálisis, *catálisis homogénea*, en la cual el catalizador está en la misma fase que los reactivos, y *catálisis heterogénea*, en donde el catalizador está en una fase distinta a la de los reactivos, pudiendo tenerse una interfaz sólido-líquido o sólido-gas. [16].

La fotocátalisis heterogénea (FH) es un proceso que emplea energía radiante (visible o UV) para acelerar una fotoreacción en presencia de un catalizador sólido (usualmente un *semiconductor*). [17]. Los semiconductores (SC), en general son sólidos cuyos átomos constituyen un red tridimensional infinita. De acuerdo a la teoría de bandas de la física del estado sólido, estos materiales están caracterizados por una estructura electrónica en la cual la banda de más alta energía ocupada, llamada *banda de valencia (BV)* y la banda

de más baja energía desocupada, llamada *banda de conducción (BC)*, están separadas por una región de estados llamada *banda de energía prohibida* cuyo ancho en energía es denominado E_{gap} . [18, 19].

El proceso de FH en un semiconductor se inicia cuando el material es excitado por un fotón con suficiente energía, (igual o mayor que E_{gap}). Se produce una separación de carga, que ocasiona la transferencia de electrones (e^-) desde la BV hacia la BC, con la simultánea generación de huecos (h^+) en la BV:

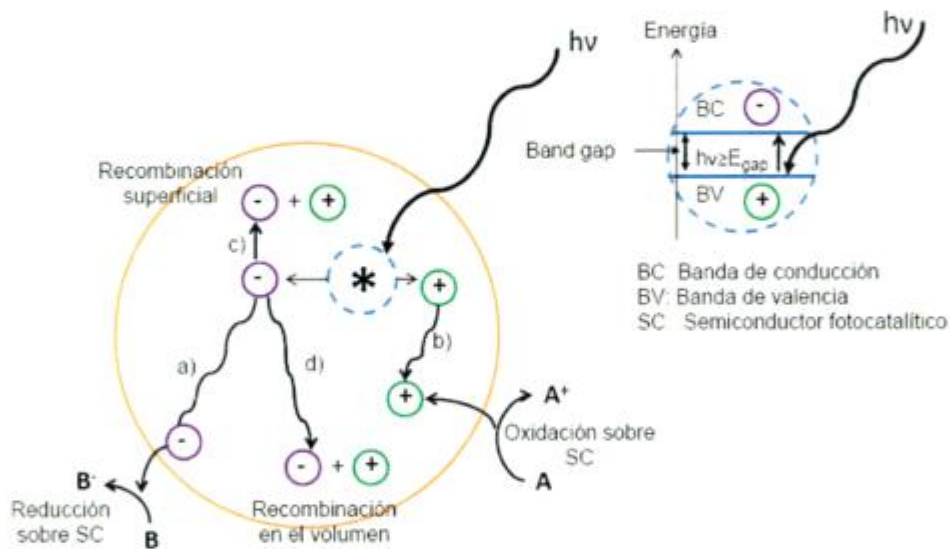


Figura 1.1: Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor. Adaptado de [14].

Los e^- y h^+ generados pueden seguir los distintos caminos ilustrados en la figura 1.1. Para que una reacción sea catalizada el par e^-/h^+ debe migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas (procesos a y b). En la superficie del SC los e^- pueden reducir a una especie que sea aceptor de electrones (proceso a):



y los h^{+} pueden oxidar las especies dadoras (proceso b):



Los pares e^{-}/h^{+} que no reaccionan con las especies adsorbidas se recombinan y la energía se disipa en forma de calor, ésto puede ocurrir tanto en la superficie (proceso c) como en el volumen del SC (proceso d), ecuación 1.4. [20, 21].



Para que un SC pueda ser usado en procesos fotocatalíticos para la producción de agua potable debe cumplir con las siguientes características: [21, 22]

- Fotoactivo.
- Químicamente inerte.
- Fotoestable.
- Económico y reutilizable.
- Que pueda usarse en el visible o en el UV cercano.

1.3.1. Óxido de titanio TiO_2

Un SC que cumple con las características mencionadas y que es ampliamente utilizado es el dióxido de titanio (TiO_2). Este material es anfotérico, químicamente estable, no es tóxico y es de bajo costo.

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, su forma más estable es como óxido (TiO_2). Puede encontrarse en tres formas cristalinas diferentes: brookita, anatasa y rutilo, siendo las dos últimas las más usadas en fotocatalisis.

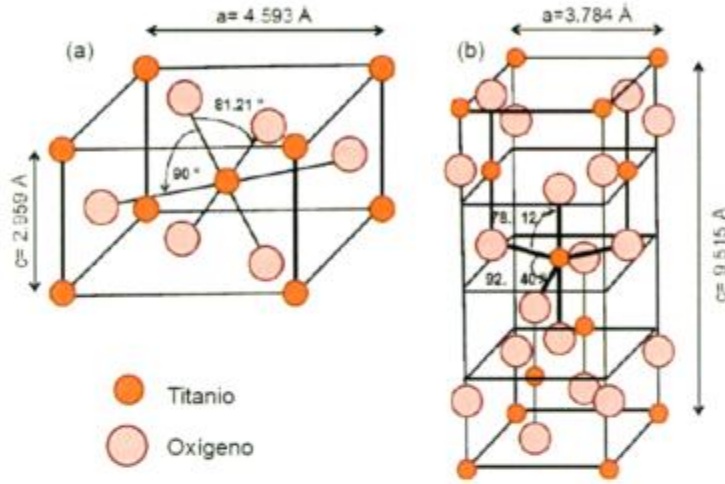


Figura 1.2: Estructuras cristalinas del TiO_2 : (a) rutilo y (b) anatasa.

La figura 1.2 (a) muestra la estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti .

La estructura cristalográfica de la anatasa (figura 1.2 (b)) presenta igualmente coordinación 6:3 pero con una estructura diferente al rutilo. La anatasa y el rutilo son dos polimorfismos de TiO_2 tetragonal.

La forma más popular del TiO_2 es el P25, el cual es fabricado por la compañía alemana Degussa. Este producto contiene alrededor de 80 % anatasa y 20 % rutilo, [19], y ha sido usado en diferentes ensayos fotocatalíticos, [11, 14, 23, 24]. además de ser el material más empleado en plantas de tratamientos de agua. Si bien la utilización de P25 ha resultado muy efectivo, la escasa capacidad de las interfaces TiO_2/H_2O y el costo generado por la etapa de separación del catalizador limita su aplicación.

El proceso de oxido-reducción de especies ocurre cuando se excita una partícula de TiO_2

por absorción de un fotón con una energía mayor o igual a E_{gap} (la cual estará dada por la estructura cristalina presente en el material, 3,1 eV (400 nm) para el rutilo y 3,3 eV (376 nm) para la anatasa. [20]. El TiO_2 absorbe luz de la zona ultravioleta de baja energía (320 – 400nm) del espectro solar, produciéndose la siguiente reacción: [25]



Una vez producido el par e^-/h^+ la fotocatalisis tiene lugar siempre y cuando se den las reacciones 1.2 y 1.3 en la superficie del TiO_2 . La eficiencia de dichas reacciones puede aumentarse minimizando la recombinación de los e^-/h^+ generados (ecuación 1.4), lo cual es posible introduciendo reactivos que actúen como *captadores de huecos*. Existen, y se han ensayado, gran cantidad de reactivos con este fin [8, 11, 26], de los cuales, el ácido fórmico es el más ampliamente utilizado en la literatura. [5].

Otra forma de minimizar la recombinación del par e^-/h^+ generado consiste en dopar al TiO_2 con ciertos iones metálicos. [27]. Se ha reportado que la inclusión de Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} en niveles entre 0,1 y 0,5 % incrementa significativamente la fotoreactividad, tanto para la oxidación como para la reducción. Los dopantes mencionados, actúan como trampas de e^- o h^+ disminuyendo la probabilidad de recombinación. Hoffmann y colaboradores encontraron una fuerte dependencia de la fotoreactividad con la naturaleza, concentración y distribución del dopante. [28].

1.3.2. Parámetros en fotocatalisis heterogénea

En los últimos años, se han analizado la influencia cualitativa y cuantitativamente de ciertos parámetros en las reacciones fotocatalíticas, a continuación se mencionan algunos de los más importantes. [17, 19].

Características del catalizador. En general, en FH la reacciones ocurren en la superficie del catalizador por lo que es necesario el uso de fotocatalizadores con una alta área

superficial, y una distribución uniforme de las partículas, ya que el comportamiento de transmisión, dispersión y absorción de radiación cambia en función del tamaño de las partículas. Para aumentar la superficie de contacto y por ende la eficiencia fotocatalítica se debe hacer uso de partículas pequeñas, debido a que éstas presentan una superficie por unidad de área de catalizador muy superior a la que presentan partículas grandes. [13].

Concentración del catalizador. Usualmente, las velocidades de degradación son directamente proporcionales a la cantidad de catalizador empleado. Sin embargo, a partir de una cierta cantidad, la velocidad de reacción se hace independiente de la masa del catalizador. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del reactor, y coincide con la concentración para la cual todas las partículas del catalizador son correctamente iluminadas. Cuando se emplean catalizadores en forma de polvo y la concentración de partículas está por encima del límite, la turbidez de la suspensión hace que la radiación penetre una distancia inferior a la profundidad del reactor, tal que no se iluminarán todas las partículas del catalizador presentes en la solución. Mientras que si la concentración del catalizador es menor que la óptima, cierta proporción de la radiación incidente saldrá del sistema sin ser absorbida por el SC, por lo que existe una concentración del catalizador óptima para obtener la mayor absorción de la radiación incidente. [29].

pH. El pH está relacionado con las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, tal que este parámetro puede generar alteraciones en la velocidad de degradación y en la tendencia de flocuación o aglomeración de partículas del catalizador. Normalmente, la mayor eficiencia en los procesos fotocatalíticos es obtenida en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). [30].

Intensidad de la radiación. En FH existe una fuerte dependencia entre la velocidad de reacción y la cantidad de fotones que llegan al catalizador, ésto puede apreciarse en la figura 1.3. Se puede observar que inicialmente la velocidad de reacción aumenta linealmente conforme lo hace la intensidad de la radiación, hasta un punto en el que existe un cambio de un orden parcial de 1 a 0.5, a partir del cual se incrementa la recombinación

de e^-/h^+ hasta que la velocidad de reacción se vuelve constante e independiente de la intensidad de iluminación. [13].

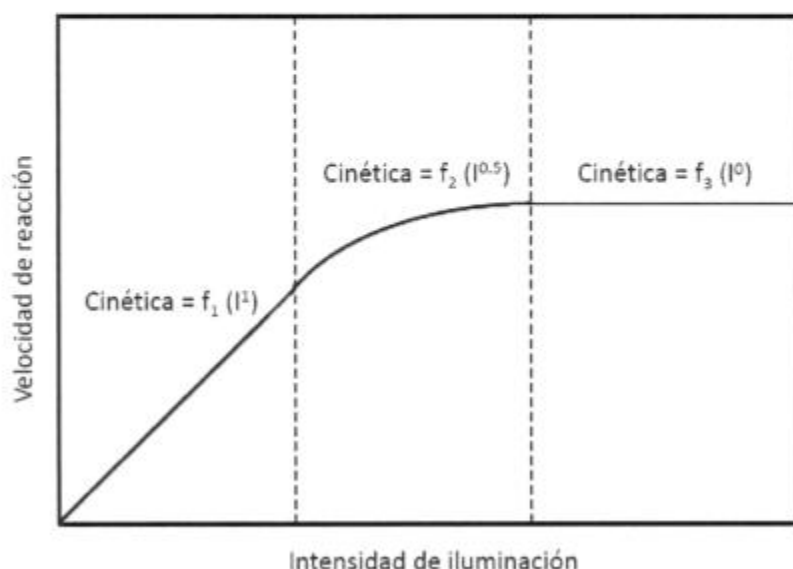


Figura 1.3: Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación

Temperatura. La temperatura no influye en la activación del catalizador pero si en actividad fotocatalítica, ya que generalmente, el incremento de la temperatura aumenta la recombinación y los procesos de adsorción y desorción de las especies. [30].

1.4. Materiales mesoporosos

La posibilidad de usar materiales con alta área superficial que favorezcan la adsorción de contaminantes en la superficie del catalizador resultará especialmente adecuada.

En la naturaleza existen materiales denominados porosos los cuales presentan en su estructura huecos o cavidades de distintos tamaños. La IUPAC clasifica a estos materiales de acuerdo al diámetro de poro (d) que presentan: [31] microporosos ($d < 2nm$), mesopo-

rosos¹ ($2 < d < 50nm$) y macroporosos ($d > 50nm$).

El primer material mesoporoso con ordenamiento de poros fue sintetizado en 1992 por un grupo de la Mobil Oil Company [32], quienes obtuvieron la familia de sílices M41S. Desde entonces, las investigaciones en esta área han crecido, así como la utilización de estos materiales en campos como separación, sensores, fotónica, catálisis, etc., en los cuales se necesita estructuras y tamaños de poro controlados.

Los óxidos mesoporosos ordenados son una forma particular de óxidos porosos preparados en presencia de surfactantes. Bajo condiciones específicas, estas moléculas forman micelas, que sirven como moldes de la porosidad interna en el sólido. Para la síntesis de óxidos mesoporosos es necesario combinar dos técnicas, las reacciones del tipo sol-gel, que permiten generar óxidos, a partir de la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos (usualmente, cloruros o alcóxidos del metal de interés), y el autoensamblado de surfactantes con lo que se obtiene la mesoestructura porosa.

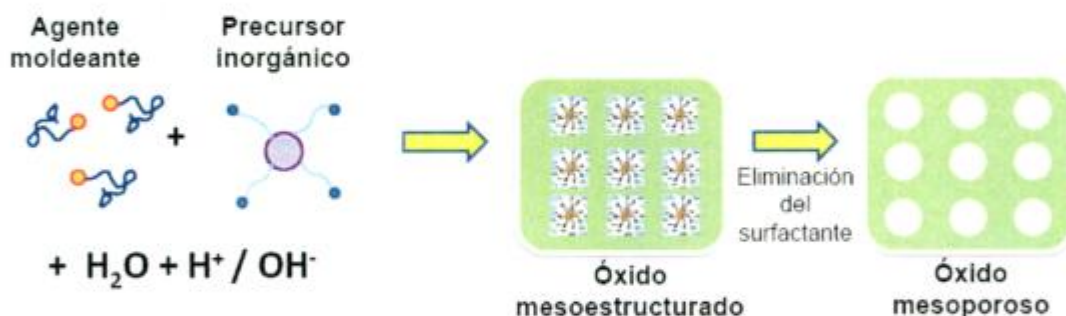


Figura 1.4: Esquema general del para la síntesis de óxidos mesoporosos.

Se puede decir que la obtención de óxidos mesoporosos se hace en 2 etapas: la primera, que involucra una reacción sol-gel, en la cual se ponen en contacto el precursor inorgánico, el agente moldeante y el agua (todos disueltos en el solvente apropiado) y la segunda, en

¹Si bien según la definición de la IUPAC los materiales mesoporosos son todos aquellos que presentan poros entre 2 y 50 nm, en este trabajo al hacer mención de los materiales mesoporosos se desea indicar que son materiales con poros ordenados de tamaño correspondiente a la escala meso.

la cual se elimina el agente moldeante, bien sea por calcinación o por extracción química. Lo anterior se ejemplifica en la figura 1.4.

1.4.1. Reacciones sol-gel

Un *sol* es una dispersión de partículas coloidales con radios nanométricos dispersos en un líquido donde las partículas exhiben movimiento Browniano, [33].

Un *gel* es un cuerpo, muy poco fluido y relativamente elástico, que está compuesto por dos fases. A los efectos de la temática de este trabajo, un gel está compuesto por una fase sólida que forma una red tridimensional de partículas o polímeros interconectados entre sí que atrapa en sus poros (también interconectados) a una fase líquida.

El término de sol-gel frecuentemente es usado para describir la síntesis de óxidos metálicos por química húmeda mediante la polimerización de precursores inorgánicos. Esta técnica representa una nueva propuesta para la preparación de vidrios y cerámicos, y en comparación con las rutas de síntesis tradicionales ofrece las siguientes ventajas:[34]

1. Se obtienen sistemas homogéneos multicomponentes con solo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
2. La temperatura requerida para el procesamiento posterior de los materiales (calcinación y sinterización) puede ser notablemente baja.
3. Las propiedades reológicas de los soles permiten la formación películas de espesor controlado por técnicas tales como: spin coating, dip coating, spray coating.

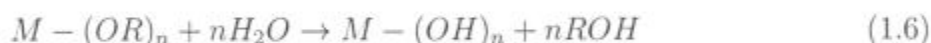
1.4.2. Precursores Inorgánicos

Los precursores inorgánicos empleados en las reacciones sol-gel son compuestos formados por un centro metálico o metaloide (M), rodeado por ligandos como: alcóxidos (OR),

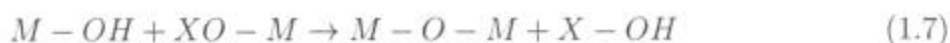
halogenuros (Cl^- , F^- , I^- , Br^-) o cadenas orgánicas (R). Las estrategias de síntesis se diseñan en base a la reactividad de dicho precursor.

Existen dos procesos químicos, llamados *hidrólisis* y *condensación*, involucrados en la formación de un óxido a partir de un precursor inorgánico.

Las reacciones de *hidrólisis* involucran la sustitución de ligandos por grupos hidroxilo (OH) en presencia de agua. En la reacción 1.6 se ejemplifica este tipo de reacción para un alcóxido:



Una vez que los precursores disponen de posiciones hidrolizadas, los grupos hidroxilo pueden reaccionar entre sí para formar puentes oxo (reacción de oxolación, ecuación (1.7)) o hidroxilo (olación, ecuación (1.8)) entre centros metálicos, en un proceso que se denomina *condensación*.



La velocidad de las reacciones de hidrólisis-condensación puede controlarse ajustando parámetros como: solvente y pH, tipo de precursores, adición de catalizadores y complejantes, concentración de los distintos reactivos. Mediante el ajuste riguroso de estos factores se controla la forma, tamaño y química superficial de los polímeros inorgánicos que se forman, y por ende las propiedades del material final.

1.4.3. Surfactantes y Autoensamblado

Para obtener materiales mesoporosos se debe usar surfactantes como agentes moldeantes. Los surfactantes son moléculas anfílicas, es decir que poseen partes hidrofóbicas e hidro-

fílicas separadas y definidas en su estructura molecular. Pueden clasificarse en: *iónicos*, con una cabeza cargada (hidrofílica) y una cola hidrofóbica y *no iónicos* (copolímeros en bloque), formados por una sucesión de cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas. [35]. En la tabla 1.1 se dan ejemplos de distintos tipos de surfactantes.

En una solución precursora, las moléculas de surfactante presentan poca interacción entre ellas. Cuando la concentración del surfactante aumenta, por ejemplo, por evaporación del solvente, las moléculas comienzan a interactuar entre ellas buscando formas más estables. Las partes insolubles se repliegan entre sí solubilizándose mutuamente dejando expuestos los segmentos compatibles con el medio. Esta nueva configuración se denomina *micela* y la transición de solubilidad molecular a un conjunto de micelas ocurre a un valor específico de concentración llamado *concentración micelar crítica (cmc)*. [36]. A medida que la concentración de las micelas aumenta, éstas comienzan a interactuar, organizándose en arreglos supramoleculares bien definidos, conocidos como *cristales líquidos*. Este fenómeno se denomina autoensamblado y ha sido estudiado para diversos sistemas tensioactivo/solvente. [37].

Nombre	Estructura	Nombre comercial	Clase
Cetiltrimetilamonio Bromuro/Cloruro n	$C_n H_{2n+1} - ((CH_3)_3 - N) : Br/Cl$	CnMTAB/Cl (n = 16)	Surfactante catiónico
Copolímero dibloque	$C_n H_{2n+1} - (EO)_m - OH$	Brij 56 (n=16, m=10) Brij 58 (n=16, m=20)	Surfactante no iónico
Copolímero tribloque	$H - (EO)_n - (PO)_{70} - (EO)_n - OH$	Pluronics: P 123 (n=20) F 127 (n=106)	Surfactante no iónico

Tabla 1.1: Ejemplos de agentes moldeantes usados en la síntesis de óxidos mesoporosos

En la figura 1.5 puede observarse el diagrama de fases para el surfactante catiónico CTAB en agua. Se puede apreciar como varían los arreglos moleculares del surfactante en función de la temperatura y la concentración. Para distintos valores de temperatura y para concentraciones por encima de la *cmc* los arreglos supramoleculares del surfactante pueden

ser micelares, cristales líquidos hexagonales, cúbicos y lamelares. [37].

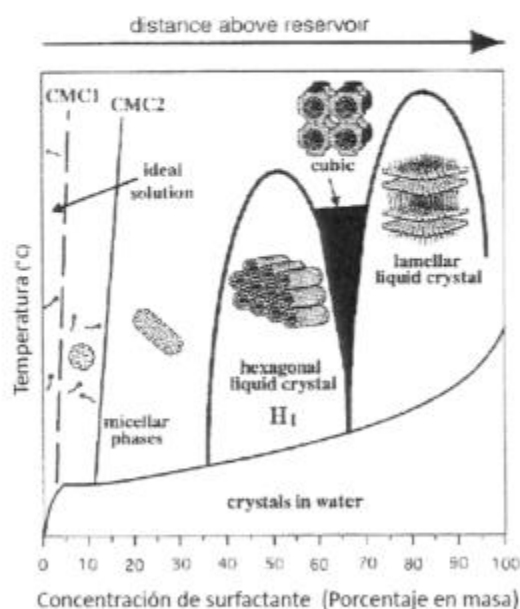


Figura 1.5: Diagrama de fases para el CTAB en agua. Tomado de la referencia [33].

1.4.4. Generación de películas por la tecnica de dip-coating

La técnica de dip-coating combinada con las reacciones sol-gel ha probado ser en muchos casos una técnica alternativa viable y económica para conseguir recubrimientos delgados. Está técnica es compatible con numerosos sustratos como metales, plásticos y cerámicos. El método consiste en sumergir un sustrato en una solución precursora y extraerlo a velocidad controlada, permitiendo que el solvente se evapore. Durante la evaporación del solvente la concentración del precursor y H_2O en el sol se incrementan, con lo que las reacciones de hidrólisis y condensación aumentan hasta dar lugar al esqueleto inorgánico del filme por gelación de las especies presentes en solución. Los procesos físicos que tienen lugar pueden dividirse en cinco etapas:[33] inmersión, inicio, deposición, drenaje y evaporación, figura 1.6. Si el solvente es volátil, la etapa de evaporación ocurre conjuntamente con las etapas de deposición y drenaje.

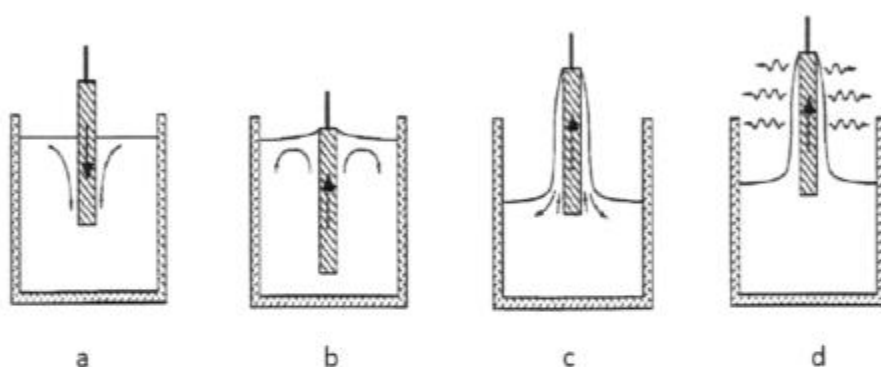


Figura 1.6: Esquema de la técnica de dip-coating. *a)* Inmersión en la solución. *b)* La zona a recubrir queda sumergida en la solución. *c)* Inicio de la deposición. *d)* Evaporación del solvente y gelación de las especies inorgánicas presentes en solución. Adaptado de [33].

Dentro de las ventajas del proceso sol-gel acoplado a las técnicas de dip-coating con respecto a las técnicas normalmente usadas (evaporación térmica, pulverización catódica (sputtering)) para obtener recubrimientos y filmes delgados se debe mencionar que las películas obtenidas son típicamente de una micra de espesor, y muy uniformes sobre grandes áreas. La aplicación de los recubrimientos se logra a bajas temperatura. Se puede controlar el espesor, la porosidad, diámetro de poro y área específica. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden ser preparados con estructura cristalina o amorfa.

Estos recubrimientos presentan como desventaja una menor adherencia al sustrato.

1.4.5. Variables de proceso en la obtención de películas por dip-coating

Cuando se obtienen películas mesoporosas a través de dip-coating se debe tener en cuenta la composición de la solución precursora, parámetros de deposición y los tratamientos post-síntesis.

El tamaño de poro se encuentra determinado por el agente estructurante. Para surfactantes no iónicos, el tamaño de poro es función de la longitud de la cola hidrofóbica, permitiendo obtener tamaños de poro entre 4 y 10 nm [38, 39]. El tipo de estructura tridimensional que se obtendrá a partir de una dada molécula anfifílica está dada por la fracción molar del surfactante, figura 1.5.

Para un determinado soporte, el espesor (h) de los filmes obtenidos usando dip-coating está dado por la ecuación 1.9 y es proporcional a la velocidad de extracción del sustrato (U), la viscosidad (η), la densidad de la solución (ρ) y la tensión superficial entre el líquido y vapor (γ_{LV}). [40].

$$h \propto \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \rho^{1/2}} \quad (1.9)$$

La humedad de la cámara donde se realiza la deposición está directamente relacionada con la velocidad de eliminación del agua. Ésta última está asociada con las distintas clases de mesoestructuras que se pueden obtener. Cuanto menor es la humedad, la eliminación de agua es más rápida. Para valores de humedad cercanos a 20% la eliminación es tan rápida que no se alcanza a obtener una mesoestructura definida. El aumento de la humedad produce un secado más lento, favoreciendo la formación de mesoestructuras con mayor curvatura interfacial. [41].

Es importante mencionar que al exponer el filme recién hecho a una atmósfera rica en vapores del solvente empleado se pierde organización, ya que el filme híbrido absorbe solvente y se redisuelve parcialmente. [41].

Una vez hecho el depósito, se obtiene un filme compuesto híbrido inorgánico-orgánico, en el cual la mesoestructura es susceptible a degradarse por redisolución en el solvente o por efecto térmico. Para la obtención de un filme robusto, éste debe someterse a distintos tratamientos térmicos para la estabilización y consolidación de la estructura, con el mínimo deterioro de la estructura mesoporosa. [42].

1.4.6. Autoensamblado Inducido por Evaporación

En 1997 Brinker y colaboradores [43] propusieron un método denominado *Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE)*, para obtener filmes mesoporosos delgados mediante *dip-coating*, a partir de soluciones diluidas de agentes precursores, moldeantes y agua en un solvente volátil.

Para preparar un óxido por AEIE se debe partir de una solución homogénea que contenga al precursor inorgánico y al surfactante disueltos en un solvente volátil (mezcla agua-alcohol) con una concentración del agente moldeante (c_s) menor a la cmc .

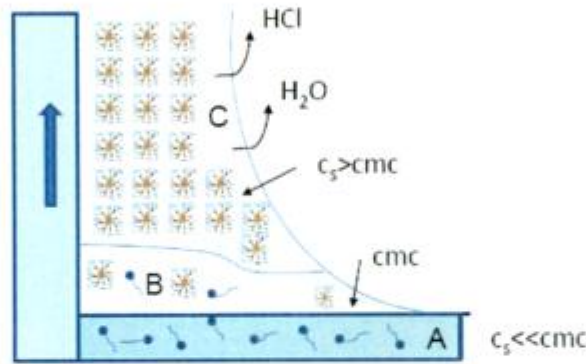


Figura 1.7: Esquema de la formación de un film delgado híbrido por medio de la técnica de *dip-coating*. A) Solución homogénea $c_s < cmc$. B) Comienza la formación de las micelas por la evaporación del solvente. C) Continúa la evaporación del solvente, las micelas se organizan formando un film híbrido orgánico-inorgánico $c_s > cmc$. Adaptado de [45].

Las micelas comienzan a formarse cuando c_s iguala la cmc . A concentraciones de c_s mayores que la cmc se generan cristales líquidos. Una vez eliminada la mayor parte del solvente se obtiene un depósito híbrido inorgánico-orgánico, constituido por una matriz inorgánica pobremente consolidada, con micelas en su interior, figura 1.7.

La formación de óxidos mediante AEIE implica la coordinación e interrelación de, al menos, los siguientes procesos: [44]

1. Química sol-gel: forma, tamaño, hidrofiliidad y conectividad de los bloques de construcción inorgánicos. Cambios de pH por evaporación de ácidos.
2. Autoensamblado del agente moldeante para dar lugar a micelas y cristales líquidos.
3. La “carrera por el orden” donde compiten la formación de una fase cristal líquido ordenada y del gel inorgánico.
4. Transporte de masa, que controla la homogeneidad del proceso (y por ende, la mesoestructura) a lo largo del espesor del material formado.

Los procesos 1-4 también pueden verse afectados por variables de síntesis como: el precursor y su grado de condensación, el surfactante, la concentración de las especies presentes en solución, la velocidad de evaporación del solvente, la humedad ambiente.

Bibliografía

- [1] http://www.psa.com.ar/paginas/consejo_de_especialistas.php
- [2] http://www.politicaspUBLICAS.net/panel/attachments/article/667/2010_onu_derecho_al_agua.pdf
- [3] http://www.unesco.org/water/water_celebrations/decades/water_for_life_es.pdf
- [4] Organización Mundial de la Salud. *Guías para la calidad del agua potable*. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen 1.
- [5] S. Rengaraj, X. Z. Li, *Chemosphere*, **2007**, *66*, 930.
- [6] J. Sá, C. Alcaraz, S. Gross, J. A. Anderson, *Appl. Catal. B*, **2009**, *85*, 192.
- [7] A. Kapoor, T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.*, **1997**, *123*, 371.
- [8] Y. Li, F. Wasgestian, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1998**, *112*, 255.
- [9] K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, *86*, 185.
- [10] T. Mori, , J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, *Appl. Catal. B*, **1999**, *23*, 283.
- [11] B. Bems, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Appl. Catal. B*, **1999**, *20*, 155.

- [12] L. L. Perissinotti, M. A. Brusa, M. A. Grela, *Langmuir*, **2001**, *17*, 8422.
- [13] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 341.
- [14] J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney, M. Rouse, *Appl. Catal. B*, **1998**, *17*, 25.
- [15] K. T. Ranjit, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *107*, 215.
- [16] R. Chang, *Química*, sexta edición, Mc Graw Hill, **2000**.
- [17] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2008**, *9*, 1.
- [18] C. A. Wert, R. M. Thomson, *Física de los sólidos*, McGraw Hill. **1967**.
- [19] M. I. Litter, *Appl. Catal. B*, **1999**, *23*, 89.
- [20] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates J. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 735.
- [21] U. G. Akpan, B. H. Hameed, *J. Hazardous Materials*, **2009**, *170*, 520.
- [22] A. Mill, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *108*, 1.
- [23] H. Kominami, A. Furusho, S. Murakami, H. Inoue, Y. Kera *Catal. lett.* , **2001**, *76*, 1.
- [24] L. L. Perissinotti, M. A. Brusa, M. A. Grela, *Langmuir*, **2001**, *17*, 8422.
- [25] A. Wold. *Chem. Mater.*, **1992**, *5*, 280.
- [26] L. S. Yoong, F. K. Chong, B. K. Dutta, *Energy*, **2009**, *34*, 1652.
- [27] K. T. Ranjit, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *108*, 73.
- [28] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13669.

- [29] M. A. Grela, B. Loeb, G. M. Restrepo, M. G. Lagorio, E. San Román, *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, **2004**, CIEMAT.
- [30] P. Fernandez, *Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : Aplicación al tratamiento de fotocatalítico solar de aguas*, Tesis de doctorado, **2003**, Universidad de Granada.
- [31] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739.
- [32] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710. b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- [33] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Gel Science. The Physics and chemistry of Sol Gel Processing*. Academic Prees, **1990**.
- [34] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid. St. Chem.*, **1989**, *18*, 259.
- [35] Y. Wan, D. Zhao. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2821.
- [36] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mat.*, **1999**, *11*, 579.
- [37] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, 195.
- [38] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, **1998**, *279*, 548.
- [39] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *268*, 1242.
- [40] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.

- [41] F. Cagnol, D. Grosso, G. J. A. A. Soller-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 61.
- [42] D. N. Passarella. Films delgados mesoestructurados: *síntesis de óxidos con cavidades controladas y posibilidades como nanoreactores*. Tesis de maestría, **2004**, UNSAM.
- [43] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewiwn, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **1997**, *389*, 364.
- [44] P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de doctorado, **2008**, UBA.
- [45] G. J. A. A. Soler Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4478.

Capítulo 2

Materiales y métodos

En este trabajo se prepararon filmes mesoporosos de TiO_2 y óxido de titanio dopados con bismuto ($TiO_2 - Bi$) combinando la técnica de Autoensamblado Inducido por Evaporación con reacciones sol-gel. Además se introdujeron nanopartículas (NP) de plata en los filmes mesoporosos de TiO_2 .

2.1. Síntesis de las películas mesoporosas de TiO_2 y $TiO_2 - Bi$

El esquema seguido para la síntesis de los filmes mesoporosos se muestra en la figura 2.1 e implica los siguientes pasos: preparación del sol precursor, depósito del filme por *dip-coating* y tratamientos térmicos para la estabilización del filme y la eliminación del surfactante.

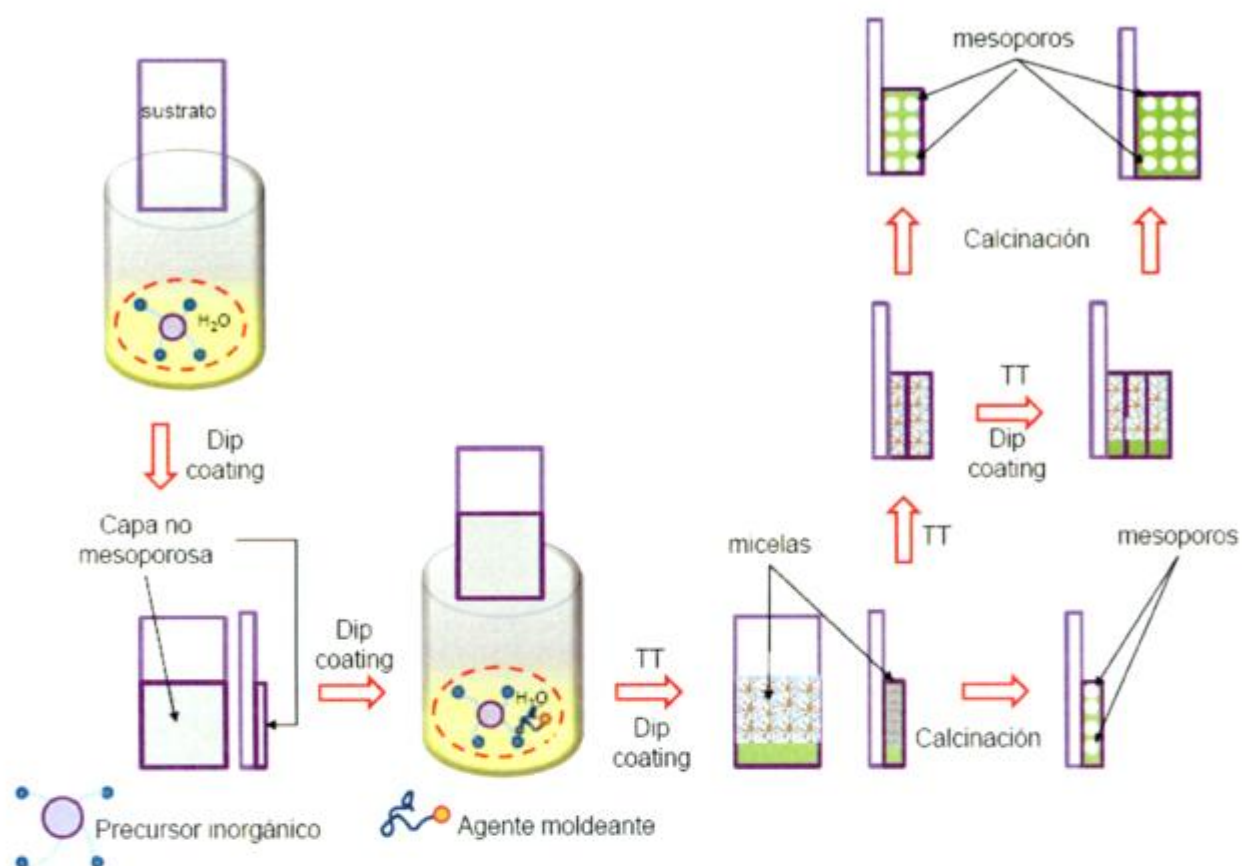


Figura 2.1: Esquema seguido para la síntesis de los filmes mesoporosos.

En la figura 2.2 se muestra un esquema para la síntesis de multicapas de filmes mesoporosos. Se puede apreciar que antes del depósito de las capas subsiguientes deben realizarse tratamientos de estabilización y consolidación, por razones que expondrán más adelante.

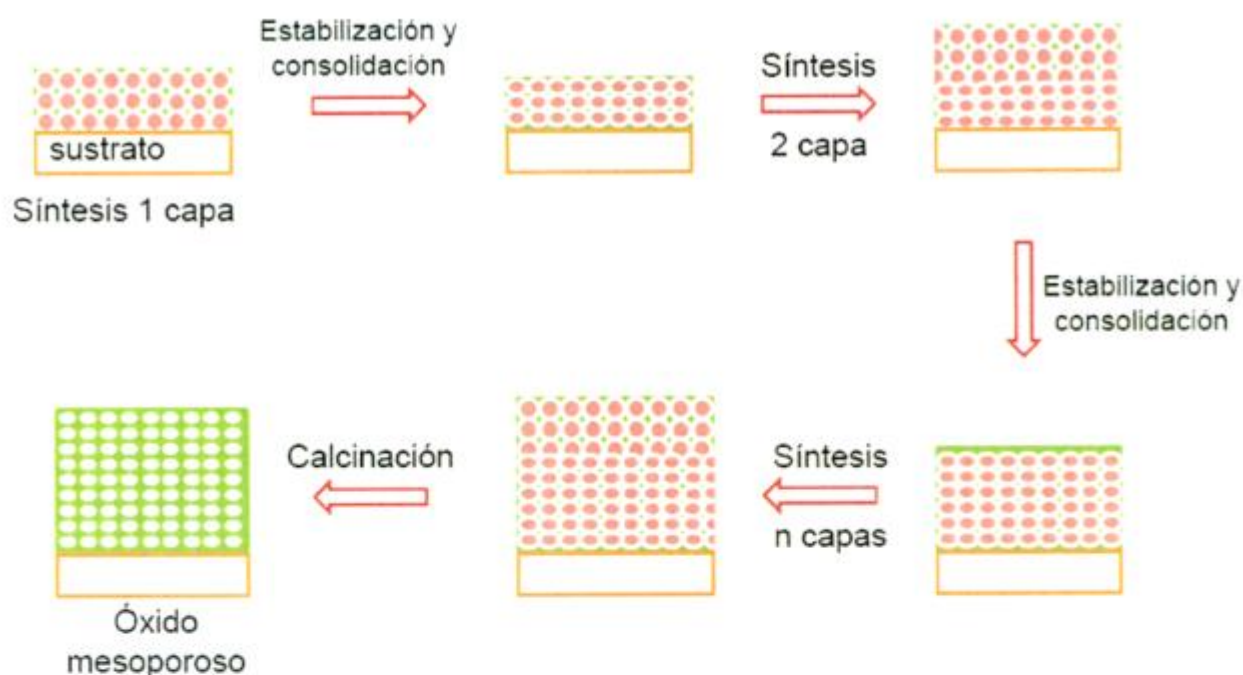


Figura 2.2: Esquema para la síntesis de multicapas en filmes mesoporosos

2.1.1. Preparación de los soles

La preparación de los filmes de TiO_2 se adaptó de un procedimiento existente en la literatura [1]. Los soles de TiO_2 se prepararon empleando como precursor inorgánico tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), como solvente volátil etanol ($EtOH$), ambos provistos por Merck, como agente moldeante el surfactante Pluronic F127, de Sigma-Aldrich y agua MilliQ, en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica.

El $TiCl_4$, debe manejarse con cuidado ya que se hidroliza al entrar en contacto con la humedad del ambiente y emite un aerosol de TiO_2 y vapores irritantes de HCl . Por esta razón, se tomaron las siguientes precauciones para su manipulación: se midió (en la campana) la cantidad de $TiCl_4$ con una jeringa, para minimizar el contacto con el aire. El $EtOH$ se sumergió en un baño de agua-hielo para la adición del $TiCl_4$. Se preparó una solución stock de $TiCl_4$ en $EtOH$, de composición molar 1:40, a partir de la cual se

prepararon los soles de interés.

La preparación de la solución precursora para obtener TiO_2 mesoporoso se realizó manteniendo el siguiente orden: a la solución stock $TiCl_4 : EtOH$ 1:40 se le añadió el surfactante Pluronic F127 y se mantuvo en agitación por una hora. Posteriormente se adicionó agua lentamente y se agitó por cuatro horas. La relación molar $TiCl_4 : EtOH : H_2O : F127$ fue de $1 : 40 : 10 : 5 \times 10^{-3}$. Estos soles de ahora en adelante se llamarán TM y los filmes preparados a partir de estos soles se designarán FTM.

Los soles para preparar los filmes de $TiO_2 - Bi$ mesoporoso se prepararon incorporando bismuto en el sol de TiO_2 en una proporción de 1 % en masa de Bi en relación al Ti . Para ello se adicionó nitrato de bismuto ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) de grado analítico (Sigma-Aldrich). Se agitó por 30 minutos y se le agregó Pluronic F127 y agua siguiendo las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Estos soles se llamarán TBM y los filmes preparados a partir de estos soles se designarán FTBM.

Además de estas soluciones, se prepararon soles de TiO_2 que no contenían surfactante. Para ello se adicionó agua lentamente a la solución stock de $TiCl_4 : EtOH$ 1:40 y se mantuvo en agitación por cuatro horas. Estos soles se llamarán TNM y los filmes preparados a partir de estos soles se designarán FTNM.

2.1.2. Depósito de filmes mesoporosos y tratamientos post síntesis

El depósito de los filmes se realizó empleando la técnica de *dip coating*, empleando un equipo llamado *dip coater* (figura 2.3 (a)), el cual pertenece a la GQ-CAC, CNEA. El mismo está formado por un marco metálico con un cabezal móvil ascendente-descendente, dirigido por un tornillo que es movilizado por un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor es regulada por medio de una fuente de tensión variable. El equipo permite realizar filmes a velocidad constante y controlada de inmersión y extracción entre

0.2 y 4 mm.s^{-1} ,

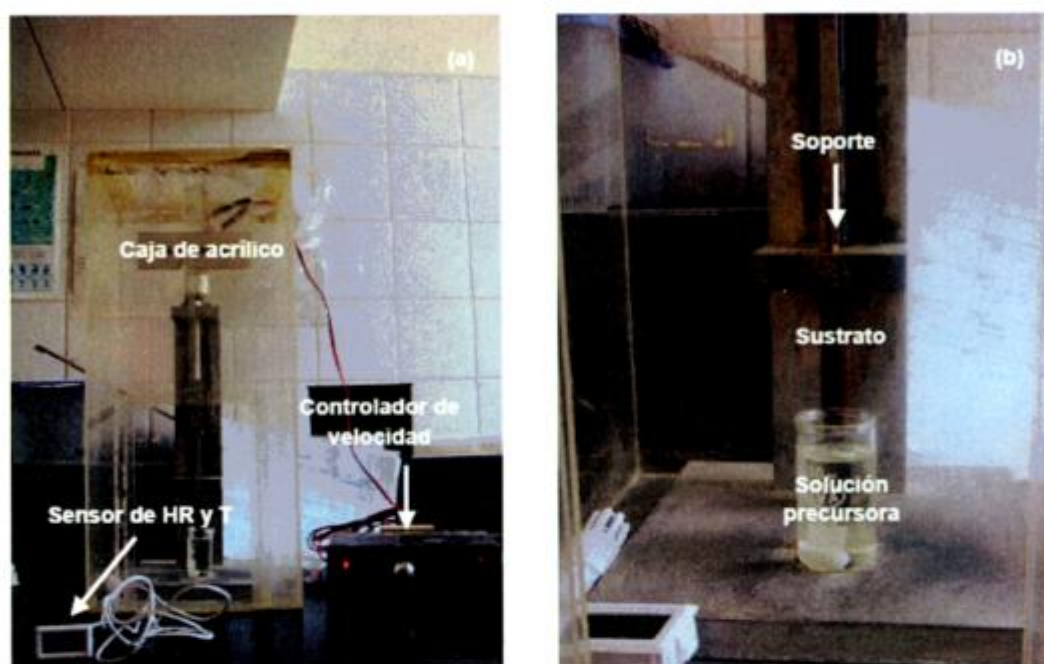


Figura 2.3: (a) *Dip coater* usado para la fabricación de los filmes . (b) Implementos usados en la preparación de filmes por *dip coating*.

Con la finalidad de controlar la humedad en la que se realizan los filmes y eliminar las corrientes de aire, el *dip coater* se encuentra ubicado dentro de una caja de acrílico. La humedad dentro de la caja es controlada mediante la introducción de un flujo de aire seco presurizado, para disminuir la humedad relativa (HR), o bien, con vapor de agua para aumentarla. Se utiliza un sensor de humedad dentro de la cámara para medir la HR cuando se realiza el *dip coating*.

Para la preparación de los filmes, se fija el sustrato al cabezal móvil mediante una pinza y debajo de éste se coloca un vaso de precipitado con la solución precursora (figura 2.3 (b)). Para obtener un filme, el sustrato se sumerge en la solución precursora y se eleva con una velocidad controlada, manteniendo la cámara cerrada para evitar corrientes de aire, que

impidan el secado uniforme del filme. Una vez extraído el sustrato, se retira el vaso de precipitado con la solución precursora y se deja evaporar el solvente durante unos minutos dentro de la cámara, y posteriormente el sistema sustrato-filme se somete a tratamientos de estabilización y calcinación.

Se usó como sustrato portaobjetos de vidrio (75x25x1 mm), los cuales fueron primero lavados con agua y detergente común, luego se enjuagaron con agua destilada y finalmente con agua *MilliQ*. Posteriormente fueron secados en estufa a 130 °C. Inmediatamente antes de ser utilizados, los vidrios fueron limpiados con acetona (Cicarelli), para garantizar buena adhesión al mismo.

Todos los sustratos se manipularon cuidadosamente utilizando pinzas y/o guantes, para evitar la contaminación por contacto con la piel, que impide que el filme se adhiera de forma pareja.

En todos los casos, primero se depositó una capa no mesoporosa (CNM) usando el sol TNM a una velocidad de 0.5 mm.s⁻¹ a una HR de 20 %. El depósito de esta CNM se efectúa para ayudar a obtener una mejor cristalización de las capas siguientes. El tratamiento térmico realizado en esta capa consistió en una rampa de calentamiento de 2°C.min⁻¹ desde 50°C hasta 350°C, permaneciendo 120 minutos en esta última temperatura.

Una vez preparada la CNM los filmes mesoporosos se depositaron sobre ésta realizando depositos sucesivos hasta obtener el grosor deseado extrayendo el sustrato a una velocidad de 1 mm.s⁻¹ y a una HR de 50 %, utilizando el sol TM.

Entre los depositos de las CM se aplicaron dos tratamientos térmicos (TT) distintos: TT1 (largo) y TT2 (corto). En el TT1, luego de depositar la capa mesoporosa los filmes fueron conservados por 24 hs en una cámara de humedad relativa controlada de 50 %. Posteriormente se sometieron a una rampa de calentamiento de 1°C.min⁻¹ hasta sucesivas temperaturas de plato: 60°C, 95°C, 130°C, 165°C permaneciendo 270 min en cada una de ellas. Este tratamiento permitió estabilizar la estructura generada por las micelas y evitar

su deterioro durante la eliminación del agente moldeante, así como extraer gradualmente el *EtOH* y el ácido que contienen los filmes, aumentando el grado de polimerización de la red inorgánica, al mismo tiempo que se optimiza la separación de fases entre el agente moldeante y el óxido. [2, 3]. Luego a la misma velocidad de calentamiento se elevó la temperatura hasta 200°C por 120 min , con el fin de consolidar la red inorgánica lo suficiente para evitar su disolución en la solución precursora al realizar los depositos subsiguientes. Con este tratamiento térmico diferencial se buscaba conservar el agente moldeante de las capas intermedias, para evitar que los poros se taparán al depositar las siguientes capas. Una vez obtenido el grosor deseado, el filme fue tratado a 350°C , para eliminar el surfactante, permaneciendo a dicha temperatura durante 120 minutos.

En el TT2, los filmes fueron conservados por 30 min en una cámara de humedad relativa controlada de 50 %. El TT aplicado a las capas intermedias consistió en colocar los filmes en una estufa a 60°C por 30 minutos y luego transferirlos a otra a 130°C , en la cual permanecieron por 30 min más. Finalmente, una vez alcanzado el grosor deseado los filmes se sometieron a una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ hasta 350°C , temperatura en la cual permanecieron por 120 min .

Los TT realizados a los filmes se resumen en la tabla 2.1.

Capa	TT1 (largo)		TT2 (corto)	
	t (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)
Intermedia	1440	25*	30	25*
	270	60	30	60
		95	30	130
		130	-	-
		165	-	-
	120	200	-	-
Final	120	350	120	350

Tabla 2.1: Tratamientos térmicos aplicados a filmes mesoporosos de TiO_2 . (*) 25°C a HR de 50 %.

La preparación de los filmes mesoporosos $\text{TiO}_2 - \text{Bi}$, se hizo con el sol TBM en las mismas

condiciones de velocidad y HR usadas para el TiO_2 mesoporoso. Se empleó el TT2 descrito en la tabla 2.1.

2.2. Introducción de nanopartículas de plata (Ag) en películas mesoporosas de TiO_2

La introducción de nanopartículas de plata (NP) dentro de los poros (figura 2.4) se realizó mediante un método de impregnación-fotoreducción adaptado de la referencia [4]. Las películas mesoporosas de TiO_2 se sumergieron en una solución de nitrato de plata² ($AgNO_3$) 10 mM, disuelta en una mezcla en proporciones iguales de $H_2O/EtOH$ y $EtOH$. Los filmes mesoporosos de TiO_2 de aproximadamente 10 x 25 mm se sumergieron por 30 minutos en 50 mL de la solución de $AgNO_3$ con agitación constante. Se eliminó el exceso de iones adsorbidos en la superficie sumergiendo el filme en una mezcla $H_2O/EtOH$ en proporciones iguales con agitación constante por 30 minutos. Finalmente, se irradió la muestra (sumergida en la solución $H_2O/EtOH$), con una lámpara UV ($\lambda = 365nm$) durante 60 minutos.



Figura 2.4: Esquema de la síntesis de NP de plata en películas mesoporosas de TiO_2

La presencia y crecimiento de las NP de plata fue monitoreada por espectrofotometría

²La solución de $AgNO_3$ debe usarse rápidamente (después de su preparación), ya que el catión Ag^+ se reduce al ser expuesto a con la luz del ambiente.

UV-visible, observando el crecimiento del plasmón superficial típico de la plata.

2.3. Caracterización de los materiales obtenidos

Los materiales preparados se caracterizaron por diversas técnicas para determinar su morfología, grado de cristalinidad, espesor, porosidad, ect. A continuación se describirán las técnicas empleadas y se incluirá el tipo de preparación de la muestra requerido para cada caso.

2.3.1. Microscopía Electrónica

En este trabajo se utilizaron dos técnicas de microscopía electrónica: barrido de emisión de campo (MEB-EC) y transmisión (MET).

Con MEB-EC se determinó el arreglo poroso de los filmes, las distancias interporo y el espesor. Las medidas de MEB-EC se llevaron a cabo sobre pequeñas secciones del sustrato, en un equipo Carl Zeiss SUPRA40 en el Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (CMA-FCEyN-UBA).

Se obtuvieron micrografías de muestras soportadas sobre vidrio y sin metalizar las muestras para obtener una mejor imagen de la superficie. Para determinar el espesor de los filmes, fue necesario colocar los mismos de canto adheridos mediante cinta conductora al porta muestra.

Las medidas de MET se usaron para caracterizar la estructura tridimensional del arreglo poroso. Se realizaron en dos microscopios: Philips EM301 operado a 60 kV (CMA-FCEyN-UBA) y un equipo Philips 300 operado a 60 kV de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico de Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GM-CAC-CNEA).

Las muestras para MET se prepararon raspando el filme y depositándolo sobre una gota de etanol que recubría una grilla de cobre recubierta con carbón. Una vez evaporado el etanol, la muestra estaba lista para ser analizada.

2.3.2. Difracción de Rayos X

Para la determinación de la estructura del TiO_2 se usó Difracción de Rayos X (DRX), empleándose un Difractómetro Philips PW 1840 perteneciente a la Gerencia de Física del Centro Atómico de Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GF-CAC, CNEA) con radiación $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,5418$). Las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de $15-70^\circ$ en la escala 2θ , con una velocidad de barrido de $0.01^\circ/s$.

2.3.3. Difracción de Rayos X a bajos ángulos

Para el estudio de la estructura porosa de los sistemas fue necesaria la utilización de Dispersión de Rayos X a bajos ángulos con Incidencia Rasante (GISAXS). Está técnica es análoga la técnica de Dispersión de Rayos X a bajos ángulos con detección bidimensional (2D-SAXS), la interpretación de los resultados obtenidos por esta técnica se describe con detalle en el apéndice A. Las medidas fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Se utilizó una energía de 8 keV y el detector se colocó a una distancia D de 525.54 nm de la muestra.

2.3.4. Porosimetría Elipsométrica Ambiental

La *Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA)* es una técnica no destructiva que permite determinar el espesor, el volumen poroso y el tamaño promedio de cuello y de poro mediante la medición de los cambios de las propiedades ópticas de filmes mesoporosos

que acompañan la adsorción y desorción de un solvente orgánico o agua a temperatura ambiente. Los detalles de esta técnica se describen en el apéndice B. Las medidas se realizaron directamente sobre los filmes depositados sobre vidrio, en un equipo VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer) marca SOPRA modelo GES5A, perteneciente a la Gerencia de Química del Centro Atómico de Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GQ-CAC, CNEA). Las mediciones elipsométricas se realizaron con un elipsómetro espectroscópico ($240 \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$) de ángulo variable y el análisis de los datos fue realizado utilizando el software Winelli versión 2.2.0.7.

2.3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Las medidas UV-Visible se realizaron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, perteneciente a GQ-CAC, CNEA. Los filmes, depositados sobre vidrio, se colocaron en un porta muestra en el equipo y se midieron en el modo transmisión, con incidencia normal. Se utilizó como blanco un filme mesoporoso de TiO_2 .

2.4. Estudios de fotocatalisis

El reactor usado en los ensayos fotocatalíticos se describe en la figura 2.5. Se compone de una plancha agitadora, un agitador, un soporte de plástico que permite que el filme se pueda ubicar siempre en la misma posición y una fuente de irradiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, Toshiba, 15 W). La lámpara empleada se enciende 15 minutos para estabilizar su respuesta. Se emplearon filmes de un área geométrica de $2,5 \text{ cm}^2$, los cuales antes y después de ser evaluados se enjuagaban con *EtOH* y eran llevados a la estufa a 130°C para evitar una posible contaminación de la muestras al ser puestas en contacto con los filmes para la irradiación.

Para realizar las pruebas de fotocatalisis, se prepararon soluciones de 45, 50, 458 ppm

de nitrato de potasio una relación molar con respecto al ácido fórmico (CO_2H_2) NO_3^- : CO_2H_2 1:10. Ambos reactivos fueron de grado analítico. El volumen de las muestras fue de 10 mL y se colocaron con agitación constante bajo radiación UV ($\lambda = 365nm$) por un tiempo de 3 horas. En cada ensayo fotocatalítico se usó una muestra sin filme, como *testigo*, con la finalidad de corroborar que la radiación UV no produzca la degradación de los nitratos (NO_3^-).

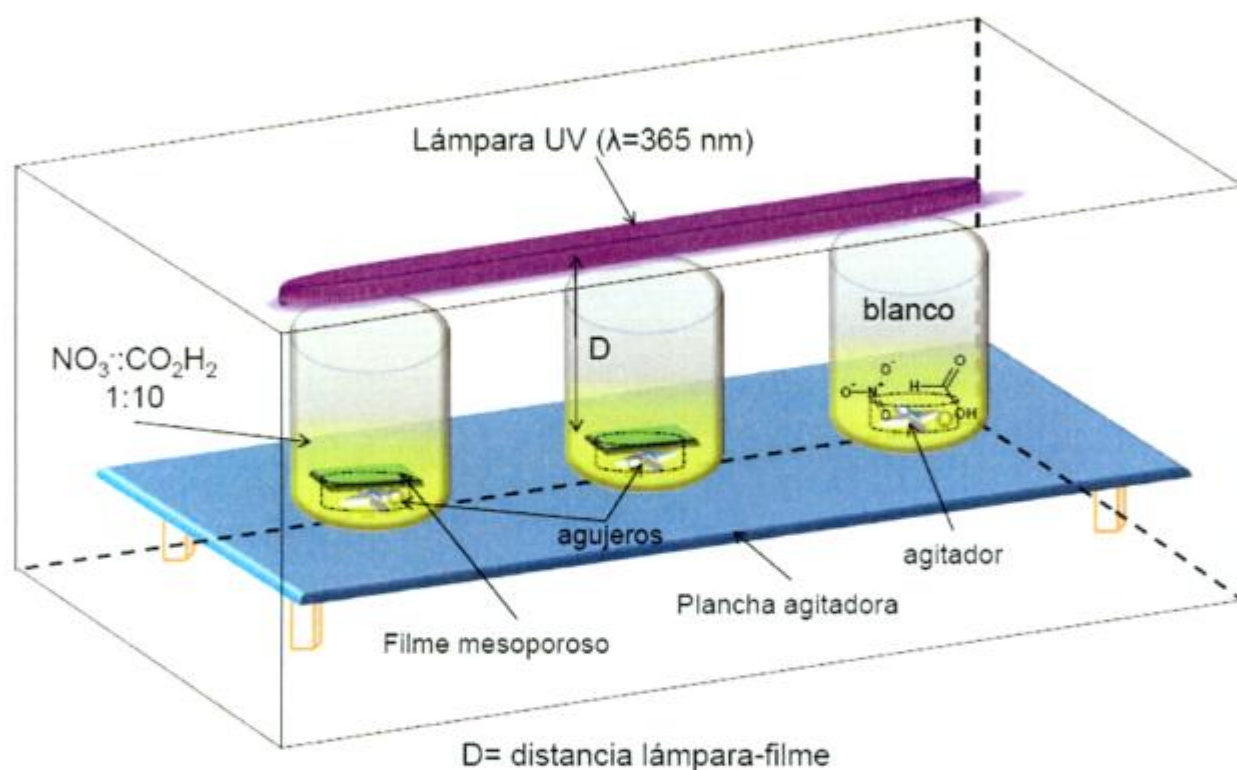


Figura 2.5: Esquema del reactor empleado para realizar fotocatálisis

Las concentraciones de nitratos y nitritos remanentes se determinaron mediante cromatografía iónica, utilizando detección inversa UV ($\lambda = 265nm$). Como eluyente se usó Biftalato de potasio (Riedel de Hæen) de concentración 4,5 mM, filtrado con un filtro de 0,45 μm de acetato de celulosa (Millipore), a un flujo de 1 mL.min⁻¹, un loop de

inyección de 200 μL , una inyectora de 400 μL y una columna de intercambio aniónico PRPX-100. Todas las corridas se realizaron a temperatura ambiente y los datos cromatográficos fueron analizados con el programa KONIKROM. Las concentraciones fueron obtenidas empleando una curva de calibración elaborada a partir de patrones de NO_3^- y nitrito (NO_2^-) con concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm, con un límite de detección de 3 ppm para NO_3^- y NO_2^- .

Para realizar los ensayos por cromatografía iónica se siguió el procedimiento que se describe a continuación: lavado de la válvula con el eluyente a un caudal de 5,0 $mL \cdot min^{-1}$ durante 2 min; purgado del sistema con un flujo de 0,5 $mL \cdot min^{-1}$ (para evitar el ingreso de burbujas), por 15 min. Posteriormente, el flujo fue aumentado a 1 $mL \cdot min^{-1}$. Se realizó un lavado cuidadoso de la jeringa con agua MilliQ para evitar la contaminación de las muestras. Se arrancó el detector, se fijó la longitud de onda de trabajo y se esperó a que se estabilizara la señal (línea de base). Posteriormente se inyectaron las muestras cada 10 min, cada una de ellas por duplicado en el siguiente orden: agua MilliQ, los patrones de NO_3^- y NO_2^- , agua MilliQ, la muestra antes de ser irradiada, el testigo, y las muestras degradadas.

Se ensayaron otras condiciones para la degradación fotocatalítica. Para esto se preparó una solución de NO_3^- de 50 ppm, se aumentó la relación molar $NO_3^- : CO_2H_2$ a 1:20 y el tiempo de irradiación a 5 horas. Para determinar las concentraciones de amoníaco (NH_3), NO_3^- y NO_2^- , se usó un espectrofotómetro UV-visible portátil DR2400 de HACH y los métodos: 8155 de salicilato, 8039 de reducción con cadmio y 8153 de sulfato ferroso, todos de la marca HACH. [5]. Las medidas realizadas empleando el equipo de HACH requieren de 10 mL de muestra. Primero se mide analito de interés a un blanco, constituido por agua MilliQ, al cual no se adicionaba reactivo alguno, luego se miden las muestras empleando el kit colorimétrico y el programa correspondiente al analito en estudio.

Para comparar con filmes, se realizaron experimentos empleando polvo de TiO_2 Degussa P25, el cual está constituido por un 80 % de anatasa y 20 % de rutilo (de acuerdo a las

especificaciones del fabricante). Se preparó una solución de 45 ppm de NO_3^- con relación molar $\text{NO}_3^- : \text{CO}_2\text{H}_2$ de 1:10 y en ella se suspendieron 4 mg de TiO_2 por cada 100 mL de solución. El tiempo de reacción fue de 3 horas y el volumen de muestra irradiado de 10 mL. La concentración de NO_3^- y NO_2^- se determinó usando un espectrofotometro UV-visible portátil DR2400 de HACH y los métodos: 8039 de reducción con cadmio y 8153 de sulfato ferroso.

Bibliografía

- [1] D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A. R. Balkenende, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1085.
- [2] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, C. Sanchez, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 9.
- [3] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.
- [4] E. Martinez, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2009**, *1*, 746.
- [5] (a) DR/2400 Spectrophotometer PROCEDURE MANUAL. HACH. (b) <http://www.hach.com>

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales obtenidos

La fotodegradación asistida por TiO_2 es un proceso de naturaleza heterogénea. Para aumentar la eficiencia y maximizar el contacto entre el catalizador y la solución es conveniente usar materiales de gran área específica. Los materiales mesoporosos presentan una mayor área específica con respecto a los polvos, además de que contienen poros en cuyo interior pueden tener lugar reacciones térmicas secundarias, y se puede obtener un grado de cristalinidad adecuado para lograr buena actividad fotocatalítica. [1].

Por esta razón, en este trabajo se ha estudiado la aplicación de filmes mesoporosos de TiO_2 , $TiO_2 - Bi$ y TiO_2 con NP de plata en FH. En este capítulo se describirá la caracterización de éstos filmes, así como el uso de los mismos en la degradación de nitratos disueltos en agua mediante el uso de radiación UV.

3.1.1. Efecto del Tratamiento Térmico en la estructura de arreglo de poros en TiO_2

Las películas mesoporosas de TiO_2 se sintetizaron usando reacciones sol-gel acopladas con AEIE, siguiendo un procedimiento existente en la literatura, [2], utilizando como agente moldeante el surfactante Pluronic F127, el cual permite desarrollar estructuras con diámetros de poro entre 2,5 y 8 nm. [3]. El uso de técnicas suaves y el depósito por dip-coating permitieron obtener filmes de calidad óptica de forma reproducible.

En este trabajo se emplearon dos TT, (ver tabla 2.1, capítulo 2). Uno de ellos (TT2) se hizo con la finalidad de evaluar el orden en la estructura porosa y el acabado en la superficie de los filmes. Además de reducir los tiempos de preparación y poder incrementar la cantidad de filmes mesoporosos sintetizados.

El estudio del efecto de los tratamientos térmicos en los filmes se realizó por las técnicas de MEB-EC y GISAXS. Las figuras 3.1 corresponden a la superficie de filmes mesoporosos de TiO_2 de 1 capa preparados (a) aplicando el TT2 y (b) empleando un TT1. Al comparar ambas imágenes, se pueden observar grietas sólo en el filme sometido al TT2 (imagen a la izquierda).

La diferencia entre el TT2 y el TT1 está dada por el menor tiempo de permanencia de los materiales tanto a HR como a las diferentes temperaturas. Por otra parte, en el TT2 los filmes experimentaron un cambio de $70^\circ C$, ya que fueron transferidos de una estufa a $60^\circ C$ a otra que estaba a $130^\circ C$ antes de depositar las capas subsiguientes. Este hecho genera mayores tensiones durante el calentamiento, lo que conduce a la formación de grietas en la superficie. En la literatura se ha reportado que es necesario que el filme permanezca por lo menos 24 h a HR para obtener estructuras mesoporosas estables y con buen acabado. [4].

En cuanto al TT1, los filmes permanecieron 24 h a HR y fue efectuado en un horno programado que permitió acceder a un calentamiento a una velocidad controlada en-

tre las diferentes temperaturas. Con ésto se logra una mayor estabilización del híbrido orgánico-inorgánico antes del deposito de las capas subsiguientes, de modo que se obtienen superficies sin grietas. [5].

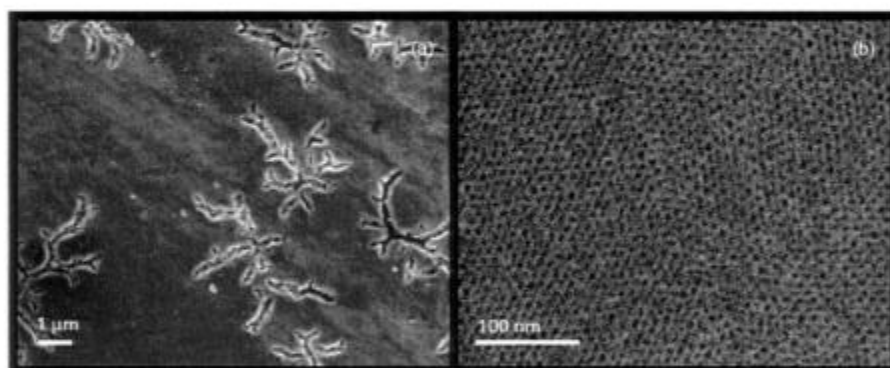


Figura 3.1: Imágenes de MEB-EC de la superficie de filme mesoporoso de 1 capa de TiO_2 sintetizado empleando: (a) Tratamiento térmico corto, TT2. (b) Tratamiento térmico largo, TT1.

Las distancias interporo y los arreglos mesoporosos característicos de los diferentes filmes se determinaron a partir del estudio combinado de mediciones de GISAXS, MEB-EC y MET. Las muestras analizadas fueron calcinadas a $350^{\circ}C$ con el fin de eliminar el surfactante, por lo que los estudios fueron realizados sobre el óxido con poros libres de material orgánico.

Mediante el uso de MEB-EC fue posible observar el ordenamiento de poros en superficie y el espesor de los filmes. La figura 3.2 (a) muestra una típica imagen de la superficie de un filme mesoporoso de TiO_2 . En esta micrografía los poros corresponden a las zonas más oscuras; los mismos son de aproximadamente 8 nm . La figura 3.2 (b) es un corte de la misma muestra para apreciar el espesor del filme, el cual es de alrededor de 520 nm . Se diferencian claramente el sustrato, la capa no mesoporosa y la capa mesoporosa.

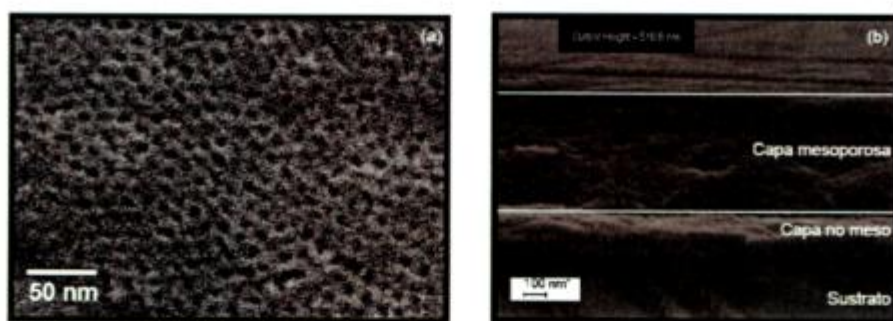


Figura 3.2: (a) Imagen de MEB-EC de la superficie de filme mesoporoso de TiO_2 de 5 capas preparado con TT1. (b) Imagen de MEB-EC de perfil de filme mesoporoso de TiO_2 de 5 capas sintetizado con TT1.

La micrografía tomada por MET permite observar líneas constituidas por círculos oscuros y claros interconectados. En la figura 3.3 es posible apreciar la proyección de los planos de poros que corresponden a una estructura mesoporosa ordenada en la cual los poros constituyen las regiones más claras que se encuentran rodeados por zonas más oscuras que corresponden al óxido de titanio.

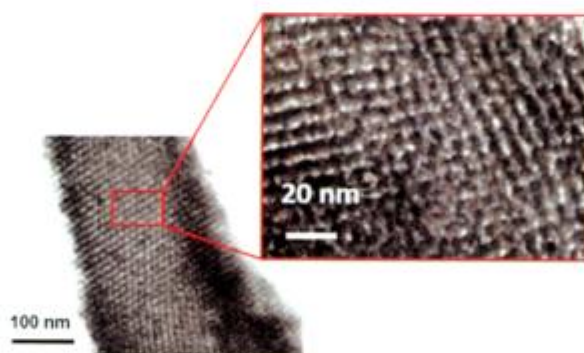


Figura 3.3: Imagen tomada por MET de film mesoporoso de TiO_2 preparado con TT2

Se utilizó la técnica de GISAXS para estudiar el arreglo de poros. La figura 3.4 (a) muestra un patrón de difracción obtenido para un filme de TiO_2 mesoporoso de 4 capas sometido a TT2. Este sistema presenta una estructura porosa cúbica centrada en el cuerpo $Im\bar{3}m$.

La indexación de estos puntos indica que la estructura porosa está orientada con el plano $[-110]$ perpendicular a la superficie del filme. [6].

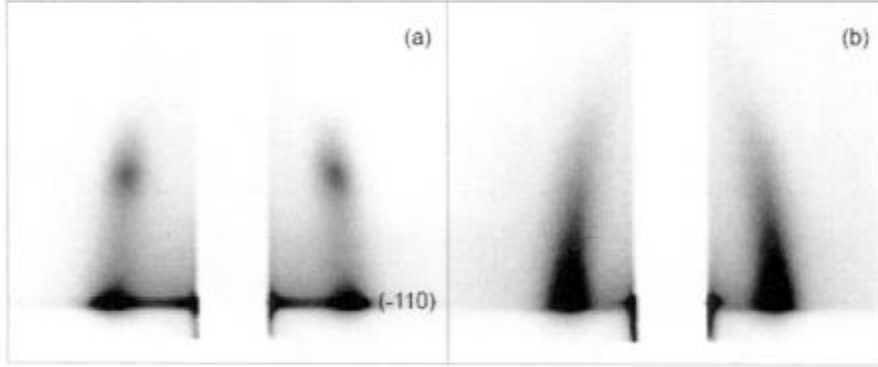


Figura 3.4: Patrón de GISAXS para filmes mesoporosos de TiO_2 de 4 capas realizados con: (a) TT2. (b) TT1.

Se puede observar que los puntos del diagrama de difracción no se encuentran sobre un círculo, como cabría esperar para una estructura cúbica, sino sobre una elipse. Ésto se debe a que la estructura cúbica está deformada uniaxialmente a lo largo del eje z , debido a la adhesión del filme al sustrato que impide la contracción en el plano xy (ver apéndice A). La contracción en z genera una transformación de la estructura cúbica $Im\bar{3}m$ a una triclinica $P1$, [4, 7]. Sin embargo, para facilitar la asignación de los planos y la comprensión visual de la estructura se mantendrá la nomenclatura de las estructuras no contraídas.

El patrón de GISAXS de un filme mesoporoso de TiO_2 de 4 capas sometido a TT1 se muestra en la figura 3.4 (b) y presenta un halo de difracción en vez de puntos, correspondiendo a una estructura mesoporosa con orden de poros a corto alcance.

Una comparación entre ambas figuras permite observar que para el filme preparado con el TT2 se obtuvo una estructura porosa bcc y que para el sintetizado con el TT1 se generó una estructura mesoporosa que tiene orden de poros a corto alcance. Éstos resultados junto a las distancias interporo y los arreglos porosos obtenidos se presentan en la tabla 3.1. Se puede ver que las distancias características en ambos filmes son equivalentes.

Tratamiento térmico	Estructura porosa	Grupo espacial	Planos de poros	Distancia característica (nm)
Corto	bcc	$Im\bar{3}m$	(-110)	11,8
	bcc	$Im\bar{3}m$	(110)	3,9
Largo	orden a corto	–	–	11,9
	alcance	–	–	3,9

Tabla 3.1: Distancias interplanares y estructura de los arreglos de poros para filmes mesoporoso de TiO_2 de 4 capas con distintos tratamientos térmicos. *bcc*: cúbica centrada en el cuerpo.

Al contrastar los resultados obtenidos por GISAXS (tabla 3.1) para los dos TT se puede apreciar que el TT1 genera una superficie sin grietas pero con orden en la estructura porosa de corto alcance, mientras que con el TT2 se obtienen sistemas de poros ordenados en poco tiempo, pero con grietas. El efecto de las grietas en la superficie puede ser importante al considerar la aplicación de los filmes, ya que no es lo mismo la utilización de estos materiales en catálisis donde las grietas pueden no afectar la eficiencia del material que para fines ópticos donde es necesario un buen acabado superficial.

3.1.2. Determinación del espesor y propiedades de sorción de filmes mesoporosos de TiO_2

La aplicación de películas mesoporosas en FH requiere del uso de filmes de grandes espesores. El espesor en los filmes fue controlado mediante el depósito de múltiples capas sucesivas de material mesoporoso. Los filmes se prepararon depositando desde 1 hasta 8 capas de TiO_2 mesoporoso dependiendo del grosor deseado.

El depósito de las capas mesoporosas se hizo a bajas velocidades de extracción con la finalidad de minimizar la tensión generada en el sistema por la adición de cada capa. [8]

El espesor, el volumen poroso y el tamaño promedio de cuellos y de poros de las muestras

calcinadas a $350^{\circ}C$ se midieron empleando PEA. [9, 10]. Los resultados obtenidos para el espesor por esta técnica se resumen en la tabla 3.2.

N° de capas mesoporosas	Tratamiento Térmico (TT) ($^{\circ}C$)	Espesor (nm)
1	LARGO (60-200)	125
2		217
3		340
4		436
5		570
6		670
7		737
8		824
1	CORTO (60-130)	130
2		217
3		353
4		434
5		554

Tabla 3.2: Resultados obtenidos por PEA para filmes de TiO_2 mesoporoso

El espesor medido por PEA para los filmes de TiO_2 mesoporoso sometidos a TT1 de 1, 5 y 8 capas es de 125 nm, 570 nm y 824 nm, respectivamente, siendo muy parecidos a los espesores obtenidos para los filmes de TiO_2 mesoporoso sometidos a TT2, por lo que se estima que cada capa genera un aumento de aproximadamente 100 nm en el espesor total del filme (ver figura 3.5). Los espesores determinado por PEA pudieron ser contrastados con medidas directas realizadas por MEB-EC (ver tabla 3.3), encontrando concordancia entre ambas técnicas.

N° de capas mesoporosas	Tratamiento Térmico (TT) ($^{\circ}C$)	Espesor (nm)
1	LARGO (60-200)	135
4		466
5		520
8		835

Tabla 3.3: Resultados obtenidos por MEB-EC para filmes de TiO_2 mesoporoso

La figura 3.5 corresponde a un gráfico en el que se representa el espesor de los filmes en función del número de capas de TiO_2 mesoporoso. Si bien la relación es lineal debe tenerse en cuenta que existe una limitante en cuanto al espesor máximo que puede obtenerse utilizando la técnica *dip coating*, ya que a partir de ciertos espesores ($\approx 700\text{ nm}$) el filme comienza a desprenderse del sustrato.

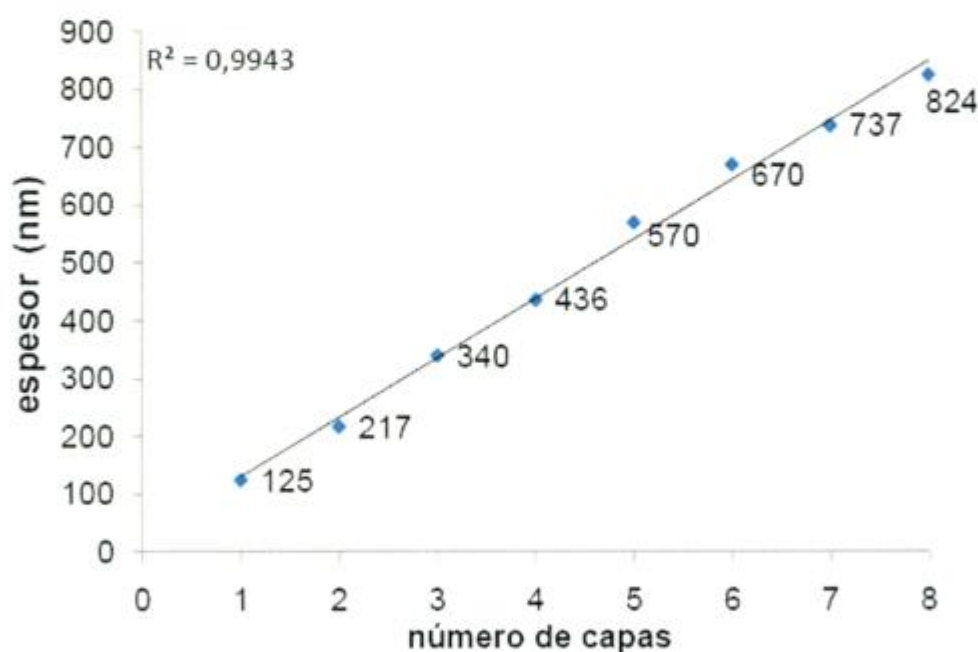


Figura 3.5: Espesor Vs número de capas de TiO_2 mesoporoso sintetizadas empleando TT1

Las figuras 3.6 (a) y 3.6 (b) muestran curvas elipsométricas de filmes de 1 y 5 capas de TiO_2 mesoporoso calcinados a $350^\circ C$. Se graficó el porcentaje de volumen poroso ocupado por agua adsorbida (V_{ads}/V_p) en función de la presión de vapor de agua relativa a la presión de saturación (P/P_s). En estas isothermas se puede observar una forma del tipo IV, según la clasificación de Brunauer. [11]. Este tipo de isothermas con histéresis entre la rama de adsorción y la de desorción es característica de los óxidos inorgánicos mesoporosos. El ciclo de histéresis es de tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo que indica poros de tamaño uniforme.

Las medidas elipsométricas demostraron que los filmes preparados presentan un gran volumen poroso accesible desde la solución, tal cual se requiere para usos en fotocatalisis. Los resultados de porosimetría arrojaron valores de porosidad de alrededor de 33 % en volumen. El volumen absorbido en función de la presión relativa de H_2O para las figuras 3.6 (a) y (b) presenta cambios abruptos entre p/p_s 0,55 y 0,65, correspondientes a la condensación y eva-poración capilar del agua dentro de los mesoporos. Este proceso puede modelarse utilizando la ecuación de Kelvin (ver apéndice B) de forma de estimar una distribución de tamaño de poros, que se presenta en las figuras 3.6 (c) y (d). El diámetro de los poros (8 nm) y de los cuellos (5nm) medidos por esta técnica presenta concordancia con el obtenido por MEB-EC. Además, es acorde a lo encontrado en bibliografía para el agente formador de poros empleado (Pluronic F127), [12], y permaneció constante conforme aumentaba el número de capas en los filmes.

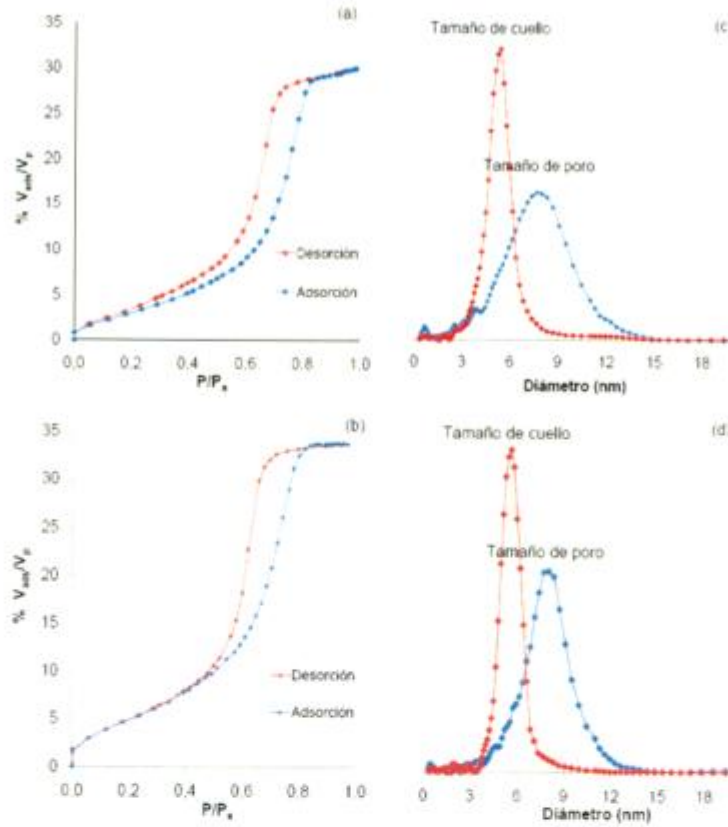


Figura 3.6: Fracción de volumen adsorbido de filmes mesoporosos de TiO_2 preparados por TT1 de: (a) 1 capa, (b) 5 capas . Distribución de tamaño de cuello y poro de filmes mesoporosos de TiO_2 sintetizados por TT1 de: (c) 1 capa, (d) 5 capas.

3.1.3. Cristalinidad

Para la determinación de la estructura cristalina del óxido se emplearon difracción de electrones (DE) y DRX.

La figura 3.7 muestra un diagrama de difracción típico para un filme de 1 capa de TiO_2 mesoporoso sintetizado aplicando TT1. En esta figura puede observarse la ausencia de puntos o anillos, lo que indica que las muestras de TiO_2 presentan estructura amorfa.



Figura 3.7: Diagrama de difracción de electrones por MET de filme de 1 capa de TiO_2 mesoporoso sintetizado aplicando TT1

En la figura 3.8 se comparan los patrones de difracción de rayos X de un filme de TiO_2 mesoporoso y de TiO_2 comercial. En la figura 3.8 (a) no se observa ninguno de los picos que presenta el TiO_2 (Degussa P25)⁴, por lo que el TiO_2 mesoporoso presenta baja cristalinidad.

Para evaluar el efecto de temperaturas mayores en la cristalinidad de los materiales, se calentó por 15 *min* a $400^\circ C$ un filme de TiO_2 mesoporoso de 4 capas. El diagrama de difracción de RX obtenido coincidió con el ilustrado en la figura 3.8 (a). Los resultados obtenidos por DE y DRX presentan concordancia e indican que los materiales de TiO_2 sintetizados en este trabajo presentan poca cristalinidad y coinciden con los reportes en la bibliografía para filmes de TiO_2 mesoporoso puro [13] y TiO_2 mesoporoso dopado con *Bi* [14] los cuales indican que la formación de la fase anatasa comienza por encima de $400^\circ C$.

⁴El patrón de DRX del P25 fue tomado de la referencia [15] y éste fue realizado empleando radiación $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,5406$), la misma que para las muestras.

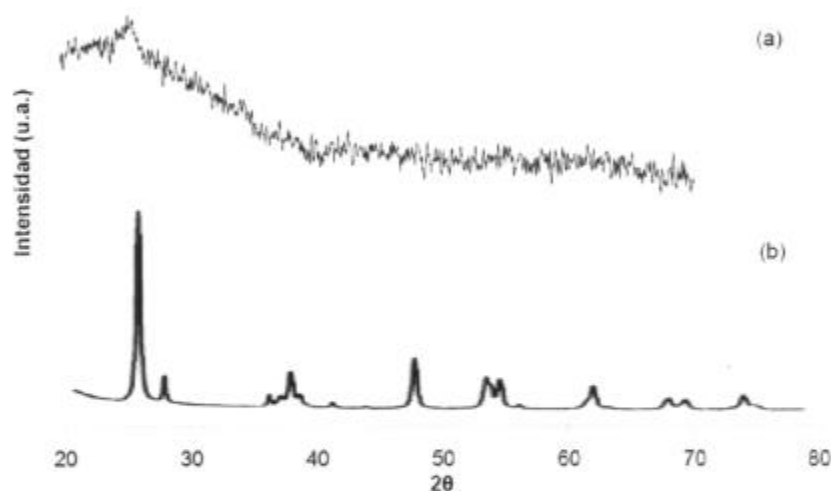


Figura 3.8: Diagrama de difracción de rayos X de: (a) TiO_2 comercial P25. (b) TiO_2 sintetizado por TT1.

3.1.4. Filmes mesoporosos de óxido de titanio dopados con bismuto $TiO_2 - Bi$

Al utilizar reacciones en fase líquida, la técnica de sol-gel permitió preparar materiales dopados en forma directa, incorporando bismuto a la solución precursora para preparar los filmes de $TiO_2 - Bi$.

El espesor de los filmes de $TiO_2 - Bi$ se determinó empleando PEA en combinación con MEB-EC, obteniéndose concordancia entre ambas técnicas. Los resultados obtenidos por PEA se encuentran en la tabla 3.4

Los resultados obtenidos para el espesor de los filmes de $TiO_2 - Bi$ son similares a los obtenidos para los filmes de TiO_2 mesoporoso, indicando que la presencia de bismuto no altera el espesor de los filmes.

N° de capas mesoporosas	Tratamiento Térmico (TT) ($^{\circ}C$)	Espesor (nm)
1	CORTO (60-130)	131
2		263
3		374
4		472
5		544

Tabla 3.4: Resultados obtenidos por PEA para filmes de $TiO_2 - Bi$

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas por PEA se muestran en la figura 3.9 (a). Se puede observar que son similares a las correspondientes a los filmes de TiO_2 sin dopar, de manera que los filmes de $TiO_2 - Bi$ presentan mesoporos de tamaño uniforme. El incremento del $\%V_{ads}$ se produce entre los valores de p/p_s entre 0,45 y 0,55 y los valores de volumen poroso son de aproximadamente 30 %.

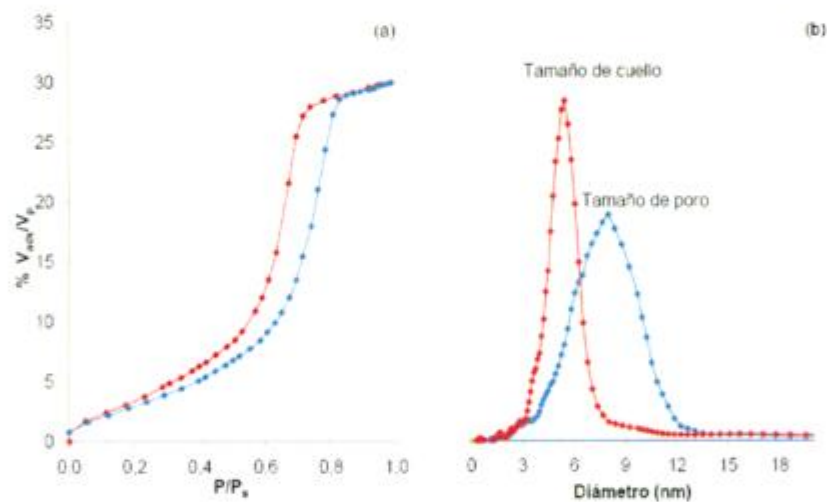


Figura 3.9: (a) Fracción de volumen adsorbido de filme mesoporoso de 1 capa de $TiO_2 - Bi$. (b) Distribución de tamaño de cuello y poro de filmes mesoporosos de $TiO_2 - Bi$.

En la figura 3.9 (b) se observa que al igual que en los filmes de TiO_2 mesoporoso el valor para el diámetro de los poros y cuellos es de aproximadamente 8 y 5 nm, respectivamente. Este resultado era esperado ya que para la preparación del sol TBM se empleó el mismo

Pluronic F127.

Mediante el uso de MEB-EC fue posible comparar la superficie de los filmes mesoporosos de $TiO_2 - Bi$ (figura 3.10 (a)) con la de los filmes de TiO_2 (figura 3.2 (a)), encontrándose que ambas superficies presentan sistemas con orden de poros. En la imagen de la izquierda pueden observarse grietas ya que los filmes dopados con Bi fueron hechos utilizando TT2. La presencia de grietas no representa un problema ya que los filmes se aplicaron en FH.

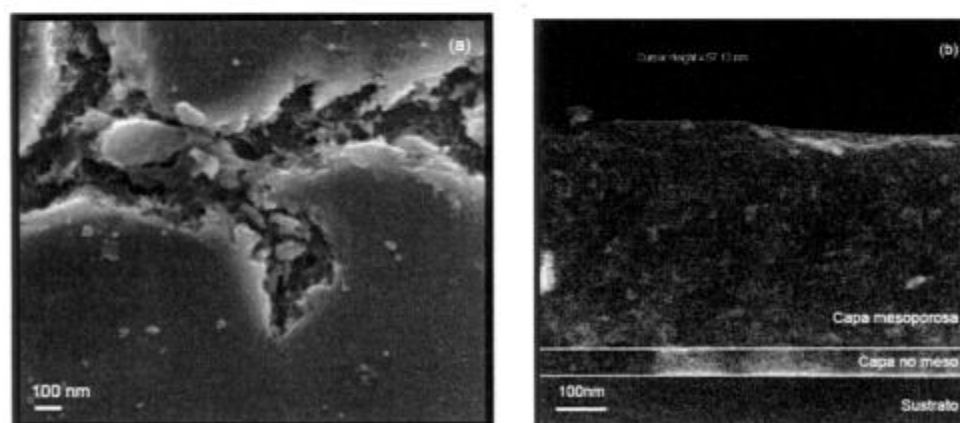
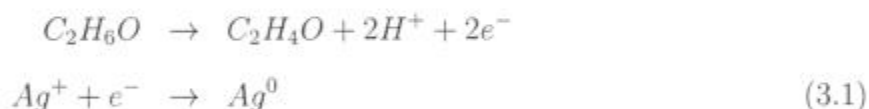


Figura 3.10: (a) Imagen de MEB-EC de la superficie de filme mesoporoso de $TiO_2 - Bi$ de 5 capas preparado con TT2. (b) Imagen de MEB-EC de perfil de filme mesoporoso de $TiO_2 - Bi$ de 5 capas preparado con TT2.

La micrografia en la figura 3.10 (b) corresponde a la imagen de perfil del filme mesoporosos de $TiO_2 - Bi$, se distinguen con claridad el sustrato, la capa no mesoporosa y la capa mesoporosa. Comparando esta figura y la 3.10 (a) con las imagenes obtenidas para TiO_2 puro (figura 3.1) se puede apreciar que el dopar con Bi no genera cambios en la superficie de los filmes, ni en su estructura porosa.

3.1.5. NP de plata en filmes mesoporosos de TiO_2

Los filmes con NP de plata se prepararon a partir de filmes de TiO_2 mesoporoso previamente calcinados mediante fotoreducción de Ag^+ utilizando $EtOH$ como reductor. [16]. Las hemireacciones de óxido-reducción que dan origen a las NP de plata a partir de los reactivos utilizados se describen a continuación:



Por su parte los pares e^-/h^+ generados en el TiO_2 sometido a radiación UV catalizan las hemireacciones anteriores mediante la siguiente ecuación: [16]



Para evitar el deposito de partículas de plata en la superficie del filme; y que los poros se llenen completamente con plata metálica impidiendo el acceso de iones NO_3^- , se empleó una estrategia de impregnación, que recurre a una baja concentración de Ag^+ dentro de los poros antes de la reducción. [16].

Una vez depositadas las NP de plata se observa que los filmes cambiaron su coloración, pasando de transparentes figura 3.11 (a, b) a marrón figura 3.11 (c). La coloración intensa del filme de TiO_2 puesto en contacto con la solución de plata indica que se produjo plata metálica dentro o sobre este filme.

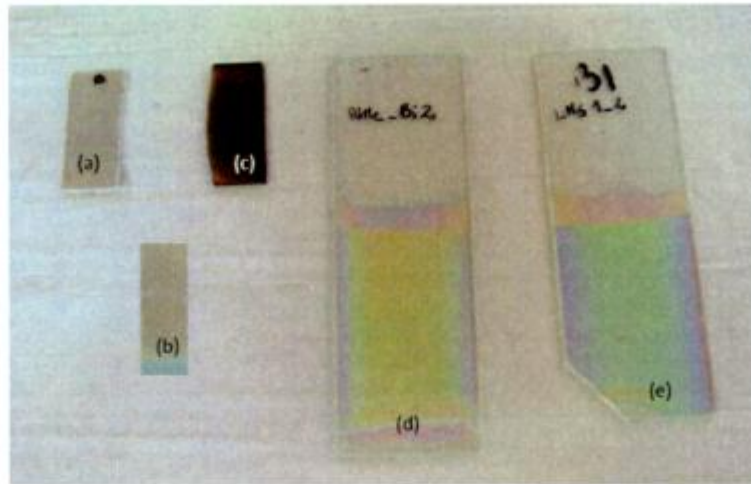


Figura 3.11: Fotografías de filmes. (a) Filme de 1 capa no mesoporosa de TiO_2 con TT1 largo. (b) Filme de 1 capa mesoporosa de TiO_2 con TT1 largo. (c) Filme de 1 capa mesoporosa de TiO_2 con NP de Ag . (d) Filme de 2 capas mesoporosas de $TiO_2 - Bi^{+3}$. (e) Filme de 2 capas no mesoporosas de TiO_2 con TT corto.

El cambio de las propiedades ópticas en los filmes se caracterizó espectroscopia UV-Vis. En la figura 3.12 se puede observar la presencia de un plasmón³, el cual se encuentra en el visible y es el responsable de la coloración marrón de los filmes con NP de plata.

³Un plasmón es un tipo de excitación elemental en sólidos, un cuanto de oscilación del plasma.

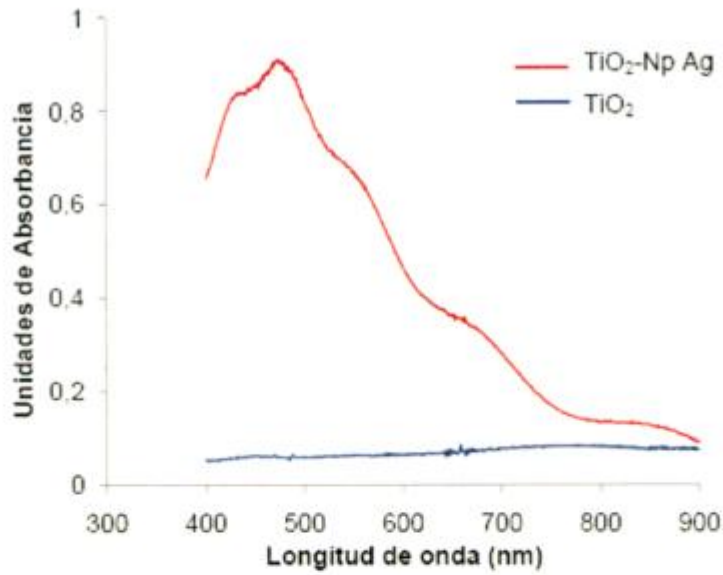


Figura 3.12: Espectro UV-visible de filmes TiO_2 y $TiO_2 - Ag$

3.2. Ensayos fotocatalíticos

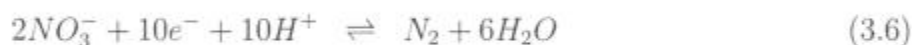
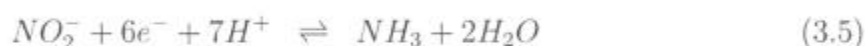
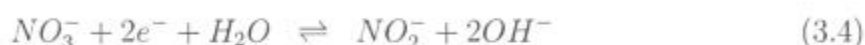
Para los ensayos fotocatalíticos se emplearon los 3 distintos tipos de filmes sintetizados: TiO_2 mesoporoso preparado por TT1 y TT2, $TiO_2 - Bi$ y TiO_2 con NP de plata. En la literatura se ha reportado que es necesario el uso de un captador de huecos para que el TiO_2 fotocatalice la degradación de nitratos (NO_3^-). [17, 18].

Se usó ácido fórmico (AF) como captador de huecos, ya que este ácido carboxílico presenta en su estructura química un sólo átomo de carbono, y al oxidarse sólo genera un producto gaseoso. Además existen numerosos reportes en los que usan este ácido [19, 20], lo que permite una comparación de los resultados con otros trabajos.

El mecanismo de reacción entre el AF y el NO_3^- no es bien conocido, aunque se ha sugerido que se inicia con la oxidación del ácido adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador que da un ión radical: [21]



La degradación del ión nitrato puede expresarse según las siguientes hemireacciones: [19]



3.2.1. Estudio del TiO_2 en la degradación de NO_3^-

Degradación de NO_3^- con filmes mesoporosos de TiO_2

Para los ensayos fotocatalíticos utilizando filmes de TiO_2 mesoporoso se estudió el efecto de distintas concentraciones de nitrato y del grosor del filme. Se utilizaron 10 mL de solución de 458 y 45 ppm de NO_3^- manteniendo constante una relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:10, así como la distancia lámpara-filme en 3,5 cm. El área geométrica de los filmes empleados fue de 2,5 cm². Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 3.5.

$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Tiempo (horas)	Nº de capas (TiO_2)	ppm/cm^2h degradados de NO_3^-	NO_2^- (ppm)	Distancia lámpara - filme (cm)
458	0,073	3	8	4,3	< LD	3,5
45	0,0073	3	8	4,5	<LD	
			5	0,2		
			4	0,2		
			4*	0,5		
			1	0,1		

Tabla 3.5: Resultados de fotocatálisis utilizando filmes de TiO_2 mesoporoso. (*) Filme TiO_2 calentado por 15 minutos a 400°C.

Los ensayos de fotodegradación de nitratos disueltos en agua muestran una fuerte dependencia con el grosor de los filmes empleados. En el gráfico de la figura 3.13 se puede observar que a medida que aumenta el espesor de los filmes de TiO_2 mesoporoso se incrementa la actividad fotocatalítica de los mismos, resultando el filme de 8 capas el más eficiente para fotodegradar NO_3^- .

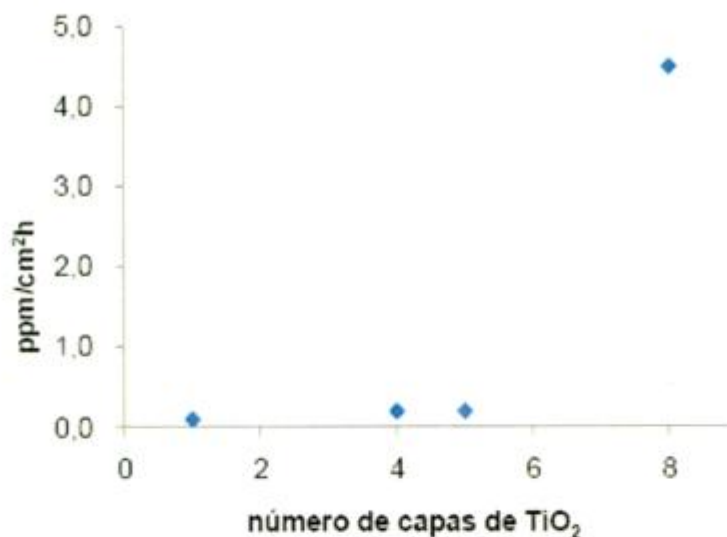


Figura 3.13: ppm/cm^2h degradados de NO_3^- en función del espesor

En condiciones similares de concentración de reactivos e irradiación, un filme de 8 capas de TiO_2 mesoporoso descompone alrededor de 23 veces más ppm/cm^2h que un filme de 5, aún si su espesor es menos de dos veces mayor. Esta diferencia entre el espesor del filme y la eficiencia de degradación puede deberse a la mayor absorción de luz UV por el filme más grueso y a que la cantidad de oxígeno disuelto en solución juegue un papel en contra para los filmes más delgados. En un SC, los electrones libres (en la BC) o atrapados, pueden reducir al oxígeno adsorbido, por lo tanto se propone que pueda darse una competencia entre la reducción del O_2 y el ión NO_3^- . Para verificar esta hipótesis convendría realizar los experimentos en condiciones de atmósfera inerte.

En la tabla 3.5 se puede apreciar que para 3 h de irradiación el ión NO_2^- , si estaba presente, lo estaba por debajo del límite de detección ($< LD$) en todos los filmes ensayados. Estos resultados son muy satisfactorios ya que se desea evitar la aparición de NO_2^- por ser éste aún más tóxico y perjudicial para la salud que el NO_3^- . [22].

Al comparar 2 filmes cuya temperatura final de calcinación fue distinta (filmes mesoporosos de 4 capas de TiO_2 , tabla 3.5), se observa que el filme que fue calentado por 15

minutos a 400°C degrada más $\text{ppm}/\text{cm}^2\text{h}$ con respecto al que sólo fue calentado hasta 350°C . Aunque estructuralmente ambos filmes son iguales, el incremento en la eficiencia fotocatalítica se atribuye al aumento de la proporción de núcleos de anatasa en el TiO_2 como consecuencia del incremento en la temperatura de calcinación. [23].

Es importante señalar que se obtuvieron resultados equivalentes en la degradación de NO_3^- al usar filmes del mismo grosor con distintos tratamientos: TT1 y TT2 (ver tabla 2.1). Con ésto se puede concluir que las grietas presentes en la superficie no representan un problema en la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Degradación de NO_3^- con respecto al tiempo

La desaparición del NO_3^- con respecto al tiempo de irradiación UV de las soluciones en contacto con un filme de TiO_2 mesoporoso de 8 capas se muestra en la figura 3.14. Las concentraciones fueron determinadas a partir de mediciones de NO_3^- en la solución remanente por cromatografía iónica.

Para 1 h de reacción se degradó alrededor del 10 % de NO_3^- . Para 3 h de reacción la concentración de NO_3^- se redujó en un 36 %, y la concentración de NO_2^- estaba por debajo de los límites de detección. Finalmente, transcurridas 5 hs de reacción, se alcanzó una conversión de NO_3^- del 65 %.

En la figura 3.14 se puede observar que la reacción es de orden cero con respecto al NO_3^- . Esta afirmación puede verificarse con los resultados de la tabla 3.5 donde se puede apreciar que al aumentar la concentración de NO_3^- de 45 a 458 ppm la velocidad de reacción se mantiene igual.

Degradación de NO_3^- con P25

Con fines comparativos, se estudió la capacidad fotocatalítica de una masa equivalente de TiO_2 en polvo (Degussa P25) con respecto a la de un filme de TiO_2 de 8 capas.

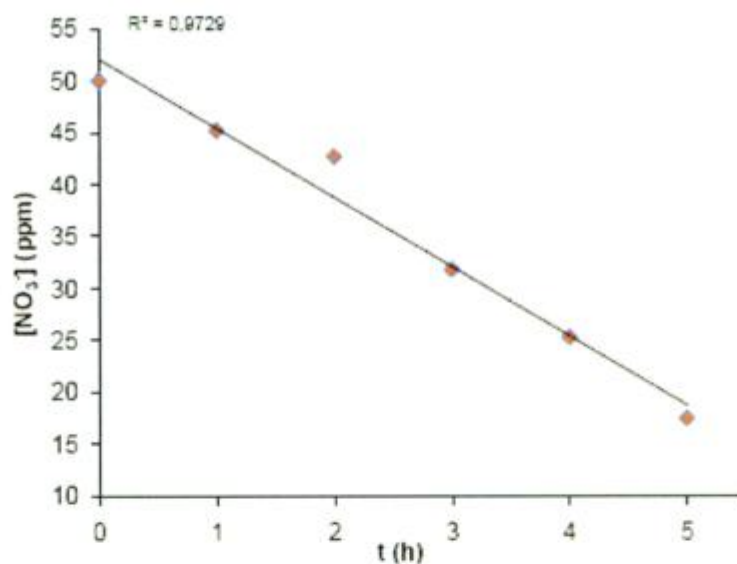


Figura 3.14: Desaparición del NO_3^- con respecto al tiempo usando filmes de TiO_2 mesoporoso de 8 capas de área geométrica de 2.5 cm^2 .

Para el calculo de la masa de TiO_2 presente en un filme mesoproso se empleó la siguiente ecuación:

$$m = area * espesor * (1 - frac.porosa) * \rho(TiO_2) \quad (3.7)$$

La masa de P25 usada fue de $4mg/100mL$. Se emplearon las mismas condiciones utilizadas para los filmes: $10mL$ de solución de NO_3^- , 3 h de irradiación, relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:10, y distancia lámpara-filme de $3,5cm$. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.6.

Tipo de material	$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Tiempo (horas)	$ppm/mg.h$ degradados de $[NO_3^-]$
Polvo	45	0,0073	3	19
Filme	45	0,0073	3	28

Tabla 3.6: Resultados de fotocátalisis usando TiO_2 Degussa P25.

Al comparar los resultados de TiO_2 en los filmes con el polvo, se puede observar que para igualdad de masa expuesta, la reacción fotocatalítica en los filmes resultó ser más eficiente que en el polvo. Este hecho se atribuye a que en los filmes mesoporosos hay mayor superficie de contacto y área específica que en el polvo. Además al ser los filmes mesoporosos películas continuas de óxido puede suponerse que una vez producidos los pares e^-/h^+ , éstos tienen más superficie disponible viajar a lo largo del material antes de recombinarse.

3.2.2. Estudio de filmes mesoporosos de $TiO_2 - Bi$ y TiO_2 con NP de plata en la degradación de NO_3^-

Se ha reportado en la literatura que es posible aumentar la fotoreactividad usando SC compuestos o dopados. [24]. Algunos autores señalan que es posible aumentar el rendimiento cuántico de una reacción fotocatalítica introduciendo una adecuada cantidad de defectos superficiales que actúen como trampas de los portadores de carga y aumenten el tiempo de vida del par e^-/h^+ . En el caso del TiO_2 un método efectivo se obtiene al controlar las propiedades superficiales del mismo introduciendo defectos en la red al dopar selectivamente con metales. [25]. En este trabajo se ensayaron filmes dopados con bismuto ($TiO_2 - Bi$) y filmes de nanocompuestos con plata ($TiO_2 - Ag$).

En la tabla 3.7 se reportan los resultados obtenidos para degradación de NO_3^- usando los filmes de $TiO_2 - Ag$ para condiciones de reacción de 3 h, 10 mL de solución, relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:10, distancia lámpara-filme 3,5 cm y área geométrica del filme de 2,5 cm².

Se puede apreciar que para las mismas condiciones un filme de 8 capas de $TiO_2 - Ag$ degrada alrededor de 4,5 veces más ppm/cm²h que un filme de 5 capas y 7 veces más que un filme de 4 capas. Al comparar éstos resultados con los obtenidos para los filmes de TiO_2 mesoporoso sin plata se observa que los filmes de 8, 5 y 4 capas con NP de plata

$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Tiempo (horas)	Nº de capas (TiO_2)	ppm/cm^2h degradados de NO_3^-	NO_2^- (ppm)	Distancia lámpara - filme (cm)
458	0,073	3	8	7,2	< LD	3,5
45	0,0073	3	8	7,3	< LD	3,5
			5	1,6		
			4	1,0		

Tabla 3.7: Resultados de fotocátalisis utilizando filmes de $TiO_2 - Ag$.

sufren un incremento en la actividad fotocatalítica de 1,6, 3,2 y 5 veces, respectivamente. La inclusión de NP de Ag en los filmes tiene un importante efecto en la actividad fotocatalítica ya que ofrecen sitios de captura para los electrones y huecos generados, además de sitios de adsorción para el nitrato. [25]. Además, las NP de Ag inducen a una separación efectiva del par e^-/h^+ e inhiben su recombinación. [26].

Al comparar los valores obtenidos para los distintos filmes de TiO_2 puro con los dopados con Bi^{+3} (tabla 3.8) se observa que este ion genera solo un leve incremento en la eficiencia fotocatalítica. Éstos resultados son similares a los obtenidos por otros autores [24, 27] al emplear $TiO_2 - Bi$ en la degradación de otros contaminantes mediante el uso de fotocátalisis.

$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Tiempo (horas)	Nº de capas (TiO_2)	ppm/cm^2h degradados de NO_3^-	NO_2^- (ppm)	Distancia lámpara - filme (cm)
45	0,0073	3	5	0,4	< LD	3,5
			4	0,3		
			1	0,3		

Tabla 3.8: Resultados de fotocátalisis utilizando filmes de $TiO_2 - Bi$.

Hoffmann y colaboradores [22] argumentaron que existe una concentración óptima del dopante para que la fotoreactividad del TiO_2 sea máxima. Para el Bi dicha concentración esta entre los valores de 1 a 2 % en masa. [14, 27]. Por lo que, resultaría interesante estudiar la eficiencia catalítica en la degradación de nitratos al variar la concentración del Bi y de

esta forma determinar la concentración óptima de este elemento.

Al comparar los filmes de $TiO_2 - Bi$ de 5, 4 y 1 capas con los de TiO_2 sin dopar se observa que los primeros degradan 2, 1,5 y 3 veces más NO_3^- . Con respecto a los filmes de $TiO_2 - Ag$ se puede apreciar que los filmes de 4 y 5 capas con NP de Ag degradan 3 y 4 veces más ppm/cm^2h que los dopados con Bi , tal que los filmes con mayor eficiencia fotocatalítica son los que poseen NP de plata.

Ensayos fotocatalíticos aumentando la distancia lámpara-filme

Para este ensayo se emplearon filmes de 5 capas de $TiO_2 - Bi$ y TiO_2 con NP de Ag para condiciones de reacción de 3 h, 10 mL de solución de NO_3^- , relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:10, distancia lámpara-filme de 5 cm y área geométrica del filme de $2,5\text{ cm}^2$. En la tabla 3.9 puede apreciarse que al aumentar la distancia lámpara-filme de 3,5 a 5,0 cm, disminuye la cantidad de ppm/cm^2h de NO_3^- degradados.

$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Tiempo (horas)	Dopante	ppm/cm^2h degradados de NO_3^-	NO_2^- (ppm)	Distancia lámpara - filme (cm)
45	0,0073	3	<i>Bi</i>	0,3	< LD	5,0
			<i>Ag</i>	1,0	< LD	

Tabla 3.9: Resultados de fotocatálisis para filmes de 5 capas de $TiO_2 - Bi$ y $TiO_2 - Ag$ para una distancia lámpara-filme de 5 cm.

Como se explicó en la sección 1.3.1, algunos autores [19] señalan que la velocidad de reacción muestra una dependencia con la intensidad de iluminación (ver figura 1.3), inicialmente de forma lineal, luego la dependencia cambia a la raíz cuadrada de la intensidad, y finalmente, sigue aumentando hasta el punto en el que la velocidad de reacción se hace constante e independientemente de la cantidad de fotones que entran en el reactor. [20].

Los resultados de la tabla 3.9 indican que en las condiciones del ensayo, la cantidad de radiación juega un papel preponderante en la cinética de degradación y que el orden de

reacción con respecto al NO_3^- es cero.

La suposición anterior pudo ser verificada en los filmes de TiO_2 y $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ en los cuales al cambiar la concentración de reactivos: (ver tablas 3.5 y 3.7) el aumento en 10 veces de la concentración de nitrato en solución no genera un cambios en la cantidad de material fotodegradado. Si la concentración del NO_3^- fuese un factor importante en la velocidad de reacción debería esperarse un cambio drástico en la cantidad de material degradado. Este resultado permite concluir que en estas condiciones la velocidad de reacción está totalmente controlada por la cantidad de fotones incidentes, y que la cantidad de pares electrón-hueco que se recombina sin dar lugar a la fotodegradación es independiente de la concentración de este reactivo.

Estudio de la degradación de NO_3^- con filmes de TiO_2 mesoporoso y TiO_2 con NP de Ag para 5 h de irradiación

Para el filme de mayor eficiencia en la degradación de NO_3^- se aumentó el tiempo de reacción a 5 horas y la relación molar $[\text{NO}_3^-] : [\text{CO}_2\text{H}_2]$ de 1:10 a 1:20, manteniendo la distancia lámpara-filme en 3,5 cm. Para estas nuevas condiciones de reacción se determinó la concentración de NH_3 y NO_2^- por espectroscopia UV-Vis. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.10:

Se puede apreciar de la tabla 3.10 que luego de 5 h la concentración inicial de NO_3^- de 50 ppm se redujo a 12,5 y 18 ppm por el uso de los los filmes de $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ y TiO_2 mesoporoso, la concentración de NH_3 generada es de 0,7 y 0,4 ppm y la del ion NO_2^- se encuentra por debajo del límite de detección (6 ppm). Puede verse que el aumento en el tiempo de irradiación trae como consecuencia una mayor degradación de NO_3^- para ambos filmes.

Al realizar un balance de masa para la conversión de NO_3^- usando $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ se puede observar que para 0,81 mmol/L iniciales de NO_3^- se formaron 0,04 mmol/L de NH_3 y

$[NO_3^-]$ (ppm)	$[CO_2H_2]$ (M)	Filme	ppm/cm^2h degradados de $[NO_3^-]$	$[NO_2^-]$ (ppm)	$[NH_3]$ (ppm)
50	0,0162	8 capas (Ag)	7,5	< LD	0,7
		8 capas (TiO ₂)	6,4	< LD	0,4

Tabla 3.10: Resultados de fotocátalisis para 5 horas de reacción y relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$ de 1:20.

0,20 mmol/L de NO_3^- quedaron en solución, lo que indica que 0,57 mmol/L de NO_3^- se redujeron a N_2 . Haciendo el mismo análisis para los filmes de TiO_2 mesoporoso se puede apreciar que para 0,81 mmol/L iniciales de NO_3^- se formaron 0,02 mmol/L de NH_3 y 0,29 mmol/L quedaron sin reaccionar, transformándose 0,50 mmol/L de NO_3^- a N_2 .

El estudio de la variación de parámetros como: concentración de NO_3^- en solución, relación molar $[NO_3^-] : [CO_2H_2]$, distancia lámpara-filme, tiempo de irradiación y espesor con los filmes de TiO_2 mesoporoso y $TiO_2 - Ag$ permitió determinar que la degradación fotocatalítica de NO_3^- depende de los últimos tres factores. Los parámetros distancia lámpara-filme y tiempo de reacción se encuentran fuertemente relacionados ya que para un determinado tiempo la mínima distancia entre la fuente UV y el catalizador hará posible que los filmes absorban mayor cantidad de fotones y en consecuencia aumenten los pares e^-/h^+ formados. Por su parte un aumento en el espesor de los filmes también trae como consecuencia un aumento en la eficiencia fotocatalítica de los filmes.

Bibliografía

- [1] P. Z. Araujo. *Descontaminación e inactivación de bacterias por Fotocatálisis Heterogénea: estudios fundamentales y aplicados al desarrollo de tecnologías*. Tesis de doctorado, UNSAM. **2008**.
- [2] D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A. R. Balkenende, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1085.
- [3] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682.
- [4] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Gorrso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.
- [5] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4093.
- [6] G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2002**, 2298.
- [7] P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de doctorado, **2008**, UNSAM.

- [8] M. C. Fuertes. *Films delgados macro y mesoporosos: arquitecturas supramoleculares para el diseño de materiales avanzados*. Tesis de maestría, UNSAM.
- [9] A. Bourgeois, Y. Turcant, Ch. Walsh and Ch. Defranoux, *Appl. surf. sci.*, **2009**, 256, 26.
- [10] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir*, **2005**, 21, 12362.
- [11] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2^{da} edición, academic Prees, **1982**.
- [12] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9770.
- [13] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, C. Sanchez, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 9.
- [14] H. H. Wu, Y. Yu, B. Zhu, S. Wang, W. Huang, S. Wu, S. Zhang, *J. Disp. Sci. Technol.*, **2008**, 29, 1471.
- [15] J. M. Hernández Enríquez, L. A. García Serrano, B. H. Zeifert Soares, R. García Alamilla, B. B. Zerméño Resendiz, T. Del Angel Sánchez, A. Cueto Hernández, *Superficies y Vacío*, **2008**, 21, 1.
- [16] E. Martinez, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2009**, 1, 746.
- [17] H. Kominami, A. Furusho, S. Murakami, H. Inoue, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **2001**, 76, 31.
- [18] Y. li, F. Wasgestian, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1998**, 112, 255.
- [19] S. Rengaraj, X.Z. Li, *Cremosphere*, **2007**, 66, 930.

- [20] L. L. Perissinotti, M. A. Brusa, M. A. Grela, *Langmuir*, **2001**, *17*, 8422.
- [21] J. Sá, C. Añcaraz, S. Gross, J. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2009**, *85*, 192.
- [22] *Guías para la calidad del agua potable*. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen 1. Organización Mundial de la Salud.
- [23] P. C. Angelomé, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G. Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10886.
- [24] J. H. Xin, S. M. Zhang, G. D. Qi, X. C. Zheng, W. P. Huang, S. H. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, *86*, 291.
- [25] L. F. Liu, Y. Zhang, F. L. Yang, G. Chen, J. C. Yu, *separ. purif. technol.*, **2009**, *67*, 244.
- [26] C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. surf. sci.*, **2002**, *200*, 239.
- [27] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, C. Yuan, *Appl. surf. sci.*, **2008**, *255*, 2365.
- [28] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 13669.

Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudió la aplicación por primera vez de filmes mesoporosos de óxido de titanio, óxido de titanio dopado con bismuto y óxido de titanio incluidos con nanopartículas de plata en la eliminación de nitratos disueltos en agua. Ésto resulta de suma importancia como una nueva estrategia para la utilización de las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio.

En las condiciones estudiadas, se aprecia que la reacción se encuentra limitada por la cantidad de radiación incidente y por la absorción de la luz por parte del fotocatalizador. También, se pudo establecer que la reacción de orden cero con respecto al nitrato.

Los filmes mesoporosos de óxido de titanio empleados presentan un incremento en las propiedades fotocatalíticas al dopar con bismuto y aún más al introducir nanopartículas de plata dentro de los nanoporos. Se observa que los filmes más gruesos, 8 capas de TiO_2 con NP de plata son los más eficientes, degradando alrededor de $7,5 \text{ ppm/cm}^2\text{h}$ de NO_3^- .

Los materiales estudiados son capaces de catalizar la degradación de nitrato con baja o nula generación de subproductos indeseados.

El sistema presentado resulta en una mejora respecto a los sistemas de fotodegradación en suspensiones de polvos de TiO_2 , ya que permite visualizar la aplicación de estos filmes como recubrimiento en novedosos reactores de flujo continuo para el tratamiento de aguas. Además, como otra ventaja para su utilización, los filmes mesoporosos demostraron degradar más nitratos por unidad de masa que los polvos comerciales de TiO_2 más

comunmente utilizados.

Este trabajo de tesis representa una mejora en la aplicación de tecnologías de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos ya que la preparación de los filmes es económica, fácil y amigable para el ambiente. En un futuro será necesario evaluar la cantidad de bismuto y plata en la solución remanente posterior a la irradiación con UV para la aplicación eficiente y segura de estos los filmes.

Apéndice A

Dispersión de Rayos X a bajos ángulos

Para el estudio de la estructura porosa de los sistemas se empleó Dispersión de Rayos X a bajos ángulos con Incidencia Rasante (GISAXS), ya que, en esta técnica el haz de fotones incide sobre la muestra de forma rasante ($< 0,5^\circ$) y sólo interactúa con el filme y no con el sustrato. [1].

La técnica de GISAXS es análoga a 2D-SAXS y proporciona información equivalente. Debido a la geometría del experimento por GISAXS se obtiene medio patrón de difracción.

La Dispersión de Rayos X a bajos ángulos con detección bidimensional (2D-SAXS, del inglés *Small Angle X Ray Scattering*) se utiliza en general para estudiar la dispersión generada por materiales con estructuras nanométricas desordenadas con dispersión de tamaños. En el caso particular de los materiales sintetizados en esta tesis, con SAXS se observan puntos de difracción ya que existe un arreglo ordenado en la mesoescala.

Las medidas de 2D-SAXS pueden realizarse en un equipo convencional, adaptado para bajos ángulos, o en un sincrotrón, utilizando en ambos casos un detector bidimensional.

La figura A.1 se muestra un esquema de la orientación de los planos de un filme mesoestructurado, así como también los resultados típicos obtenidos en 2D-SAXS para diferentes ángulos de incidencia: normal al sustrato (90°) y rasante (3°).

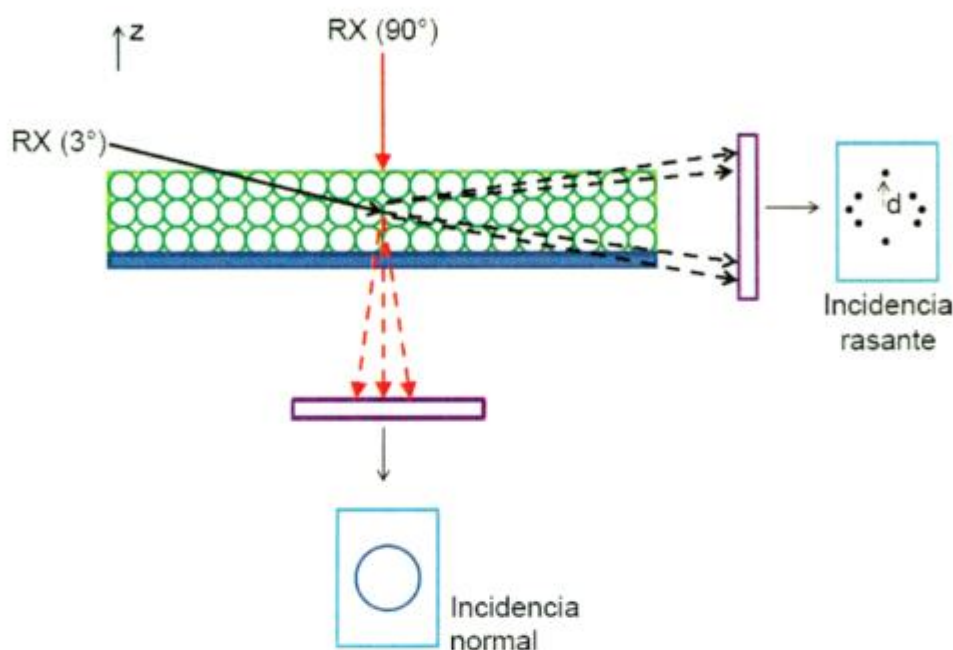


Figura A.1: Esquema de un filme mesoestructurado y de los resultados obtenidos mediante 2D-SAXS en función del ángulo de incidencia de los RXs. Adaptado de la referencia [2]

En los filmes mesoporosos, los dominios de poros ordenados se encuentran orientados al azar en el plano del sustrato (xy) y orientados en forma específica en la dirección paralela al sustrato (z). Para una estructura poliorientada en xy , se observa la proyección de la red recíproca como un conjunto de puntos, en tanto que para una estructura mono-orientada, como ocurre en z , la proyección de la red recíproca es un conjunto de anillos.

Dado que para cada tipo particular de estructura y orientación tridimensional de un filme mesoporoso el arreglo de puntos observado será diferente, a partir del diagrama de difracción pueden indexarse cada uno de los puntos obtenidos y determinar la estructura

del arreglo de poros. Sin embargo, para los materiales estudiados en este trabajo, no fue necesaria la determinación de la estructura ya que todas las fases encontradas se habían descrito e indexado previamente en la literatura. [3]. En la figura A.2 se muestran el arreglo poroso encontrado en este trabajo junto al correspondiente esquema de su diagrama de difracción indexado para la primera zona de puntos.

Las medidas realizadas en un equipo de DRX convencional presentan únicamente los picos que corresponden a los planos paralelos al sustrato. Estos planos dan lugar a los puntos que aparecen en la parte superior e inferior en los patrones de difracción mostrados en la figura A.2 y corresponde al plano (110) para la $Im\bar{3}m$.

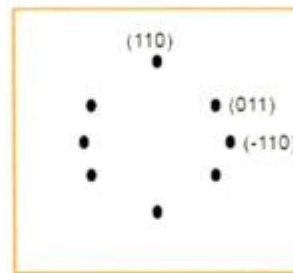


Figura A.2: Arreglos de poros de la estructura cúbica $Im\bar{3}m$ y esquema de su diagrama de difracción indexado

Debe considerarse que las estructuras tridimensionales obtenidas en los materiales sintetizados se deforman durante el tratamiento térmico y/o de estabilización, debido a la contracción uniaxial que sufren los filmes porosos a lo largo del eje z. Como consecuencia, los puntos de difracción que inicialmente se ubican sobre un círculo resultan inscriptos sobre una elipse cuyo radio menor es coincidente con el radio del círculo, y cuyo radio mayor varía según el grado de contracción de la mesoestructura, ver figura A.3.

Luego de los tratamientos térmicos, las estructuras porosas cambian a estructuras más contraídas, sin embargo, la asignación de los planos y la comprensión visual de la estructura es más sencilla manteniendo la nomenclatura de las estructuras no contraídas, por

lo que ésta se utilizará a lo largo de la tesis.

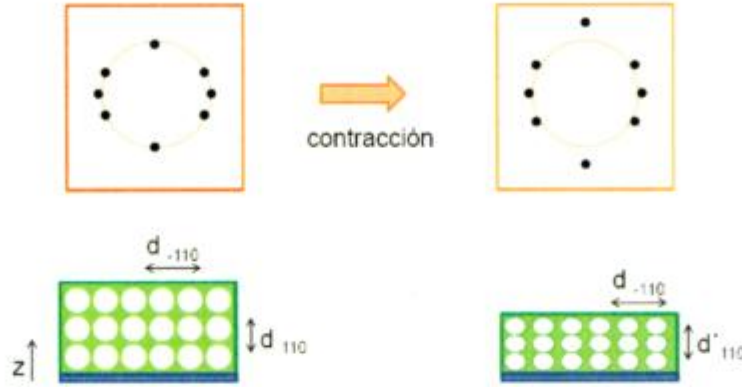


Figura A.3: Efecto de la contracción uniaxial sobre el film y el diagrama de 2D-SAXS.

Los diagramas de 2D-SAXS también brindan información acerca de las distancias interplanares, las cuales pueden calcularse utilizando la ley de Bragg (ecuación A.1) y consideraciones trigonométricas (ecuación A.2). Para ello, es necesario conocer con exactitud la distancia muestra-detector para cada medida y aplicar las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d}{D} = \tan(2\theta) \quad (\text{A.1})$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{A.2})$$

Donde:

d = distancia del punto de difracción correspondiente a la familia $[hkl]$ al centro (ver figura A.1).

d_{hkl} = distancia interplanar de la familia $[hkl]$.

λ = longitud de onda utilizada.

Bibliografía

- [1] A. Calvo, *Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas*, tesis de doctorado, **2010**.
- [2] P. C. Angelomé, *Film delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, tesis de doctorado, **2008**.
- [3] C. Sánchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682.

Apéndice B

Porosimetría Elipsométrica Ambiental

La elipsometría porosimétrica (EP) es una técnica de caracterización óptica no destructiva que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz sobre un material y permite determinar la porosidad, la distribución de tamaños de poros, el espesor y el módulo elástico de filmes micro y mesoporosos. La técnica se basa en medir los cambios de las propiedades ópticas de los filmes mediante la adsorción y desorción de un solvente orgánico o agua, a temperatura ambiente. [1].

La EP combina la elipsometría espectroscópica tradicional con una cámara de sorción que permite contener un filme delgado soportado sobre un sustrato.

La Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA), permite realizar el análisis a presión atmosférica aplicando sobre el filme un flujo dinámico de aire que contiene una presión relativa controlada de un gas, usualmente vapor de agua. Un esquema del equipo empleado se presenta en la figura B.1.

Las medidas se realizan directamente sobre el filme soportado. El equipo ajusta las medidas de los parámetros elipsométricos Δ y ψ mediante un modelo, obteniéndose como

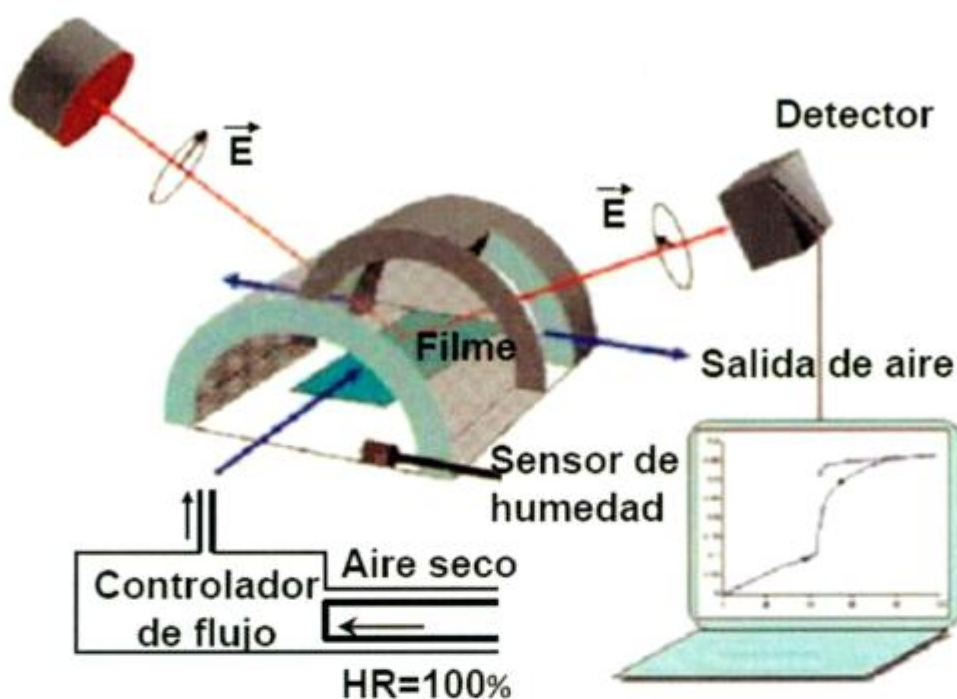


Figura B.1: Esquema del equipo de Porosimetría Elipsométrica Ambiental.

resultados el espesor y el índice de refracción del material.

En este trabajo de tesis se empleo el modelo de Cauchy, el cual relaciona empíricamente el índice de refracción (n) con la longitud de onda (λ) y permite describir el índice de refracción de un semiconductor, mediante la siguiente ecuación: [2]

$$n(\lambda) = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} \quad (\text{B.1})$$

Las constantes A y B son propias de cada material.

A partir del estudio de la fisisorción del gas dentro de la red de poros, se puede obtener información sobre las propiedades de sorción del filme poroso. En primer lugar, se mide la isoterma correspondiente a la variación del índice de refracción en función de la presión relativa del gas durante el experimento de adsorción/desorción. El volumen de gas adsorbido

dentro de los poros se determina luego a partir de dicha variación utilizando aproximaciones de medio efectivo como la de Bruggeman [3] (BEMA, del inglés *Bruggeman Effective Medium Approximation*) o la de Lorentz-Lorentz.

La aproximación de Bruggeman considera dos componentes mezclados al azar (aire y óxido en este caso), cuyas fracciones en volumen (f_i) y constantes dieléctricas ($\varepsilon_i = n^2$) deben cumplir la ecuación B.2.

$$f_1 \left[\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_e)}{(\varepsilon_1 - 2\varepsilon_e)} \right] + f_2 \left[\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_e)}{(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_e)} \right] \quad (\text{B.2})$$

Donde ε_e es la constante dieléctrica del material compuesto, es decir la que se determina experimentalmente.

Los tamaños de poro se pueden calcular a partir de la rama de adsorción de la isoterma utilizando la ecuación de Kelvin, [1], que describe el equilibrio entre las fases líquido-vapor considerando el tamaño de poro y la energía superficial:

$$RT \ln \frac{P}{P_s} = -\gamma V_L \cos \theta \frac{dS}{dV} \quad (\text{B.3})$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura, P la presión de vapor luego de la condensación capilar, P_s es la presión de vapor de saturación, γ es la tensión superficial del líquido, V_L es el volumen molar del líquido y θ es el ángulo de contacto sólido-líquido. El tamaño de los poros y su forma está incluido en la relación entre la superficie interfacial S y el volumen líquido V y depende de la geometría de los poros.

Bibliografía

- [1] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sánchez, *Langmuir*, **2005**, *21*, 12362.
- [2] SOPRA. *User's Manual GES5E*.
- [3] D. E. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **1935**, *24*, 636.