



“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS
APLICADAS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ING. RODRIGO DOMÍNGUEZ FLORES

**DIRECTOR DE TESIS: DRA. LAURA NADXIELI PALACIOS GRIJALVA
CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. ANATOLIO MARTÍNEZ JIMÉNEZ**

TLALNEPANTLA DE BAZ, ESTADO DE MÉXICO, A 9 DE MAYO DE 2019.





"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Tlalnepantla de Baz, Edo. de Mex., a 30/abril/2019

OFICIO DEPI 058/04/2019

**C. RODRIGO DOMÍNGUEZ FLORES
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de la tesis **"SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS APLICADAS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B"** nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"

Sin más por el momento, quedo de Usted.

ATENTAMENTE
EXCELÊNCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA*
"por la realización tecnológica de mi pueblo"

DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS
PRESIDENTE DEL CONSEJO DE LA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA.



SECRETARIA DE
EDUCACION PUBLICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACION DEL INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE TIALNEPANTLA

Vo. Bo.

M.C. MIGUEL ANGEL PAREDES RUEDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN.

C.c.p.- Dr. Gustavo Flores Hernández-Director.
Ing. José Raúl Hernández Bautista-Subdirector Académico.
Interesado.
Archivo.

OACV/MAPR/Isr.



Campus Centro: Av. Instituto Tecnológico S/N, Col. La Comunidad C.P. 54070
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel. 55653261 / 53900209
Campus Oriente: Av. Hermilo Mena S/N, Col. Lázaro Cárdenas, La Presa, C.P. 54187
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel: 20624-997

www.tlalnepantla.tecnm.mx





"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Tlalnepantla de Baz, Edo. de Mex., a **30/abril/2019**

OFICIO DEPI 059/04/2019

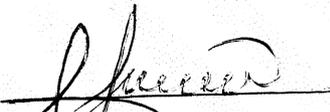
**C. RODRIGO DOMÍNGUEZ FLORES
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de la tesis **"SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 MODIFICADAS CON TIERRAS RARAS APLICADAS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B"**, nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"

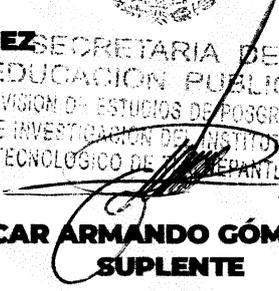
Sin más por el momento, quedo de Usted.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
"por la realización tecnológica de mi pueblo"


DRA. LAURA NADXIELI PALACIOS GRIJALVA
PRESIDENTA


DR. ANATOLIO MARTÍNEZ JIMÉNEZ
SECRETARIO


DR. BENJAMÍN VARGAS ARISTA
VOCAL


DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS
SUPLENTE

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN DEL INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE TLAINEPANTLA



DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi familia, en especial a mis abuelos Guillermo y María por todo el amor que me brindaron, a mis padres Luis y María Antonieta por su gran amor y apoyo moral, a mis tíos en especial a mi tío Alberto cuyo interés por la ciencia despertó en mi la curiosidad por descubrir el porqué de las cosas, a mi tía Ana por toda la atención que tuvo para conmigo y gracias a la cual tuve una infancia muy feliz.

También se lo dedico a todos los excelentes profesores que tuve el privilegio de conocer, en especial a: Miguel Ángel Paredes Rueda, María Verónica Estrella Suárez, Irineo Pedro Zaragoza Rivera, Benjamín Vargas Arista, Laura Nadxieli Palacios Grijalva; estos profesores son los más sobresalientes porque lograron impactarme de manera muy positiva en sus campos de conocimiento y además me dieron lecciones de vida. También dedico este trabajo a Isaías Hernández Pérez por su valioso apoyo en la discusión de los resultados obtenidos.

Dedico este proyecto con respeto y alegría a mis asesores: Laura Nadxieli Palacios Grijalva y Anatolio Martínez Jiménez, por todo el apoyo necesario no sólo en la elaboración de este proyecto sino en todas aquellas situaciones en las que alguna vez pedí consejo y me orientaron de la mejor manera.

Por último, dedico este proyecto a todos los jóvenes ingenieros y científicos que, con sus sueños y esperanzas en los hombros, deberán contribuir con sus conocimientos y habilidades a construir un brillante futuro para nuestro país y el mundo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por colmarme de bendiciones

A mis padres

Luis y María Antonieta porque siempre han estado conmigo cuando más lo he necesitado

A mis hermanos

Fabiola y Luis Antonio por compartir conmigo

A mis amigos

Por todo el apoyo incondicional, en especial a Francisco, Arturo, Andrés y Néstor

A mis asesores

Anatolio y Nadxieli por brindarme su amistad, apoyo y respeto

A mis dos grandes mentores

Humberto Gordillo Velázquez y a José Antonio Velázquez Ocadiz por haberme brindado su apoyo en diversas facetas de mi vida

AI CONACyT

Por la beca de maestría No. 622390

AI ITTLA

Por permitirme participar activamente en la formación de los ingenieros del futuro y por brindarme las facilidades para estudiar la maestría

A la UAM

*Por ser mi **alma mater** y por brindarme las facilidades necesarias para llevar a cabo la parte experimental del proyect*

Resumen

Las nanopartículas de $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} : Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}) se prepararon por el método sol-gel bajo condiciones controladas utilizando tetraisopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) como precursor de TiO_2 , las muestras sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X (cristalinidad), microscopia de fuerza atómica (AFM) (morfología y tamaño de partícula) y espectroscopia UV-Vis (energía óptica de banda prohibida). Los patrones de difracción de rayos X mostraron que los nanomateriales preparados presentan la fase tetragonal anatasa del TiO_2 .

La fotoactividad de los catalizadores sintetizados se probó en la degradación fotocatalítica de una solución de rodamina B expuesta a las siguientes longitudes de onda de radiación (254 nm, 350 nm, 365 nm, 385 nm y 405 nm). De acuerdo a la evaluación catalítica de los materiales relacionada con el tamaño de partícula de cada uno, se llega a la conclusión que los materiales con tamaño de partícula fino (≤ 39 nm) y con distribución homogénea son los mejores para la fotodegradación de la rodamina B por tanto, el material que presenta el mejor comportamiento fotocatalítico en la región visible (405 nm) es $1\%\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, lo cual fue demostrado por las diferentes técnicas usadas y en particular gracias a la técnica de espectroscopia de fluorescencia.

Índice de Figuras

Figura 1.1 Principales aplicaciones de los POA	3
Figura 2.1 Reacción electroquímica y potenciales energéticos que ocurren en procesos fotocatalíticos en la superficie del TiO_2	7
Figura 2.2 a) Foto reducción de CO_2 en un nanocatalizador de TiO_2 . b) Mecanismo de transformación fotocatalítica de CO_2 a radicales metoxilos sobre la superficie del TiO_2 en presencia de agua disociada	9
Figura 2.3 a) Estructura molecular de la RhB y b) efluente contaminado con RhB	11
Figura 2.4 Representación esquemática del principio de la difracción de rayos X	16
Figura 2.5 a) Proceso de fosforescencia y b) proceso de fluorescencia	20
Figura 2.6 Fluoróforos comunes	22
Figura 2.7 Espectros de excitación (azul) y emisión (rosa) de la Rodamina B	24
Figura 2.8 Transiciones electrónicas en el formaldehído	25
Figura 2.9 Transiciones electrónicas y espectros de los átomos	25
Figura 2.10 Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas	26
Figura 2.11 Representación esquemática de los fenómenos ópticos que ocurren en un análisis UV-Vis	27
Figura 2.12 a) Transmisión y color. b) Absorbancia y colores complementarios	29
Figura 2.13 Transmitancia y concentración: la ley de Bouguer-Lambert	30
Figura 2.14 Transmitancia y paso óptico: ley de Beer	30
Figura 2.15 La ley de Lambert-Beer–Bouguer	31
Figura 2.16 Componentes de un microscopio de fuerza atómica	36
Figura 2.17 Curva típica de fuerza distancia (FD)	37
Figura 2.18 Arreglo experimental del AFM en modo contacto	38
Figura 2.19 Curva de fuerza distancia obtenida en modo contacto (curva FD)	40
Figura 2.20 Arreglo experimental del AFM en modulación de amplitud	42
Figura 2.21 a) Discos para colocar muestras de AFM y b) Muestras preparadas para su análisis con AFM	44
Figura 2.22 Estructuras Cristalinas del TiO_2 a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita	45
Figura 2.23 Aplicaciones Fotocatalíticas del TiO_2	47
Figura 2.24 Formación de portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) sobre la absorción de la luz ultravioleta (UV)	48
Figura 2.25 Procesos que ocurren en partículas de TiO_2 puro después de la excitación con radiación UV	48
Figura 2.26 La alta hidrofiliidad de la superficie evita la formación de gotas de agua, lo que hace que el texto sea claramente visible	49
Figura 2.27 Mecanismo de hidrofiliidad foto-inducida	50
Figura 2.28 Ilustración esquemática de la dimensionalidad estructural de los materiales y las propiedades esperadas de acuerdo con su morfología	51
Figura 2.29 Representación esquemática de la dependencia de las fases del TiO_2 con el área superficial y la cristalinidad como función de la temperatura de calcinación	53

Figura 2.30 a) Fenómeno de contracción en los lantánidos y b) abundancia promedio de los lantánidos en la corteza terrestre	56
Figura 2.31 Diagrama de niveles energéticos de iones trivalentes de tierras raras	59
Figura 2.32 Mecanismo de excitación de los pares hueco-electrón foto-inducidos por a) nanopartículas de TiO ₂ y b) nanopartículas de Ln ³⁺ /TiO ₂	62
Figura 3.1 Diagrama de flujo para la síntesis sol-gel de fotocatalizadores tipo TiO ₂	64
Figura 3.2 Difractómetro de rayos X Philips X'Pert	65
Figura 3.3 Microscopio de fuerza atómica Digital Instruments de Bruker	66
Figura 3.4 Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 100	67
Figura 3.5 Espectrofotómetro de fluorescencia Varian Cary Eclipse	68
Figura 4.1 Patrones de difracción de las diferentes muestras preparadas de TiO ₂	70
Figura 4.2 Medición de una nanopartícula individual	71
Figura 4.3 Imagen en 2D del TiO ₂	72
Figura 4.4 Imagen en 3D del TiO ₂	73
Figura 4.5 Imagen en 2D del 1%Ce ₂ O ₃ TiO ₂	73
Figura 4.6 Imagen en 3D del 1%Ce ₂ O ₃ TiO ₂	74
Figura 4.7 Imagen en 2D del 5%Ce ₂ O ₃ TiO ₂	74
Figura 4.8 Imagen en 3D del 5%Ce ₂ O ₃ TiO ₂	75
Figura 4.9 Imagen en 2D del 1%Yb ₂ O ₃ TiO ₂	75
Figura 4.10 Imagen en 3D del 1%Yb ₂ O ₃ TiO ₂	76
Figura 4.11 Imagen en 2D del 5%Yb ₂ O ₃ TiO ₂	76
Figura 4.12 Imagen en 3D del 5%Yb ₂ O ₃ TiO ₂	77
Figura 4.13 Imagen en 2D del 1%Sm ₂ O ₃ TiO ₂	77
Figura 4.14 Imagen en 3D del 1%Sm ₂ O ₃ TiO ₂	78
Figura 4.15 Imagen en 2D del 5%Sm ₂ O ₃ TiO ₂	78
Figura 4.16 Imagen en 3D del 5%Sm ₂ O ₃ TiO ₂	79
Figura 4.17 Espectros de absorbancia de los fotocatalizadores sintetizados	81
Figura 4.18 Gráfico (Abs.xhv) ^{1/2} vs. E _g (eV)	82
Figura 4.19 Espectro electromagnético	84
Figura 4.20 Fotodegradación de RhB a 254 nm	84
Figura 4.21 Fotodegradación de RhB a 350 nm	85
Figura 4.22 Fotodegradación de RhB a 365 nm	86
Figura 4.23 Fotodegradación de RhB a 385 nm	87
Figura 4.24 Fotodegradación de RhB a 405 nm	88

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Fortalezas y limitaciones de algunas técnicas de caracterización de nanomateriales	15
Tabla 2.2 Cromóforos seleccionados y sus máximos de absorbancia	28
Tabla 2.3 Principales modos de operación del AFM	42
Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los principales modos de operación del AFM	43
Tabla 2.5 Ventajas y desventajas del TiO ₂ en aplicaciones fotocatalíticas	52
Tabla 2.6 Requerimientos de tierras raras por aplicación tecnológica (%)	56
Tabla 3.1 Síntesis de materiales	64
Tabla 4.1 Tamaño promedio de partícula de los fotocatalizadores sintetizados	72
Tabla 4.2 Análisis de rugosidad de la superficie de los fotocatalizadores	80
Tabla 4.3 Valores de experimentales E _g obtenidos a partir de la espectroscopía UV-Vis de las muestras	82
Tabla 4.4 Fotoactividad de los nanomateriales a 254 nm	85
Tabla 4.5 Fotoactividad de los nanomateriales a 350 nm	86
Tabla 4.6 Fotoactividad de los nanomateriales a 365 nm	87
Tabla 4.7 Fotoactividad de los nanomateriales a 385 nm	88
Tabla 4.8 Fotoactividad de los nanomateriales a 405 nm	89

Índice

CAPITULO 1. Introducción.....	1
1.1 Objetivos del proyecto	1
1.1.1 Objetivo general.....	1
1.1.2 Objetivos específicos	1
1.2 Planteamiento del problema	2
CAPITULO 2. Marco teórico	5
2.1 Fotocatálisis	5
2.1.1 Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.....	5
2.1.2 Aplicación de la fotocatálisis en la descontaminación ambiental.....	6
2.1.3 Remediación ambiental del suelo y agua.....	6
2.1.4 Purificación del aire	8
2.2 Rodamina B (Rh B)	10
2.3 Método sol-gel	11
2.4 Fundamento teórico de las técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados.....	13
2.4.1 Difracción de rayos X.....	16
2.4.2 Espectroscopia de fluorescencia	18
2.4.3 Espectroscopia UV-Vis	24
2.4.4 Microscopia de fuerza atómica	35
2.5 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	44
2.6 Estructuras cristalinas del TiO ₂	45
2.7 Propiedades fotocatalíticas de la titania	46
2.8 Características de los lantánidos	55
2.8.1 Materiales luminiscentes	57
2.9 Interacción TiO ₂ :Ln ³⁺ (Ln ³⁺ : Ce ³⁺ , Yb ³⁺ y Sm ³⁺).....	59
CAPITULO 3. Desarrollo experimental.....	63
3.1 Reactivos para la síntesis sol-gel de nanopartículas	63
3.2 Síntesis sol-gel de nanopartículas dopadas de TiO ₂ con tierras raras.....	63
3.3 Caracterización de las nanoestructuras	65
3.3.1 Difracción de rayos X.....	65

3.3.2	Microscopia de fuerza atómica.....	66
3.3.3	Espectroscopia UV-Vis.....	67
3.4	Espectroscopia de fluorescencia.....	68
CAPITULO 4. Análisis de resultados y discusión.....		69
4.1	Caracterización por DRX.....	70
4.2	Caracterización por AFM.....	71
4.3	Calculo de los valores de energía de banda prohibida (E_g) a partir de los datos obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis	80
4.4	Evaluación catalítica	83
CAPITULO 5. Conclusiones y recomendaciones.....		89
5.1	Conclusiones.....	90
5.2	Recomendaciones.....	91
Glosario.....		91
Referencias		97
Anexos		105
Anexo I.....		105
Anexo II.....		106
Anexo III.....		107
Anexo IV		108

CAPITULO 1. Introducción

1.1 Objetivos del proyecto

1.1.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño fotocatalítico del TiO_2 fase anatasa modificado con iones de tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}) en la reacción de degradación fotocatalítica de rodamina B.

1.1.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar materiales nanoestructurados de dióxido de titanio fase anatasa dopados con iones de tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}) para aplicaciones fotocatalíticas por la técnica sol-gel.
- 2) Caracterizar los fotocatalizadores obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia UV-Vis; para determinar su estructura cristalina, tamaño de partícula, morfología y la energía de banda prohibida.
- 3) Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanomateriales sintetizados empleando la técnica de fluorimetría debido a que la rodamina B posee fluorescencia y mediante la espectroscopia de fluorescencia se puede detectar la concentración de este pigmento en solución.

1.2 Planteamiento del problema

El agua es el único recurso natural que no puede ser sustituido por otros, por lo mismo se requiere una gestión sustentable de este recurso tan importante para la vida y para las actividades económicas del ser humano; el agua es ampliamente utilizada en procesos industriales y su reciclaje en ocasiones resulta imposible debido a los contaminantes orgánicos presentes en los efluentes de las plantas industriales.

Otro problema se presenta en los cuerpos naturales de agua que contienen sustancias o compuestos que alteran sus propiedades y por lo tanto se convierten en fuentes de agua no potable. Frente a estos problemas se requieren soluciones integrales, sustentables y accesibles. Se calcula que hay aproximadamente 3800 millones de seres humanos que tienen acceso limitado o nulo a una fuente de agua potable y aproximadamente 1 millón fallecen cada año por enfermedades causadas por la deshidratación y por la ingesta de agua contaminada [1].

Con la creciente demanda de fuentes de agua limpia debida a las desigualdades sociales, la rapidez con la que se construyen nuevos desarrollos urbanos, la industrialización y el crecimiento de la población, existe una creciente preocupación sobre la disponibilidad y las estrategias necesarias para lograr un suministro suficiente de agua potable para satisfacer las necesidades de la población mundial. Esta situación es preocupante debido a los contaminantes orgánicos emergentes en los efluentes de aguas residuales que tienen posibles efectos adversos para la salud; estos incluyen: textiles, tintes, productos farmacéuticos, estrógenos esteroideos, productos para la higiene personal, plastificantes y toxinas vegetales.

Abordar los problemas actuales y futuros requiere nuevos métodos y tecnologías más robustas de purificación de agua que sean económicas, energéticamente eficientes y de bajo impacto ambiental en comparación con los métodos actuales.

En las últimas décadas, se ha prestado atención a los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como tecnologías efectivas para la remediación y eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales.

Los POA son métodos de oxidación en fase líquida que utilizan compuestos altamente reactivos para la transformación oxidativa de determinados contaminantes orgánicos, y sus componentes, en moléculas inorgánicas que, en su mayor parte, son inocuas para los seres vivos.

Los POA generan radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), un oxidante potente y muy reactivo que puede atacar casi todos los compuestos orgánicos. Además, los radicales $\bullet\text{OH}$ reaccionan entre 10^6 y 10^{12} veces más rápido que los oxidantes alternativos como el ozono (O_3) y tienen un alto potencial redox (2.80 V frente a electrodo normal de hidrógeno, ENH) [1].

Actualmente se utilizan diversos procesos de purificación del agua (figura 1.1), tales como el tratamiento con lámparas de luz UV, la ozonización (O_3), la fotocátalisis homogénea mediante el proceso foto Fenton en el cual se emplean peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y (Fe^{2+}) en solución, y la fotocátalisis heterogénea en la cual se emplean sólidos semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) [1-2]. Todos estos procesos se pueden mejorar usando radiación ultravioleta (UV) y sonicación.

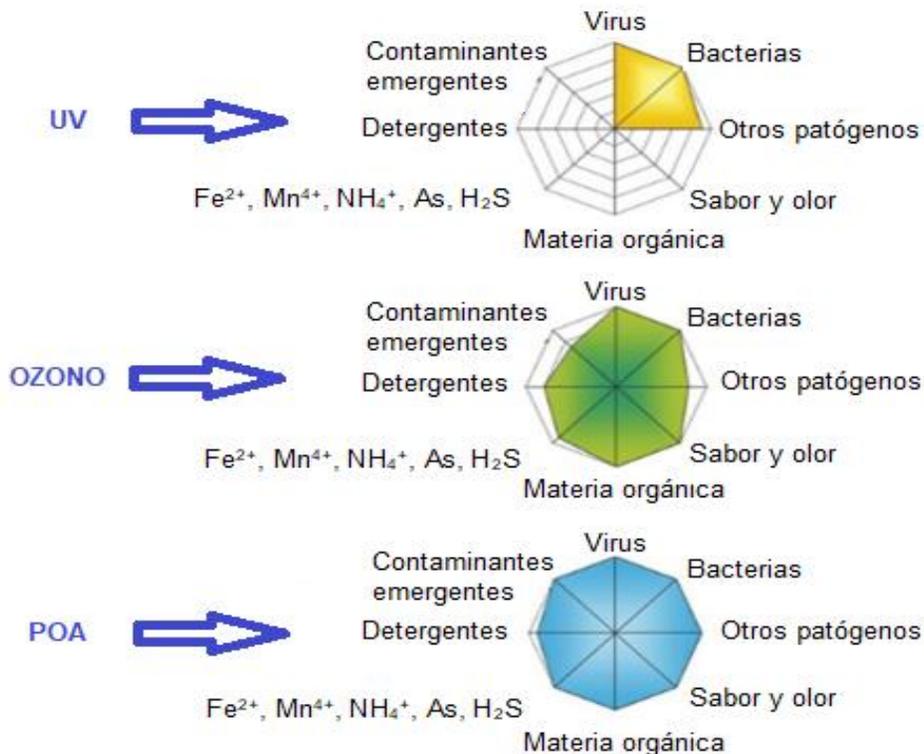


Figura 1.1 Principales aplicaciones de los POA.

Wang et al. [3] mencionan que los nanomateriales de TiO_2 son fotocatalizadores útiles para ser empleados en la degradación de pigmentos orgánicos debido a su fuerte poder oxidativo, nula toxicidad, relativo bajo costo, estabilidad química y alta fotoactividad; sin embargo su amplia banda energética ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) representa una limitante para su aplicación debido a que la titania requiere radiación UV (10–400 nm) para su fotoactivación [4], por esta razón es necesario modificar químicamente el TiO_2 con óxidos metálicos tipo lantánidos para ajustar su energía de banda prohibida, de tal forma que el fotocatalizador resultante pueda trabajar en la región visible (400–800 nm) del espectro electromagnético [5], aprovechando como fuente de luz la radiación solar [6]. Este estudio se centra en la comparación del desempeño de estos fotocatalizadores a base de TiO_2 en la fotodegradación de un pigmento de rodamina B (RhB) de calidad analítica diluido en agua. La rodamina B (RhB) es uno de los tintes más importantes, que es ampliamente utilizado como colorante en textiles y productos alimenticios. Se ha comprobado que la RhB es tóxica y cancerígena, y su degradación biológica es lenta [7]. Por lo tanto, es importante investigar la forma de eliminar el pigmento RhB contenido en aguas residuales. Las reacciones fotocatalíticas se inician cuando el semiconductor de TiO_2 absorbe energía (un fotón o $h\nu \geq E_g$) y se excita un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, luego se forma un orificio en la banda de valencia, estos portadores de carga son las especies responsables del proceso redox y de cambiar el E_g a la región visible. En este estudio, se sintetizaron una serie de semiconductores de TiO_2 dopados con tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}).

CAPITULO 2. Marco teórico

2.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una tecnología que promueve reacciones fotoquímicas (redox) gracias a la energía solar que se transforma en energía química en la superficie del catalizador o sustrato, que generalmente es un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción.

Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. De esta forma se promueve la eliminación de contaminantes orgánicos [8].

Las reacciones fotocatalíticas usualmente se llevan a cabo en cuatro pasos:

- 1) Absorción de luz que promueve la formación de pares hueco-electrón
- 2) Migración de los portadores de carga hacia la superficie del catalizador
- 3) Formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y iones superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$) como resultado de las reacciones redox
- 4) Fotodegradación de contaminantes orgánicos en la superficie del catalizador gracias a la acción de las especies activas ($\bullet\text{OH}$) y ($\text{O}_2\bullet^-$)

2.1.1 Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos

El manejo de aguas residuales es un tema muy importante en varios países industrializados que emplean tintes orgánicos para dar color a una gran variedad de productos terminados. Este tipo de industrias representan una preocupación principal para la protección del medio ambiente ya que las aguas residuales contienen muchos tintes orgánicos no biodegradables. La rodamina B (RhB) ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) es un colorante orgánico sintético con un peso molecular de 479.02 g/mol, soluble en agua del grupo de los xantenos.

Es ampliamente utilizada como colorante en textiles, papel, plástico, cosméticos, cuero, alimentos y muchas otras industrias, como resultado este tipo de industrias generan una gran descarga de efluentes de tinte. Cuando los efluentes de aguas residuales no son

tratados adecuadamente, se convierten en un grave peligro ambiental que afecta no solo a los ecosistemas de flora y fauna, sino también a la salud humana.

El comportamiento cancerígeno del colorante RhB puede irritar los ojos y la piel, puede dañar los sistemas respiratorio, reproductivo y nervioso. Además, la rodamina B es potencialmente peligrosa incluso a concentraciones muy bajas por esta razón, el tratamiento de los efluentes de RhB se convierte en una prioridad para la protección del medioambiente [9-14].

2.1.2 Aplicación de la fotocatalisis en la descontaminación ambiental

El campo más activo de la fotocatalisis del TiO_2 se centra en la fotodegradación de compuestos orgánicos. El TiO_2 puede degradar y mineralizar fotocatalíticamente una gran variedad de contaminantes ambientales, incluyendo materiales orgánicos e inorgánicos, a CO_2 , H_2O y aniones inorgánicos inofensivos. La fotoactividad del TiO_2 se atribuye a los huecos fuertemente oxidantes (h^+) y radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) que son conocidos como agentes oxidantes no selectivos. El potencial de oxidación estándar de los radicales $\bullet\text{OH}$ es de 2.80 eV, siendo excedido solo por el flúor. Los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden oxidar la mayoría de los contaminantes orgánicos, descomponiéndolos en CO_2 y H_2O , incluso oxidando moléculas biológicas, como virus y gérmenes, en compuestos más pequeños y menos dañinos. Hasta ahora el TiO_2 posee el poder de oxidación fotoinducida más fuerte para la degradación de contaminantes orgánicos [15].

2.1.3 Remediación ambiental del suelo y agua

En 1976 Carey y sus colaboradores lograron oxidar con éxito policlorobifenilo (PCB) en agua, utilizando las propiedades fotocatalíticas de las partículas de TiO_2 bajo luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Más tarde en 1977, un grupo de investigadores logro descomponer el ion de cianuro en suspensiones acuosas de TiO_2 bajo lámparas de xenón e irradiación solar, el cianuro es un contaminante industrial frecuente [15].

En 2012 Lazar reportó la degradación selectiva de anaranjado de metilo y azul de metileno usando nanocrisales modificados de la fase anatasa del dióxido de titanio (la forma más activa del TiO_2) [16].

La figura 2.1 muestra las reacciones electroquímicas involucradas en procesos de fotodegradación de contaminantes en sustratos acuosos. Los radicales hidroxilos fotoinducidos ($\cdot\text{OH}$) se generan a un potencial estándar de ~ 2.8 eV (frente a ESH) en la banda de valencia del TiO_2 . Los fuertes radicales oxidantes producidos $\cdot\text{OH}$ oxidan estos organismos suspendidos en agua para purificar las aguas residuales.

Hasta el momento se ha logrado degradar mediante procesos fotocatalíticos contaminantes tales como policlorobifenilo, cianuro, cloruros organoclorados (como clorometanos, tricloroetileno y percloroetileno) contenidos en suelos y aguas subterráneas utilizando catalizadores de TiO_2 . Además, también se ha logrado la fotodegradación de drogas como el Tamoxifeno y el Gemfibrozil usando nanopartículas de TiO_2 bajo el UV cercano [15].

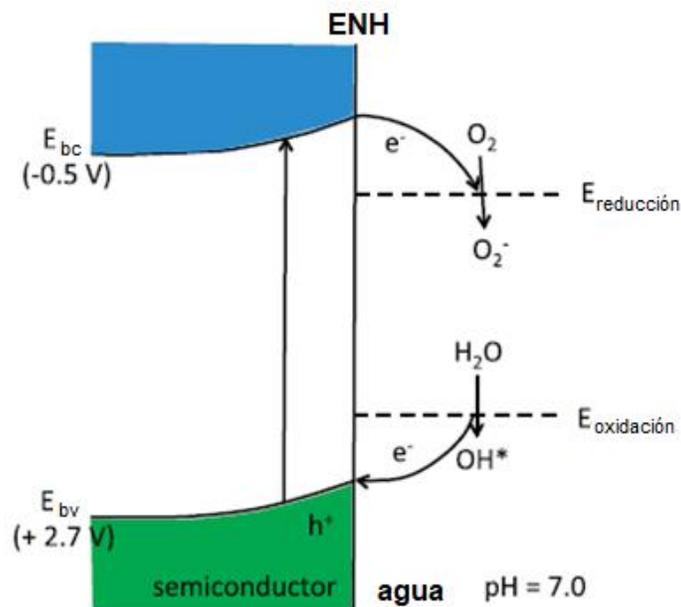


Figura 2.1 Reacción electroquímica y potenciales energéticos que ocurren en procesos fotocatalíticos en la superficie del TiO_2 [15].

Los fotocatalizadores de TiO_2 ofrecen un gran potencial como tecnología industrial para la desintoxicación o remediación de aguas residuales y suelos debido a varios factores importantes:

- 1) Solo se utiliza oxígeno natural y luz solar durante la descontaminación fotocatalítica con TiO_2 . El procedimiento de descontaminación ocurre bajo condiciones ambientales.
- 2) La descontaminación fotocatalítica usando TiO_2 es sensible a la longitud de onda y puede ser acelerada por medio de la luz ultravioleta.
- 3) Los fotocatalizadores de TiO_2 son baratos, fácilmente disponibles, no tóxicos y químicamente estables y poseen una fuerte capacidad de oxidación.

Las nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2 pueden suspenderse libremente en aguas residuales o depositadas en sustratos para purificar aguas residuales o suelos durante las descontaminaciones [15].

2.1.4 Purificación del aire

Los catalizadores de TiO_2 fase anatasa han sido incorporados en materiales de construcción al aire libre, tales como adoquines o pinturas, para reducir sustancialmente las concentraciones de contaminantes transportados por el aire, como el dióxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles [17].

Durante las reacciones fotocatalíticas iniciales sobre la superficie del TiO_2 fueron los pares hueco-electrón fotogenerados producen radicales ($\bullet\text{OH}$) y radicales $\bullet\text{O}_2^-$ para retirar los contaminantes del aire.

En 1979 Inoue y colaboradores fueron los primeros en reportar que el TiO_2 puede foto-reducir el CO_2 presente en agua para producir ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano. Desde entonces, muchos trabajos de investigación se han centrado en el uso de la fotocatalisis con TiO_2 para reducir el CO_2 mediante irradiación UV o luz visible. El metano y el metanol generalmente se producen durante la descontaminación debido al alto potencial (-1.90 V) de reducción de $\bullet\text{CO}_2^-$ en la superficie del TiO_2 . Generalmente se usan clústeres metálicos (como Cu, Pt y Pd) como agentes dopantes del TiO_2 con el fin de minimizar la recombinación de los electrones y mejorar la eficiencia de fotoreducción del CO_2 .

La figura 2.2a ilustra esquemáticamente el proceso fotoquímico de descontaminación de CO_2 . Durante el procedimiento de purificación de aire, el CO_2 se convierte en diversos

compuestos hidrocarbonados $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4$; CH_2O ; CH_3COOH ; o monóxido de carbono.

Dimitrijevic sugiere un mecanismo de la descomposición del CO_2 sobre la superficie del TiO_2 (figura 2.2b). el transporte inicial de electrones va acompañado de la ruptura de los dobles enlaces $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y la unión de átomos de hidrógeno, dando como resultado la formación de formiato. El transporte de electrones/protones consecutivos conduce a la formación de radicales metoxilos. Los radicales se pueden reducir aún más a CH_4 en la superficie del TiO_2 , después de reaccionar con uno o dos protones más.

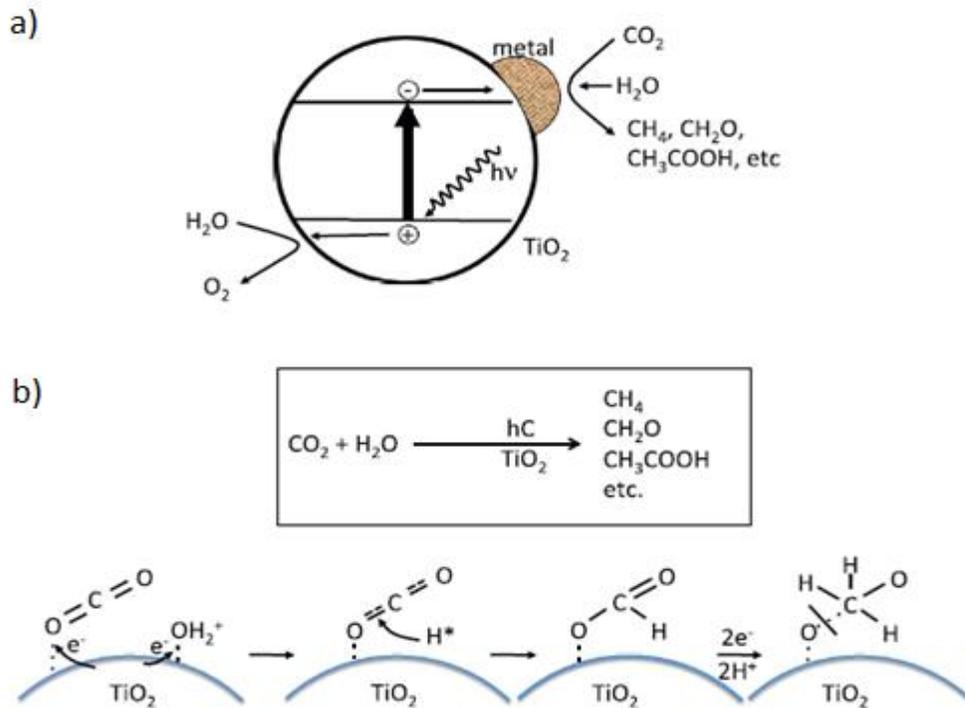
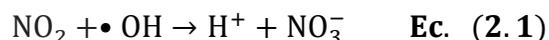


Figura 2.2 a) Foto reducción de CO_2 en un nanocatalizador de TiO_2 . b) Mecanismo de transformación fotocatalítica de CO_2 a radicales metoxilos sobre la superficie del TiO_2 en presencia de agua disociada [15].

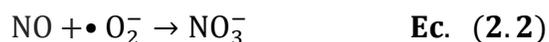
Además de la transformación del dióxido de carbono en radicales metoxilos, la fotocatalisis también se puede emplear para oxidación de óxidos de nitrógeno a iones de nitrato, aunque este proceso ocurre lentamente en condiciones atmosféricas normales debido a las bajas concentraciones de óxidos de nitrógeno.

Las nanopartículas de TiO_2 pueden acelerar la oxidación fotoquímica en el aire. Los radicales hidroxilos $\cdot\text{OH}$ producidos fotogenerados son poderosos agentes oxidantes y

pueden oxidar el dióxido de nitrógeno a iones de nitrato directamente sobre las superficies de TiO₂, en la ecuación (2.1):



Los iones $\bullet\text{O}_2^-$ fotogenerados son poderosos oxidantes capaces de oxidar el monóxido de nitrógeno a iones nitrato sobre la superficie del TiO₂, en la ecuación (2.2):



Entonces los iones de nitrato inofensivos producidos (NO_3^-) pueden ser lavados por la lluvia o empapados en concreto para formar compuestos estables [17].

Las nanopartículas de TiO₂ pueden degradar compuestos orgánicos volátiles, tales como tricloroetileno, isooctano, acetona, metanol, metil etil cetona, t-butil metil éter, dimetoximetano, cloruro de metileno, con un alto rendimiento de conversión de más del 90%. La oxidación fotocatalítica en fase gaseosa muestra un alto potencial para ser utilizada en ductos de ventilación industrial y en tratamientos de aire interior para eliminar compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera. Las nanopartículas catalíticas de TiO₂ además pueden oxidar hidrocarburos, alcoholes, monóxido de carbono y amoníaco, SO₂ y también bacterias en el aire bajo irradiación UV o luz solar [15].

2.2 Rodamina B (Rh B)

La rodamina B es un colorante orgánico que se disuelve fácilmente en agua. Es irritante para el sistema respiratorio, la piel y los ojos. También se usa comúnmente como trazador fluorescente de agua. La rodamina B también es un representante importante de los colorantes del grupo de los xantenos (figura 2.3a), y se usa generalmente como material colorante (figura 2.3b) láser debido a su buena estabilidad.

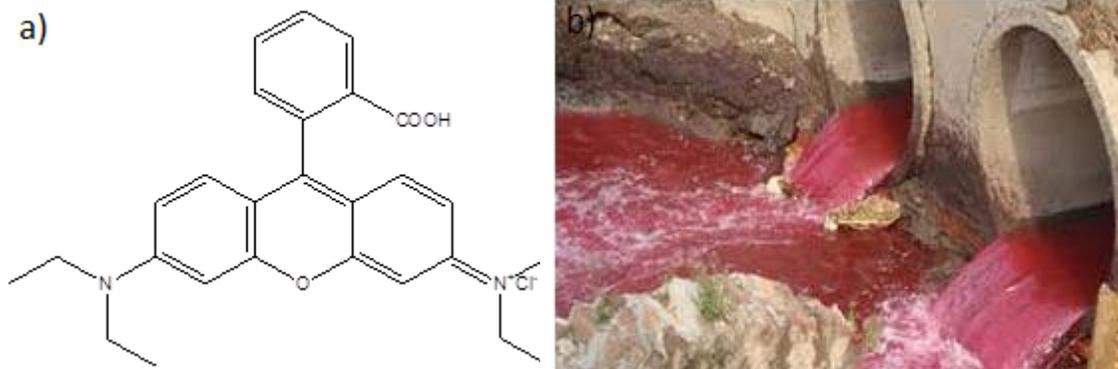


Figura 2.3 a) Estructura molecular de la RhB y b) efluente contaminado con RhB.

En los últimos años, hay muchos trabajos de investigación centrados en el mecanismo de degradación de RhB, la mayoría de estos trabajos estudian la manera de lograr la fotodegradación de la RhB usando luz visible como fuente de irradiación [18-26].

2.3 Método sol-gel

A los materiales que presentan una estructura cuyas dimensiones se encuentran en el rango de 1 a 100 nm se les conoce como materiales nanoestructurados. Particularmente los materiales nanoestructurados que poseen al menos una de sus dimensiones en el rango mencionado ha recibido gran interés por parte de los investigadores gracias a sus propiedades únicas, las cuales difieren marcadamente de sus contrapartes, los materiales de volumen. Es por ello que el desarrollo de nuevos métodos de síntesis o la modificación de los ya existentes que permitan la creación de nuevos materiales resulta importante para el desarrollo de la ciencia y la tecnología [27]. El desarrollo de materiales nanoestructurados con aplicaciones fotocatalíticas ha sido objeto de considerable atención en los últimos años, debido a que la fotocatalisis se utiliza en una gran variedad de productos en una amplia gama de áreas de investigación, incluidos especialmente los campos relacionados con el medio ambiente (remediación de aire, agua y suelos contaminados) y la energía (producción de combustibles limpios y celdas de combustible) [28-29].

Los beneficios derivados de la preparación de TiO_2 mediante el método sol-gel, incluyen la síntesis de polvos con estructuras cristalinas de alta pureza a una temperatura relativamente baja, la posibilidad de controlar la estequiometría, la preparación de materiales compuestos y la producción de materiales homogéneos han llevado a muchos investigadores a utilizar el método sol-gel para preparar fotocatalizadores basados en TiO_2 .

La tecnología sol-gel ha existido desde mediados de los años 1800's, y sigue siendo utilizada casi un siglo después por Schott Glass Company (Jena, Alemania) y por una gran cantidad de investigadores.

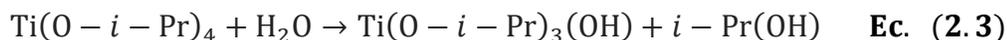
La tecnología sol-gel tiene múltiples aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales para: catálisis, membranas, fibras, medios de ganancia óptica, aplicaciones fotocrónicas y dispositivos electroquímicos de estado sólido, además se utiliza en una amplia gama de campos científicos y de ingeniería, como la industria nuclear, la industria de los semiconductores cerámicos y la industria electrónica [30].

El TiO_2 es un material comercialmente disponible y es fácil de preparar en el laboratorio. Un requisito importante para mejorar la actividad catalítica del TiO_2 es aumentar su área superficial específica, que sin duda depende del tamaño de partícula. Cuanto menor sea el tamaño de partícula del catalizador, mayor será su área de superficie específica. Se han usado varios métodos para preparar nanopartículas de TiO_2 , tales como precipitación química, microemulsión, síntesis hidrotérmica y el método sol-gel [30-31].

El método sol-gel es una de las técnicas más exitosas para preparar óxidos metálicos de tamaño nanométrico con altas actividades fotocatalíticas. Al adaptar la estructura química del precursor y controlando cuidadosamente las variables de procesamiento, se pueden lograr productos nanocristalinos con un nivel muy alto de pureza química. En el método sol-gel, el TiO_2 es generalmente preparado por las reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titanio, $\text{Ti}(\text{OR})_n$ para formar oxopolímeros, que luego se transforman en una red de óxido.

El esquema de reacción (usando tetraisopropóxido de titanio como precursor) generalmente se escribe de la siguiente manera:

1) Hidrolisis (reacción de desprotonación) ecuación (2.3):



2) Condensación deshidratación (formación de ligandos) ecuación (2.4):



3) Desalcoholización ecuación (2.5):



4) Reacción completa (olación y oxolación) ecuación (2.6)



Para obtener redes homogéneas de dióxido de titanio para su aplicación, el control de la hidrólisis es esencial. Por lo tanto, además del precursor de titanio, se añaden algunos reactivos quelantes. La condensación generalmente se logra por gelificación y calcinación. Durante la condensación se constituyen las partículas del gel en una masa compacta, formando así el cristal de óxido metálico. La temperatura de calcinación, por otro lado, es especialmente importante para eliminar las moléculas orgánicas del producto final y completar la cristalización. Sin embargo, una temperatura de calcinación muy alta da como resultado aglomeración de partículas y transformación de fase cristalina, y afecta a las microestructuras, así como a la propiedad de las nanopartículas de TiO_2 .

Se ha establecido que la actividad fotocatalítica del TiO_2 depende fuertemente de su estructura cristalina. Por ejemplo, generalmente se encuentra que los cristales de TiO_2 en fase anatasa son más activos que los de la fase rutilo [31].

2.4 Fundamento teórico de las técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados

El objetivo de las diferentes técnicas de caracterización de materiales es identificar y cuantificar los componentes químicos de un material, así como sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas.

Típicamente, los materiales diseñados con dimensiones en la escala nanométrica son materiales que poseen un tamaño intermedio entre pequeñas moléculas aisladas y materiales de volumen. Por lo tanto, en comparación con sus homólogos los materiales de volumen, las distintas propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales, tales como tamaño de partícula, propiedades de superficie, morfología, composición, peso molecular, identidad, pureza, estabilidad y solubilidad, son críticamente relevantes para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas.

Existen diversas técnicas de caracterización de nanomateriales, que incluyen técnicas de espectroscopía óptica las cuales son útiles para determinar propiedades ópticas de materiales sólidos y para realizar análisis cualitativo y cuantitativo. Las técnicas microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica son útiles para estudiar la morfología, distribución de tamaño de grano y tamaño de partícula entre otras aplicaciones de este tipo de técnicas.

Las técnicas de dispersión de luz, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas son especialmente útiles en el análisis cualitativo y cuantitativo, debido a que permiten determinar la identidad química del analito de interés, así como la composición química exacta.

La difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina del material estudiado.

Los métodos termogravimétricos son útiles para estudiar fenómenos de quimisorción y estabilidad térmica del material, mientras que la centrifugación sirve para separar sólidos en suspensión y la cromatografía de gases y líquidos son ampliamente utilizadas para el análisis cualitativo y cuantitativo.

En esta sección, se describen brevemente los principios, las aplicaciones, las fortalezas y las limitaciones de las técnicas que fueron empleadas en este trabajo de investigación para investigar las características fisicoquímicas de los nanomateriales sintetizados, las cuales son difracción de rayos X (estructura cristalina y tamaño de partícula), espectroscopia UV-Vis (determinación de la energía óptica de banda prohibida), espectroscopia de fluorescencia (actividad catalítica) y microscopía de fuerza atómica (morfología y tamaño de partícula) (tabla 2.1) [32].

Tabla 2.1 Fortalezas y limitaciones de algunas técnicas de caracterización de nanomateriales [32].

Técnica	Características fisicoquímicas analizadas	Fortalezas de la técnica	Limitaciones de la técnica
Difracción de rayos X (DRX)	Tamaño, morfología y estructura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica bien establecida • Alta resolución espacial en escala atómica 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación limitada a materiales cristalinos • Análisis limitado a polvos • Baja intensidad en comparación con la técnica de difracción de electrones
Espectroscopia UV-Vis	Tamaño molecular, concentración, estado de agregación	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica bien establecida • Diseño simple de los equipos y fácil operación • Permite calcular la energía de banda prohibida en semiconductores 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica limitada al análisis de cromóforos • Si bien es una técnica tanto cualitativa como cuantitativa su utilidad en el análisis cuantitativo es limitada en comparación con otras técnicas como la cromatografía de gases
Espectroscopia de fluorescencia	Dimensión hidrodinámica y cinética de unión	<ul style="list-style-type: none"> • Alta resolución espacial y temporal • Bajo consumo de muestra • Técnica específica para materiales fluorescentes y fotoluminiscentes • Método para estudiar la cinética química, difusión molecular, concentración y dinámica de conformación 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica limitada al análisis de fluoróforos • Aplicaciones limitadas y falta de exactitud debida a la falta de modelos apropiados
Microscopia de fuerza atómica (AFM)	Tamaño de partícula, distribución de tamaños de grano, morfología, estructura, sorción, dispersión, agregación y propiedades de superficie	<ul style="list-style-type: none"> • Mapeo 3D de la superficie de la muestra • Resolución topográfica a nanoescala • Barrido directo de muestras en seco y en medio acuoso. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sobreestimación de las dimensiones laterales de la muestra • Tiempos de barrido largos • El análisis en general se limita a la superficie de los nanomateriales

2.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica bien establecida para el análisis de la estructura cristalina de un material. El método se basa en los fenómenos de difracción que se producen cuando los fotones de rayos X se dispersan por los planos cristalográficos de una red cristalina, y gira en particular sobre los patrones de interferencia dados por los fotones difractados (figura 2.4).

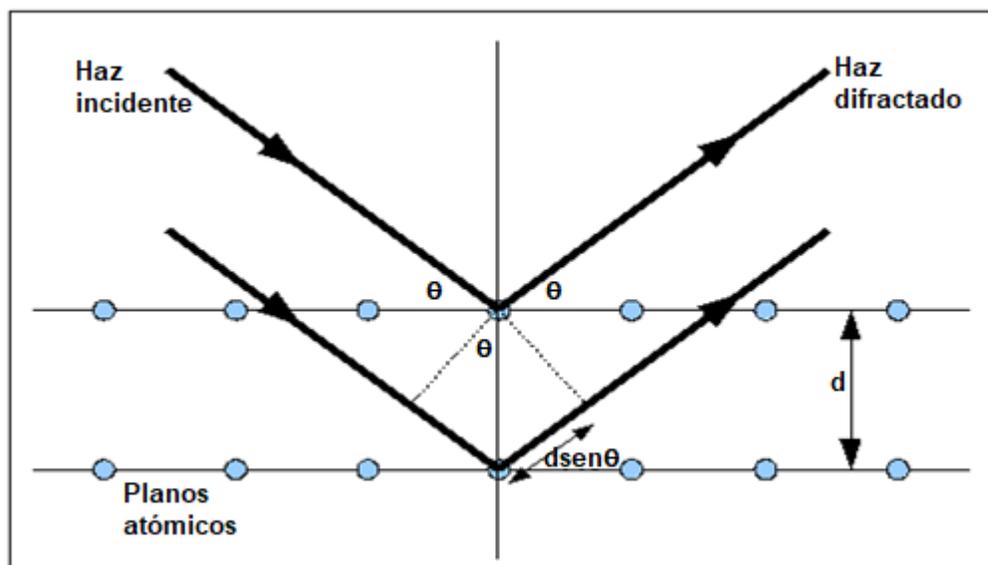


Figura 2.4 Representación esquemática del principio de la difracción de rayos X.

Los rayos dispersados están completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda, ecuación (2.7):

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{Ec. (2.7)}$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de incidencia del haz.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción de rayos X; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\text{sen}\theta$ menor o igual que 1.

Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Los difractogramas de rayos X revelan varias propiedades importantes de un material, como la cristalinidad de la muestra o de un componente particular de la misma, una estimación del tamaño de los microcristales que pueden estar presentes, los constituyentes atómicos de la celda unitaria, etc [32-34].

La amplitud de los picos presentes en un difractograma se compone de muchas contribuciones, pero puede estar relacionado con el tamaño de partícula del material estudiado, de acuerdo con la ecuación de Scherrer, ecuación (2.8) [33]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Donde d es el tamaño de cristal promedio (nm), K es una constante que hasta cierto punto depende de la forma del pico (para fines prácticos, $K = 0.9$), λ es la longitud de onda de los rayos X (depende del instrumento, $\lambda = 0.154$ nm correspondiente al Cu $K\alpha$), β es el Ancho Completo Corregido al Medio Máximo (FWHM) de las reflexiones (radianes) y θ es el ángulo de Bragg.

De acuerdo con la ecuación de Scherrer, las reflexiones que tienen un FWHM más grande coinciden con la dimensión más baja del tamaño de partícula. Por el mismo principio, los materiales no cristalinos no muestran picos de difracción bien definidos, debido a la ausencia de un orden de largo alcance. Sin embargo, debe notarse que la ecuación de Scherrer solamente proporciona un límite inferior en el tamaño de partícula, porque las reflexiones pueden ampliarse mediante una variedad de factores además del

tamaño de cristal. Algunos ejemplos de causas de la ampliación de las reflexiones (picos) pueden ser dislocaciones, fallas de apilamiento, tensiones residuales, límites de grano, impurezas, etc. Si todas estas contribuciones fueran cero, entonces el ancho máximo se determinaría únicamente por el tamaño del cristal y se aplicaría la fórmula de Scherrer al pico que presenta mayor intensidad en el difractograma. Sin embargo, si las otras contribuciones al ancho máximo no son cero, entonces el tamaño de cristalito real es mayor que el predicho por la fórmula Scherrer, por lo que es más preciso realizar el cálculo aplicando la fórmula de Scherrer a los picos representativos del material de estudio [32-34].

2.4.2 Espectroscopia de fluorescencia

La fluorescencia se define como la luz emitida por un átomo o molécula después de una duración finita (típicamente $<10^{-8}$ s) después de la absorción de los fotones. La luz emitida es el resultado de la transición de las especies excitadas desde su primer nivel de singulete electrónico excitado hasta su nivel electrónico fundamental de equilibrio. La fluorescencia proporciona un medio poderoso para lograr el contraste molecular óptico para mediciones de un solo punto (basadas en cubetas o basadas en sondas de fibra óptica) en instrumentos como fluorímetros, citómetros y clasificadores de células y para obtención de imágenes de fluorescencia en microscopios, endoscopios y lectores de placas de múltiples pocillos e instrumentos tomográficos. La fluorescencia puede proporcionar información sobre la presencia y distribución de moléculas específicas (fluoróforos) y también puede proporcionar una función de detección ya que la señal de fluorescencia puede ser muy sensible al entorno local de las moléculas. Para aplicaciones en biología celular, las moléculas fluorescentes especializadas se usan típicamente como "etiquetas" para marcar moléculas específicas de interés. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, la cual es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mejor que las de la Espectroscopía de UV-Visible.

No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican mucho menos que los métodos de absorción debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que presentan el fenómeno de fluorescencia.

La contribución más notable dedicada a la comprensión detrás del fenómeno de fotoluminiscencia fue realizada por George Gabriel Stokes, un físico y profesor de matemáticas de la Universidad de Cambridge. En su artículo titulado "On the Refrangibility of Light" publicado en 1852, Stokes presentó estudios detallados sobre muestras de compuestos orgánicos e inorgánicos fluorescentes y señaló que la fluorescencia se produce en longitudes de onda más largas que las pertenecientes a la luz de excitación, un fenómeno ahora conocido como "cambio de Stokes". También se le atribuye la introducción del término fluorescencia y con la transición de la simple "observación" de emisión de fluorescencia a la posibilidad de realizar "medidas" reales de tal emisión [35].

En la espectroscopia de fluorescencia se pueden apreciar dos tipos de fenómenos principalmente:

- **Excitación:** La radiación electromagnética de una fuente es absorbida por la muestra y origina una disminución de la potencia radiante que llega a un detector.
- **Emisión:** La radiación electromagnética emana desde la muestra, lo que origina un aumento de la potencia radiante que llega a un detector.

Vamos a suponer que una molécula absorbe radiación y pasa desde su estado electrónico fundamental, S_0 , hasta un estado electrónico excitado, S_1 . Estos dos estados deben tener el mismo spin, ya que debe cumplirse que $\Delta S = 0$. Supondremos además que $S = 0$ para los dos estados.

Una vez que la molécula se sitúa en S_1 (normalmente en un estado de vibración excitado) esta puede retornar al estado fundamental mediante emisión de radiación. El tiempo de vida media de estos estados excitados (no prohibidos por las reglas de selección), son del orden de 10^{-9} s. Este tiempo, a escala molecular es relativamente grande, ya que es suficiente como para que la molécula pueda efectuar una gran cantidad de vibraciones (10^{-14} s), rotaciones (10^{-12} s), o choques (10^{-10} s) con otras moléculas.

Por lo tanto, la molécula en el estado electrónico excitado puede transferir el exceso de energía de vibración que posee, como energía cinética o de rotación, a sí misma, o a las moléculas que le rodean (transiciones no radiantes). Esta energía se transforma en energía térmica. La molécula electrónicamente excitada cae al nivel fundamental de vibración $v = 0$ del estado S_1 , antes de que remita el fotón. A continuación, la molécula emite el fotón manteniéndose la distancia interatómica constante, por lo que la molécula cae al estado electrónico fundamental, pero a niveles vibracionales excitados (figura 2.5a). De nuevo, el exceso de energía de vibración se transforma en energía térmica (figura 2.5b). A este fenómeno y a la espectroscopia que lo estudia se le denomina fluorescencia, y la anterior descripción explica porque el espectro de absorción tiene lugar siempre a mayor energía que el espectro de fluorescencia o emisión.

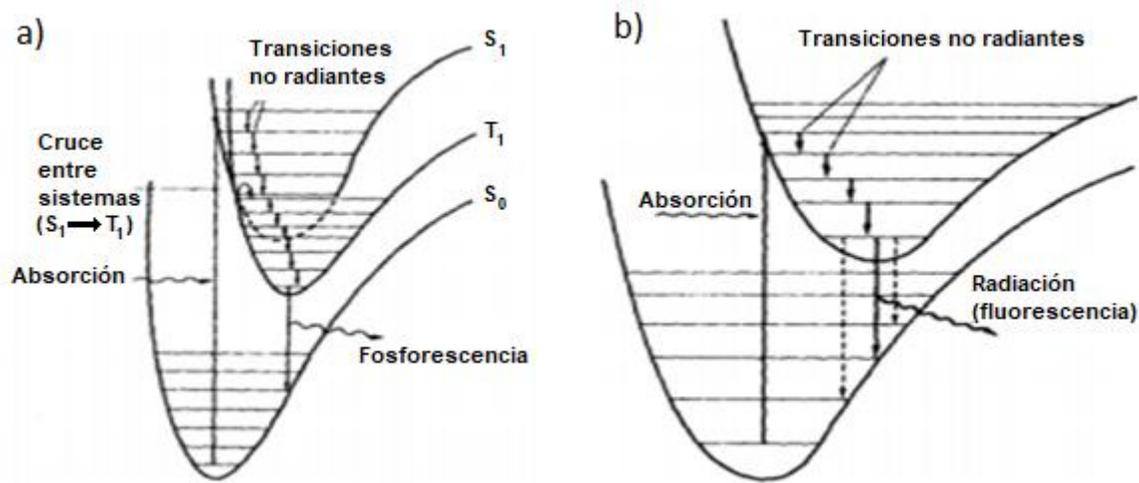


Figura 2.5 a) Proceso de fosforescencia y b) proceso de fluorescencia.

Se ha demostrado que las características de la emisión de fluorescencia proporcionan información molecular específica sobre una muestra, y las mediciones de fluorescencia se han vuelto casi omnipresentes en muchas ramas de la ciencia, particularmente para estudios biológicos y bioquímicos. La fluorescencia puede analizarse con respecto a los espectros de intensidad de fluorescencia, excitación y emisión, eficiencia cuántica, polarización y tiempo de vida de fluorescencia.

Estos parámetros dependen de las propiedades del fluoróforo mismo y de su entorno local, incluidas las interacciones moleculares. Las propiedades ópticas intrínsecas de un fluoróforo incluyen su eficiencia cuántica, su perfil de decaimiento temporal de fluorescencia y su espectro de excitación y emisión, así como su respuesta a la luz polarizada. Estos pueden usarse para discriminar entre diferentes especies de fluoróforos, o variaciones en sus valores que pueden ser cuantificados para detectar cambios en el fluoróforo local modificado a través de su configuración electrónica molecular o vías de excitación.

Dado un estado electrónico excitado S_1 , con spin $S = 0$, siempre existirá otro estado electrónico excitado de spin $S = 1$, que llamaremos T_1 , de menor energía que el anterior. Este último estado no es accesible por absorción de radiación ya que lo prohíben las reglas de selección. Con frecuencia, las curvas energía potencial-distancia de los estados T_1 y S_1 se entrecruzan, por lo que, durante el fenómeno de transición no radiante, descrito anteriormente, se puede producir el salto desde S_1 a T_1 (transferencia de energía), también sin emisión de radiación (figura 2.5a). De esta forma, las moléculas caen a un estado con spin diferente al del estado fundamental, desde el cual la emisión de radiación para retornar a S_0 , está prohibida por las reglas de selección (altamente improbable). En estas circunstancias, las moléculas quedan bloqueadas durante largos periodos de tiempo (milisegundos-segundos) antes de reemitir la radiación. En cualquier caso, el fotón es reemitido, si bien mediante un fenómeno denominado fosforescencia o emisión retardada espontánea de radiación. Por fosforescencia, también se conoce la espectroscopía que mide esta radiación. La emisión fosforescente también tiene lugar a menor energía que la absorción [35-37].

Con frecuencia, en un espectro de emisión, fluorescencia y fosforescencia tienen lugar simultáneamente. El porcentaje de moléculas que fluorescen y que fosforecen, depende de la naturaleza de la molécula y de las condiciones experimentales. Además, estos fenómenos compiten con otro fenómeno denominado quenching o atenuación de la radiación, durante el cual, toda la energía del fotón absorbida es transformada en energía térmica. Es decir, la molécula no reemite nada de radiación [36-38].

La espectrometría de fluorescencia se utiliza en análisis bioquímicos, médicos, químicos y de investigación de compuestos orgánicos. También se ha utilizado para diferenciar los tumores malignos de piel de los benignos. La fluorescencia también puede utilizarse para reorientar los fotones. En la fotocatalisis esta técnica es útil para monitorear la degradación de contaminantes orgánicos [9-11].

En la figura 2.6 se pueden apreciar algunos de los fluoróforos más comunes.

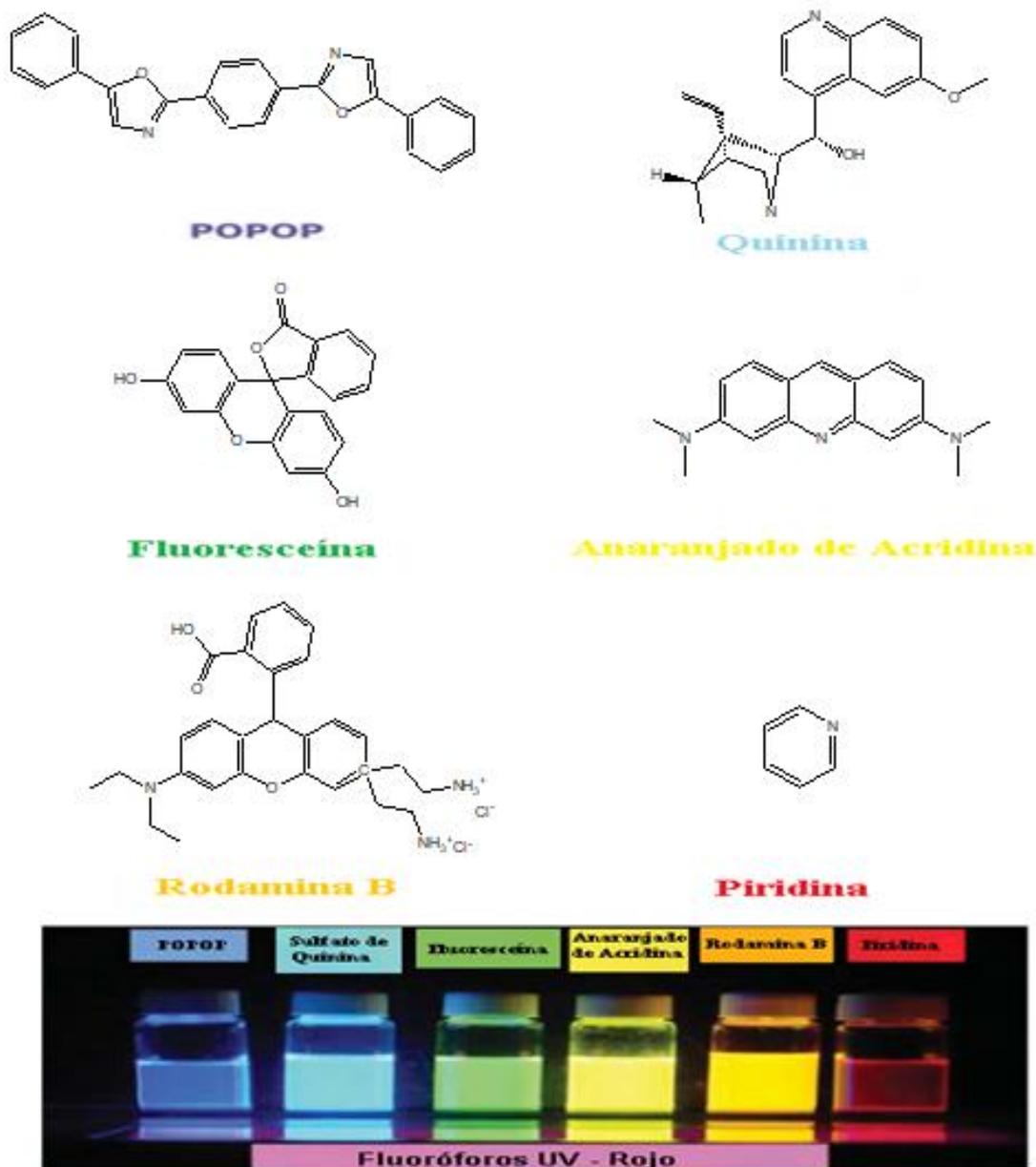


Figura 2.6 Fluoróforos comunes.

El compuesto orgánico conocido como POPOP o 1,4-bis (5-feniloxazol-2-il) benceno es un fluoróforo. Se utiliza como un desplazador de longitud de onda, lo que significa que convierte la luz de longitud de onda más corta en luz de longitud de onda más larga. Su espectro de absorción alcanza su punto máximo a 410 nm, que es violeta. El POPOP tiene un pico máximo de excitación a 385 nm y un máximo de emisión de 420 nm.

Mientras que la quinina, debido a su rendimiento cuántico de fluorescencia relativamente constante y bien conocido de 0.58, se utiliza en la fotoquímica como un estándar de fluorescencia común, posee un máximo de excitación a 350 nm y un máximo de emisión de 450 nm, entre el violeta y el azul.

La fluoresceína es un fluoróforo comúnmente utilizado en microscopía, en un tipo de láser de tinte como medio de ganancia, en medicina forense y serología para detectar manchas de sangre latentes y en el rastreo de tinte. La fluoresceína tiene un máximo de absorción a 494 nm y un máximo de emisión de 512 nm, en el verde.

El anaranjado de acridina (N,N,N',N'-tetrametilacridina según IUPAC) es un colorante catiónico selectivo para los ácidos nucleicos y útil para realizar determinaciones sobre el ciclo celular. Interacciona con el ADN y el ARN por intercalación dentro de la molécula o por atracción electrostática, respectivamente.

Cuando está asociado al ADN, el anaranjado de acridina es espectralmente similar a la fluoresceína, presentado un máximo de excitación a 502 nm y una emisión a 525 nm (en el verde). Cuando está asociado al ARN, la excitación máxima deriva a 460 nm (en el azul) y la emisión máxima a 650 nm (en el rojo).

Como se ha mencionado anteriormente los fluoróforos tienen una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y una longitud de onda de emisión (λ_{em}) bien definidas, por ejemplo, en el caso de la rodamina B (figura 2.7) la $\lambda_{ex} = 570$ nm y su $\lambda_{em} = 590$ nm, por lo que se puede afirmar que un fluoróforo posee un espectro de excitación y un espectro de emisión [39].

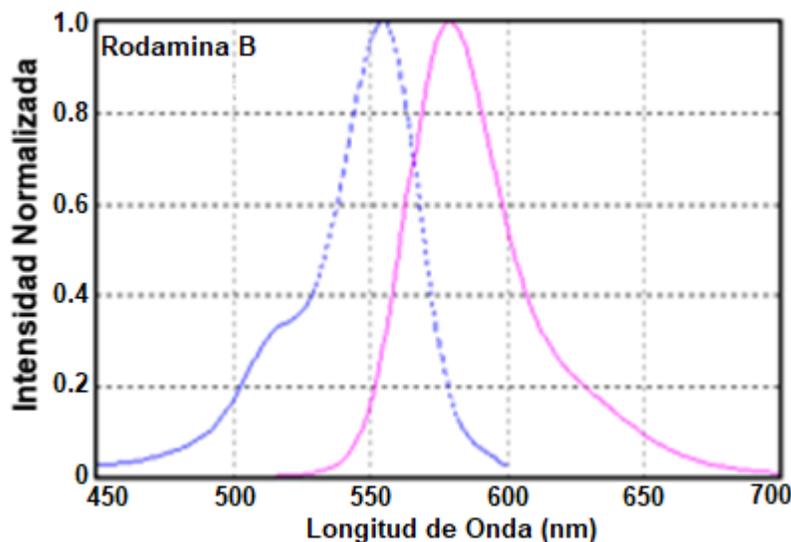


Figura 2.7 Espectros de excitación (azul) y emisión (rosa) de la Rodamina B.

2.4.3 Espectroscopia UV-Vis

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanca, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbanca y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbanca.

Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). En la ecuación (2.9) se aprecia que la energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden, ecuación (2.10):

$$E_{\text{electrónica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. La figura 2.8 muestra un ejemplo de transiciones electrónicas en el formaldehído y las longitudes de onda de la luz que las causan [40-41].

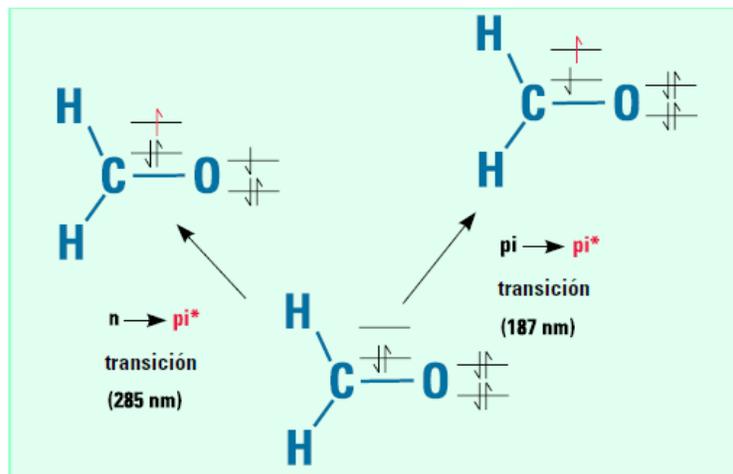


Figura 2.8 Transiciones electrónicas en el formaldehído [40].

Estas transiciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbentes. Esto es cierto para los átomos, como se muestra en la figura 2.9.

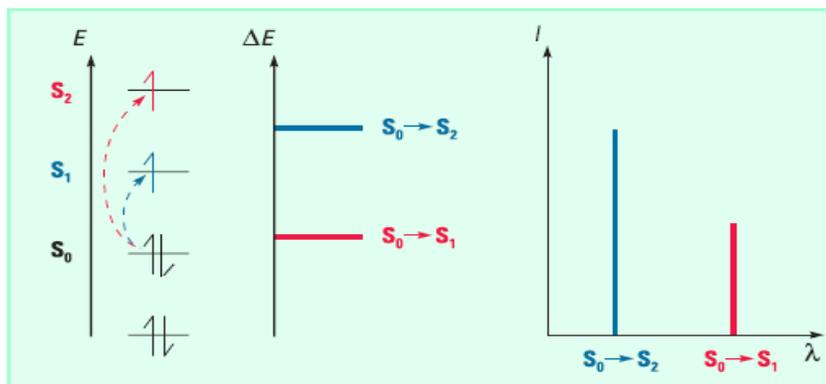


Figura 2.9 Transiciones electrónicas y espectros de los átomos [40].

Sin embargo, en las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan (figura 2.10). El ensanchamiento es incluso mayor en las disoluciones, debido a las interacciones disolvente-soluto.

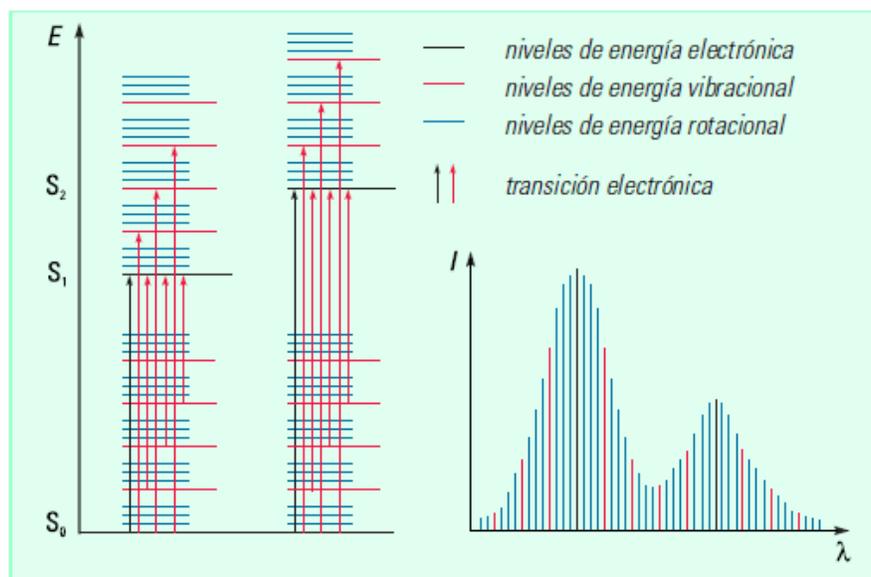


Figura 2.10 Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas [40].

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra (figura 2.11), la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica en la ecuación (2.11):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec. (2.11)}$$

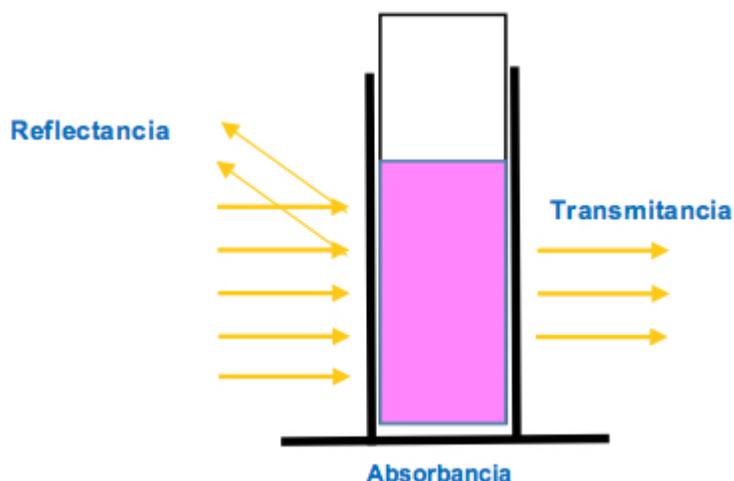


Figura 2.11 Representación esquemática de los fenómenos ópticos que ocurren en un análisis UV-Vis.

La absorbancia se define en la ecuación (2.12):

$$A = -\log T \quad \text{Ec. (2.12)}$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre ésta y tanto la concentración como el paso óptico es, normalmente, lineal.

Generalmente, los espectros UV-visible muestran algunas bandas anchas. Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopía UV-visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace π .

Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorbancia UV-visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm. La tabla 2.2 lista algunos cromóforos y las longitudes de onda de sus máximos de absorbancia, los cromóforos son sustancias que presentan una coloración característica a determinada longitud de onda y por lo mismo son útiles para determinar cambios conformacionales en moléculas orgánicas [40].

Tabla 2.2 Cromóforos seleccionados y sus máximos de absorbancia [40].

Cromóforo	Fórmula	Ejemplo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Carbonilo (cetona)	RR'C=O	Acetona	271
Carbonilo (aldehído)	RHC=O	Acetaldehído	293
Carboxilo	RCOOH	Ácido acético	204
Amida	RCONH ₂	Acetamida	208
Etileno	RCH=CHR	Etileno	193
Acetileno	RC=CR	Acetileno	173
Nitrilo	RC=N	Acetonitrilo	<160
Nitro	RNO ₂	Nitrometano	271

La presencia de una banda de absorbancia a una determinada longitud de onda es una buena indicación de la presencia de un cromóforo. Sin embargo, la posición del máximo no es fija, sino que depende, en parte, del entorno molecular del cromóforo y del disolvente en el que pueda disolverse la muestra. Otros parámetros, como pH y temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorbancia.

Conjugando el doble enlace con otros dobles enlaces, aumenta tanto la intensidad como la longitud de onda de las bandas de absorción. Para algunos sistemas moleculares, como hidrocarburos conjugados o carotenoides, la relación entre intensidad y longitud de onda ha sido investigada sistemáticamente.

Los iones de los metales de transición también tienen niveles de energía electrónica que causan absorción de 400–700 nm en la región visible [40].

Aunque los espectros UV-visible no permiten una identificación absoluta, se usan frecuentemente para confirmar la identidad de una sustancia mediante la comparación del espectro medido con uno de referencia. Cuando los espectros son muy similares, pueden utilizarse espectros derivados [40-41].

El color es una propiedad importante de una sustancia. El color de la materia está relacionado con su absorptividad o reflexividad. El ojo humano ve el color complementario al que se absorbe, como se observa en la figura 2.12.

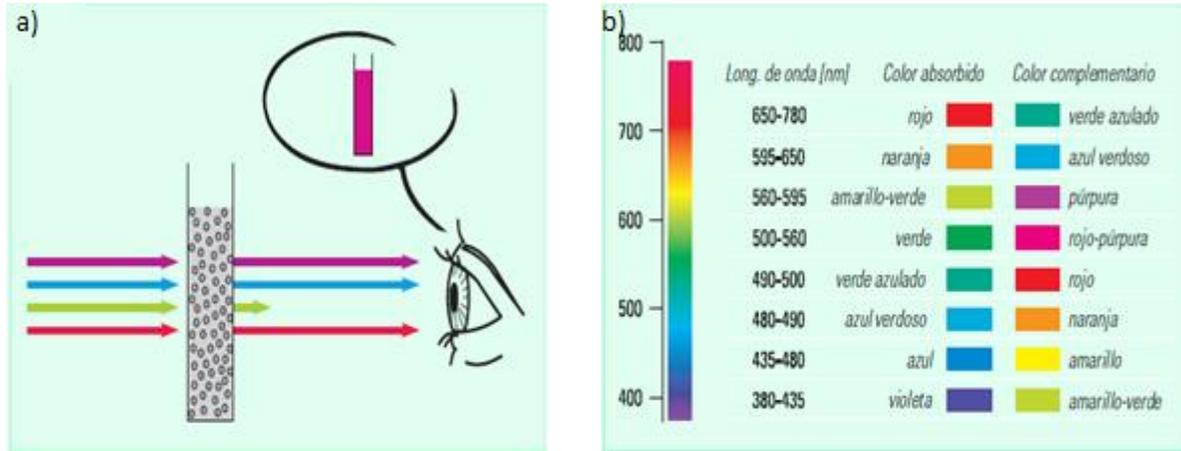


Figura 2.12 a) Transmisión y color. b) Absorbancia y colores complementarios [40].

En la práctica, tanto la generación como la sensación de color son muy complejas y dependen de muchos factores, como el espectro del iluminante y, en el caso de sólidos, de la estructura de la superficie. La espectroscopia UV-visible puede utilizarse como una técnica de análisis cualitativo para determinar muchas características fisicoquímicas de los compuestos y, por tanto, puede proporcionar información como la identidad.

Para utilizar la espectroscopia UV-visible como técnica cuantitativa es necesario emplear la Ley de Beer-Lambert, la cual relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción [40].

Ejemplo: Si 100 fotones de luz entran en una cubeta y sólo 50 salen por el otro lado, la transmitancia es 0.5, o del 50 %. Si estos 50 fotones atraviesan, entonces, una cubeta idéntica, sólo saldrán 25, etc. La figura 2.13 muestra la representación de la transmitancia frente a la concentración.



Figura 2.13 Transmitancia y concentración: la ley de Bouguer-Lambert [40].

Generalmente se piensa que Lambert (1760) formuló la primera ecuación matemática sobre este efecto, aunque ahora parece que se le adelantó Bouguer en 1729. La expresión matemática es la ecuación (2.13):

$$T = I/I_0 = e^{-kb} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Donde I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida, e es la base de los logaritmos naturales, k es una constante y b es el paso óptico (normalmente en centímetros).

La ley de Beer es idéntica a la ley de Bouguer, excepto porque está expresada en términos de la concentración. La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes por las que pasa la luz. La figura 2.14 muestra una representación de la transmitancia frente al paso óptico.



Figura 2.14 Transmitancia y paso óptico: ley de Beer [40].

Combinando las dos leyes se obtiene la ley de Lambert-Beer-Bouguer, ecuación (2.14):

$$T = I/I_0 = e^{-kbc} \quad \text{Ec. (2.14)}$$

Donde c es la concentración de las especies absorbentes (normalmente expresada en gramos por litro o miligramos por litro). Esta ecuación puede transformarse en una expresión lineal tomando el logaritmo y, normalmente, se expresa en la ecuación (2.15):

$$A = -\log T = -\log I/I_0 = \log I_0/I = \epsilon bc \quad \text{Ec. (2.15)}$$

Donde ϵ es la absorción molar o coeficiente de extinción. Esta expresión se conoce como ley de Beer. La figura 2.15 muestra una representación de la absorbancia frente a la concentración.

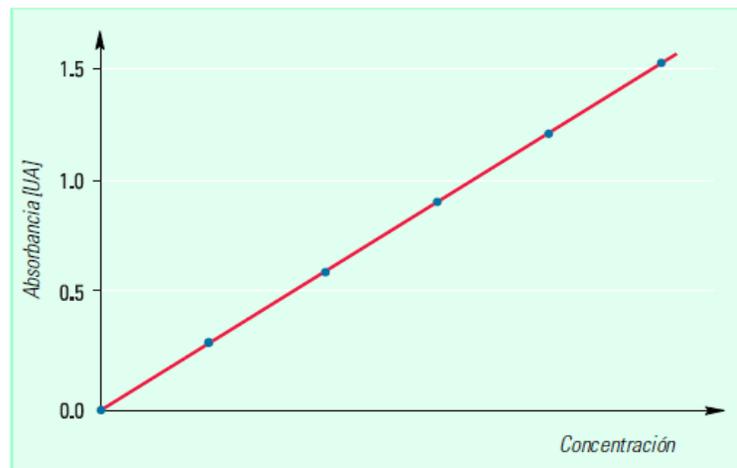


Figura 2.15 La ley de Lambert-Beer-Bouguer [40].

El coeficiente de extinción (ϵ) es característico de una sustancia en condiciones definidas de longitud de onda, disolvente y temperatura. En la práctica, el coeficiente de extinción medido también depende de las características del instrumento utilizado. Por esta razón, normalmente no se utilizan valores predeterminados del coeficiente de extinción para análisis cuantitativo.

En su lugar, se construye una curva de calibración o curva de trabajo para la sustancia a analizar, utilizando una o dos disoluciones patrón con concentraciones conocidas del analito [40].

Para transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre los estados fundamentales y excitados es relativamente grande. Por tanto, a temperatura ambiente, es muy probable que todas las moléculas estén en estado electrónico fundamental. La absorción y vuelta al estado fundamental son procesos rápidos y el equilibrio se alcanza muy rápidamente. Por consiguiente, la absorción de luz UV-visible es cuantitativamente muy exacta. La simple relación lineal entre la absorbancia y la concentración y la relativa facilidad de medida de la luz UV-visible, ha hecho de la espectroscopia UV-visible la base de miles de métodos analíticos cuantitativos.

Para resultados exactos, la muestra a analizar debe contener sólo el componente absorbente para el que se ha realizado la calibración. Si la muestra es una disolución, debe utilizarse como blanco el disolvente puro. Puede que sea posible corregir una interferencia con una segunda longitud de onda.

La espectroscopia ultravioleta-visible se usa rutinariamente en química analítica para la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución, pero también pueden estudiarse sólidos usando la esfera de integración. Esta técnica se usa comúnmente para aplicaciones de recubrimientos reflejantes y anti-reflejantes; corrección de color de recubrimientos, y para caracterizar filtros UV, Vis y NIR.

Las modificaciones en los métodos tradicionales de síntesis de semiconductores nanoestructurados han permitido mejorar sus propiedades físicas en comparación con los materiales de volumen, un ejemplo importante es la energía de banda prohibida (E_g) que puede ser ajustada debido al confinamiento electrónico que ocurre en los sistemas nanométricos [42].

Una de las técnicas analíticas más usadas para calcular el valor de la energía de banda prohibida (E_g) en materiales semiconductores sólidos es la espectroscopia UV-Vis, debido a que es relativamente sencillo realizar mediciones de absorbancia (Abs.), reflectancia difusa (DR) y transmitancia (%T); las cuales son propiedades ópticas del material y por lo tanto permiten estimar de manera confiable el valor de E_g mediante el método de Kubelka-Munk [42-44].

Para poder aplicar el método de Kubelka-Munk de manera efectiva es necesario tener conocimiento sobre la naturaleza de la luz, particularmente sobre la energía asociada con la radiación electromagnética que se define por la ecuación (2.16):

$$E = h\nu \quad \text{Ec. (2.16)}$$

donde:

E = energía (J)

h = constante de Planck (4.136×10^{-15} eV·s)

ν = frecuencia (Hz)

Recordando que la radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda [41]. Como la radiación actúa como una onda, puede clasificarse según la longitud de esta o la frecuencia, relacionadas por la ecuación (2.17):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. (2.17)}$$

donde:

c = velocidad de la luz (2.998×10^{17} nm/s)

λ = longitud de onda (nm)

De las dos ecuaciones anteriores surge la ecuación (2.18):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. (2.18)}$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que la radiación con longitud de onda más corta posee mayor energía. En espectroscopia UV-Vis, la luz UV de longitud de onda más pequeña en comparación con el espectro visible, tiene la energía más alta. En algunos casos esta energía es suficiente para llevar a cabo reacciones fotoquímicas no deseadas [40] al medir los espectros, sin embargo, este aspecto resulta de cierta ventaja para determinar el valor de E_g .

Por otro lado, la metodología para realizar el cálculo del valor de E_g , generalmente realizado mediante espectroscopia UV-Vis, no parece estar totalmente establecida [44]. De acuerdo con el análisis de espectros UV (absorción o reflectancia difusa), así como el tipo de banda de transición considerada, directa o indirecta, el método elegido para calcular el valor de E_g puede ser diferente de un autor a otro. Las propiedades electrónicas de un semiconductor a menudo se pueden determinar a partir del análisis de su diagrama de bandas de energía.

En base a los espectros de reflectancia y absorbancia se debe decidir si el nanomaterial posee E_g directo $(\alpha h\nu)^2$ o indirecto $(\alpha h\nu)^{1/2}$, el coeficiente de absorptividad α es aproximado a los valores de reflectancia difusa $F(R)$ o a los de absorbancia (Abs.), así se construye la función de Kubelka-Munk a partir de los datos obtenidos de los espectros UV-Vis de los semiconductores a estudiar, para el análisis gráfico del valor de E_g , el espectro de UV-Vis registrado en el modo de reflectancia (DR) se transforma a $F(R)$ (función de Kubelka-Munk) y representada como $(\alpha h\nu)^n$ donde $n = 1/2$ para transiciones indirectas y $n = 2$ para transiciones directas. El valor E_g se obtiene extrapolando la pendiente hasta $\alpha = 0$. Para fines prácticos, la energía de banda prohibida para las diferentes muestras se calculó usando la siguiente ecuación que es un simple despeje de la ecuación de la línea recta, ecuación (2.19):

$$E_g = \frac{-b}{m} \quad \text{Ec. (2.19)}$$

donde E_g está en eV, m y b se obtienen por ajuste lineal ($y = mx+b$) de la sección plana del espectro UV-Vis. Para calcular E_g mediante la función de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa $F(R)$ y el ajuste lineal de la sección plana del gráfico $(F(R)h\nu)^n$ vs E_g .

Si se desea determinar E_g mediante el espectro de absorbancia se realiza el ajuste lineal de la sección plana del mismo en conjunto con la ecuación (2.20):

$$E_g = \frac{hc \times m}{-b} \quad \text{Ec. (2.20)}$$

En este trabajo de investigación se empleo esta metodología por su relativa sencillez y precisión para determinar el valor de E_g en los materiales semiconductores nanoestructurados sintetizados, haciendo uso de sus espectros de absorbancia y de reflectancia difusa para construir funciones de Kubelka-Munk que son útiles para calcular el valor de E_g [45-46].

2.4.4 Microscopia de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micropalanca, esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de viscoelasticidad y dureza de la muestra, entre otras [47].

A diferencia de otras técnicas de microscopía, la microscopia de fuerza atómica no utiliza lentes ni ondas electromagnéticas o rayos de partículas. Por lo tanto, no sufre una limitación en la resolución espacial debido a la difracción y la aberración, y no es necesario preparar un espacio para guiar el haz (creando un vacío), además su aplicación no está restringida al estudio de muestras conductoras. Se puede usar en condiciones ambientales o en líquidos, y también al vacío.

La punta de AFM se encuentra montada en una micropalanca, a la cual se le hace incidir un láser (como se muestra en la figura 2.16), así, cada vez que la punta sube o baja debido a la interacción con la superficie que se encuentra analizando, la micropalanca refleja la desviación del láser a un fotodetector y es interpretada por el software generando una imagen [47-49].

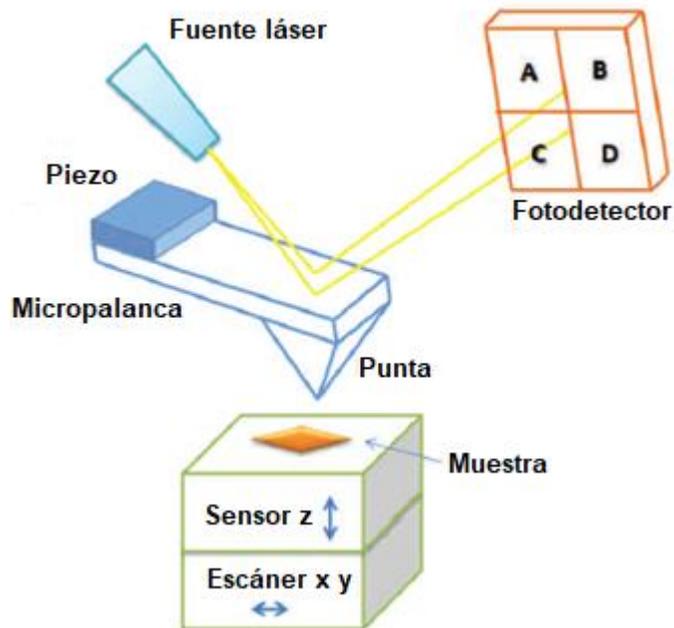


Figura 2.16 Componentes de un microscopio de fuerza atómica [47].

El principio de funcionamiento del AFM es sencillo, obedece a la ley de Hooke, ecuación (2.21), debido a que la micropalanca flexible del instrumento posee un comportamiento similar al de un resorte que posee una rigidez de 0.01 N/m a 50 N/m.

$$\bar{F} = k_z \Delta \bar{z} \quad \text{Ec. (2.21)}$$

La figura 2.16 muestra el principio de funcionamiento y los componentes principales de un AFM. La micropalanca (cantiléver), con la punta (tip) adjunta constituyen la sonda que se encarga de interactuar con la muestra. Por encima de la sonda se encuentra la fuente del rayo láser que apunta hacia la parte trasera de la micropalanca. El rayo láser reflejado es detectado por un fotodiodo seccionado. Usualmente se utiliza un diodo de cuatro cuadrantes para detectar los movimientos de flexión y torsión de la micropalanca. Cuando la micropalanca está en equilibrio el punto láser reflejado se ajusta para que las secciones superiores e inferiores proporcionen la misma intensidad. Si la micropalanca se dobla hacia arriba o hacia abajo, el punto láser y la señal de diferencia entre la sección superior e inferior es una medida de la flexión.

La figura 2.16 muestra el fotodiodo con sus cuatro cuadrantes (A, B, C Y D). La señal $(A+B)-(C+D)$ es una medida de la flexión, mientras que la señal $(A+C)-(B+D)$ es una

medida de torsión de la micropalanca. La figura 2.16 muestra también el escáner sobre el que descansa la muestra. El escáner está conectado a un sistema de retroalimentación que responde con movimientos en los ejes (x, y, z). Los movimientos en los ejes (x, y) corresponden a movimientos a lo largo del área superficial de la muestra sobre la cual la sonda entra en contacto. El movimiento en el eje z responde al sistema de retroalimentación según el modo de toma de imágenes que se esté utilizando en el equipo [47].

Puesto que el AFM es capaz de medir fuerzas de interacción entre la superficie de la muestra y la sonda de barrido del equipo, se ha convertido en un instrumento versátil para la obtención de imágenes de materiales a nanoescala (1×10^{-9} nm) debido a que las muestras requieren una preparación mínima y al hecho de que el equipo requiere mantenimiento mínimo porque que no requiere de sistemas de enfriamiento y vacío para su operación [47-49].

Cómo el diámetro de la punta es pequeño, la sonda que interactúa con la muestra es sensible a varios tipos de fuerza (figura 2.17). Al realizar un barrido sobre la superficie de un material la micropalanca experimenta fuerzas atractivas, percibiendo al inicio fuerzas de largo alcance, principalmente atribuidas a las fuerzas de van der Waals. Luego al disminuir la distancia entre la punta y la superficie, la sonda comienza a experimentar fuerzas químicas de corto alcance específicas a la relación de la naturaleza química de los átomos de la superficie y la muestra. A esta fuerza química también se le añaden las fuerzas de van der Waals, las fuerzas capilares, fuerzas electrostáticas y magnéticas.

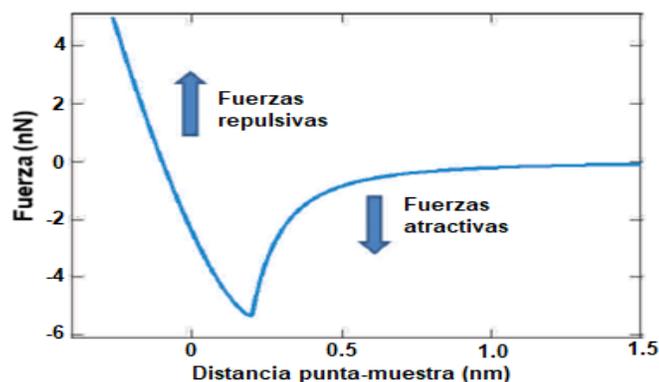


Figura 2.17 Curva típica de fuerza distancia (FD) [47].

Cuando la distancia entre la punta y la muestra sigue disminuyendo la punta alcanza un punto en el que empieza a percibir fuerzas de repulsión de Pauli.

Estas fuerzas de repulsión son explicadas por el principio de exclusión de Pauli que prohíbe que las nubes cargadas de dos electrones que tienen los mismos números cuánticos posean un traslape significativo. Estas fuerzas repulsivas son las más importantes cuando se realizan experimentos en modo convencional de contacto.

El modo de contacto es el diseño experimental más simple y fue el primero utilizado cuando el AFM fue inventado en 1986 por Gerd Binnig y colaboradores. En este modo de operación la punta de la sonda se encuentra en contacto continuo con la muestra por lo que también es llamado modo estático.

La figura 2.18 muestra el funcionamiento del AFM en modo contacto. Durante la toma de imágenes en modo contacto la variable de control es la deflexión de la micropalanca (un fenómeno análogo a la compresión o estiramiento de un resorte). La variable de control se mantiene constante por medio de un circuito de retroalimentación [47].

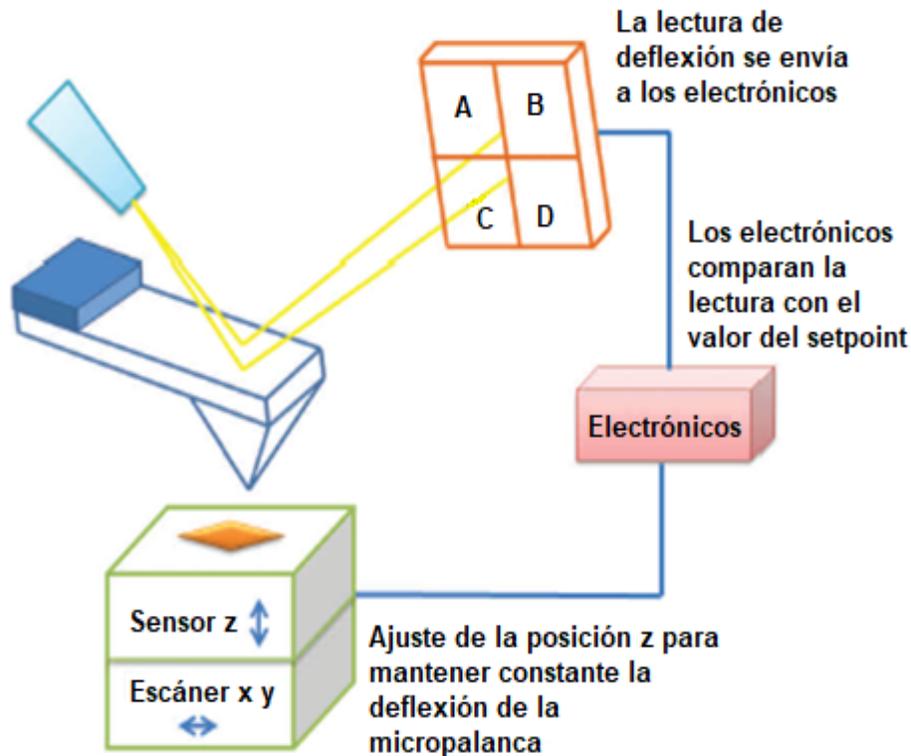


Figura 2.18 Arreglo experimental del AFM en modo contacto [47].

El escáner sobre el que descansa la muestra se encarga de mover la muestra respecto a la micropalanca en dirección (x, y) para realizar distintas líneas de escaneo. La micropalanca al interactuar con la muestra sufre una deflexión proporcional a la fuerza de interacción con la superficie, obedeciendo a la ley de Hooke, ecuación (2.21) [47-49]. En este circuito, la señal de deflexión es leída en el fotodetector y transmitida al controlador donde se compara el valor actual con el punto de ajuste (setpoint). De acuerdo con esa diferencia el controlador envía una señal de salida al escáner para ajustar la posición en el eje z de la muestra, para mantener la variable de control constante. Como consecuencia de las exploraciones en los ejes (x, y) así como los cambios en z se genera una imagen topográfica de la superficie de la muestra estudiada.

Se mencionó con anterioridad que el AFM permite realizar determinaciones espectroscópicas de fuerzas. En modo contacto esto es posible y de hecho debido a su naturaleza de contacto continuo, la determinación de la fuerza de interacción es directa. En términos simples con saber la distancia que se extendió o comprimió la micropalanca, conocer la constante elástica (k_z) y aplicar la ley de Hooke ecuación (2.21), se puede obtener la fuerza de interacción.

Cuando se realiza espectroscopía de fuerzas en modo contacto, no se utiliza ningún sistema de retroalimentación ni variable de control. En este caso la micropalanca es acercada a la superficie de la muestra a un punto específico donde se hace viajar una distancia vertical definida en un rango en el que se iniciara sin tener contacto con la muestra. Luego viajará hacia la muestra a una velocidad definida, entrará en contacto con la muestra y luego se retirará del contacto con la superficie. Como resultado de la interacción de la sonda con la muestra es posible obtener una curva de fuerza contra distancia conocida como “curva FD” (figura 2.19). Esta curva muestra la fuerza experimentada por la micropalanca en función de la distancia de separación entre la punta y la superficie.

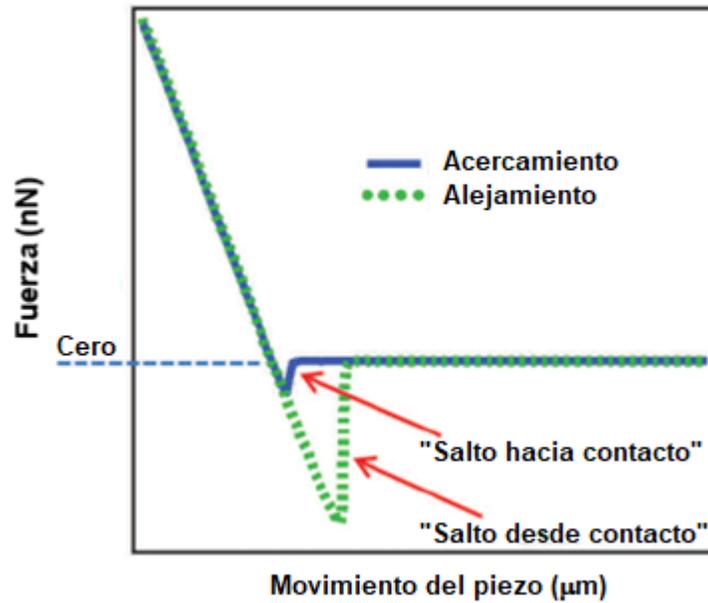


Figura 2.19 Curva de fuerza distancia obtenida en modo contacto (curva FD) [47].

La microscopía de fuerza atómica en modo de no contacto también es conocida como microscopía de fuerza dinámica, es un modo de microscopía de fuerza atómica, que a su vez es un tipo de microscopio de sonda de barrido.

En este modo una sonda afilada se acerca (orden de Å) a la superficie en estudio, la sonda escanea a través de la superficie y la imagen se construye a partir de las interacciones de fuerza durante el escaneo. La sonda está conectada a un resonador, generalmente una micropalanca con una punta de silicio o un resonador de cristal de cuarzo. Durante las mediciones, el sensor se acciona para que oscile. Las interacciones de fuerza se determinan midiendo el cambio en amplitud de la oscilación a una frecuencia constante justo fuera de resonancia (modulación de amplitud) o midiendo el cambio en frecuencia resonante directamente usando un circuito de retroalimentación (generalmente un bucle de fase bloqueada) para conducir siempre el sensor en resonancia (modulación de frecuencia).

De esa forma, la oscilación se modela por medio de la ecuación diferencial de movimiento de un oscilador forzado con amortiguación, con la adición de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra (\bar{F}_{ts}). Como resultado se obtiene una ecuación diferencial de segundo grado, ecuación (2.22):

$$m \frac{d^2 \bar{z}}{dt^2} + k \bar{z} + \frac{m \omega_0}{Q} \frac{d \bar{z}}{dt} = \bar{F}_{ts} + \bar{F}_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Donde m , ω_0 , k y Q son la masa, la frecuencia natural, la constante elástica y el factor de calidad de la micropalanca libre, respectivamente. \bar{F}_0 y ω son la amplitud y la frecuencia de la fuerza externa, mientras que t y z son las variables tiempo y eje de coordenadas en que se mueve el oscilador, respectivamente.

La solución del movimiento armónico del oscilador amortiguado libre (sin incluir \bar{F}_{ts}) incluye un término transitorio y un término estacionario. El término estacionario describe un movimiento oscilatorio armónico con una amplitud A , la frecuencia de excitación y un retardo de fase θ entre la señal de excitación y el movimiento de la punta, ecuación (2.23):

$$z = A \cos(\omega t - \theta) \quad \text{Ec. (2.23)}$$

Cuando el oscilador se excita a su frecuencia natural se obtiene una amplitud cercana a la máxima, la ecuación (2.24) relaciona la amplitud de la punta en movimiento A_0 con la amplitud de la fuerza externa.

$$A_0 = \frac{Q \bar{F}_0}{k} \quad \text{Ec. (2.24)}$$

Es importante mencionar que usualmente la solución de estas ecuaciones se realiza de forma numérica con la ayuda de computadoras y debido a ello es posible simular el movimiento de la sonda de una forma más realista y a su vez compleja. Más realista se refiere a modelar el movimiento de la sonda con las ecuaciones de viga de Euler-Bernoulli. Al resolver estas ecuaciones pueden incluirse los distintos modos de oscilación de la micropalanca y la solución además incluye la contribución de armónicos más altos.

La figura 2.20 es una representación esquemática del arreglo experimental del AFM en modo de modulación de amplitud.

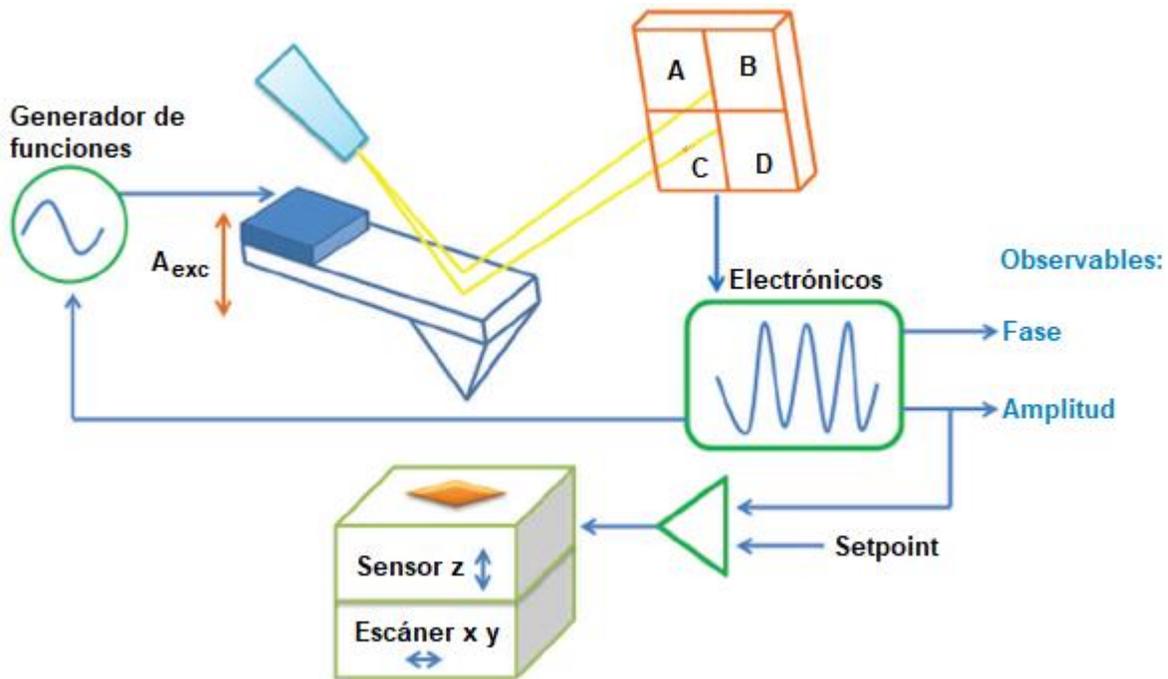


Figura 2.20 Arreglo experimental del AFM en modulación de amplitud [47].

Anteriormente se discutieron las características de los modos de contacto y no contacto, por lo que en esta sección se resumen las características principales de cada modo de operación del AFM (tabla 2.3).

Tabla 2.3 Principales modos de operación del AFM.

Características	
Contacto	La fuerza entre punta y muestra no varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. Se obtienen datos topográficos, fuerza de fricción, fuerza magnética, entre otros.
No contacto	La punta es levemente distanciada de la muestra, mientras la micropalanca oscila, por lo que la interacción entre punta-muestra varía.
Intermitente (Tapping)	La micropalanca oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración.

En la tabla 2.4 se muestran las fortalezas y debilidades de los tres principales modos de operación del microscopio de fuerza atómica.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los principales modos de operación del AFM.

Modo de trabajo	Ventajas	Desventajas
Contacto	<ul style="list-style-type: none"> • Altas velocidades de barrido • Resolución atómica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fuerzas laterales pueden distorsionar la imagen • Fuerzas normales fuertes • Daño a muestras blandas
No contacto	<ul style="list-style-type: none"> • No se aplica fuerza sobre la muestra • Útil para muestras hidrofóbicas 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor resolución lateral • Menor velocidad de barrido
Intermitente (Tapping)	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor resolución lateral • Menor interacción con la muestra 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor velocidad de barrido

El éxito del análisis de microscopía de fuerza atómica depende en gran medida de la preparación de la muestra, las muestras no deben ser mayores a 1 cm x 1 cm con un grosor máximo de 3 mm, estas dimensiones constituyen en si una limitación para el uso del equipo debido a que si el material es muy rugoso la punta se puede dañar y posiblemente tendrá que ser reemplazada [47].

En el caso de polvos se coloca cinta adhesiva de doble cara sobre el disco portador de muestras, posteriormente se coloca sobre el disco una pequeña porción de polvo que será adherida en la superficie de la cinta y con la ayuda de una prensa se formara una especie de pastilla similar a las que se pueden observar en la figura 2.21.

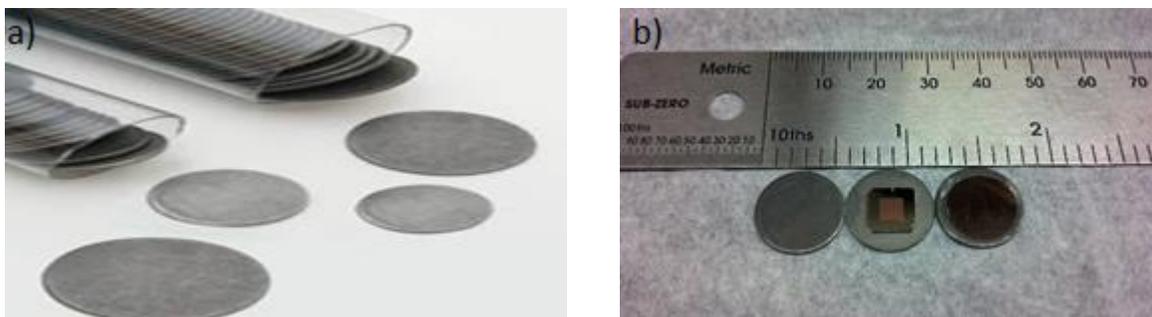


Fig. 2.21 a) Discos para colocar muestras de AFM y b) Muestras preparadas para su análisis con AFM

La interpretación de las imágenes obtenidas mediante el uso de AFM depende principalmente de la morfología de la muestra, es decir, que patrones esperamos reconocer mediante el uso de la técnica. Por ejemplo, después de realizar la síntesis de un material sólido en polvo y además nanoestructurado, lo que esperaríamos ver a través del AFM son nano partículas esféricas o tal vez nanotubos dependiendo del método de síntesis.

Una de las principales fortalezas de la microscopia de fuerza atómica es que nos permite tomar imágenes en 3D y 2D, las imágenes en 3D nos revelan la topografía del material y su rugosidad, mientras que las imágenes en 2D nos dan una idea de la morfología de la superficie del material.

2.5 Dióxido de titanio (TiO_2)

El titanio es un metal químicamente inerte y el noveno elemento más común en la corteza terrestre, llamado así por los Titanes, gigantes de la mitología griega. Según el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS 2013), el titanio es tan fuerte como el acero, pero un 45% más liviano, y además es dos veces más fuerte que el aluminio, pero solo un 60% más pesado. La historia del titanio comenzó con su descubrimiento en 1791 por William Gregor. El titanio como elemento puro fue aislado por primera vez en 1910 por el químico Matthew Hunter y en 1938, William Kroll desarrolló un método para producir titanio metálico en cantidades comerciales [50].

Mientras que el dióxido de titanio (TiO_2) conocido como titania, es un óxido metálico con un peso molecular de 79.9 g/mol.

El TiO_2 es un sólido blanco térmicamente estable, no inflamable, poco soluble, altamente resistente a la corrosión y no se encuentra clasificado como peligroso de acuerdo con el Sistema Globalmente Armonizado (GHS) de clasificación y etiquetado de productos químicos de las Naciones Unidas (ONU).

2.6 Estructuras cristalinas del TiO_2

El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en varios tipos de rocas y arenas minerales en cuya composición química hay presentes otros elementos como hierro, cromo, vanadio, aluminio, niobio, tántalo, hafnio y zirconio. Los porcentajes de los otros elementos en la composición química son diferentes, y esta diferencia produce tres principales polimorfos del TiO_2 (figura 2.22): rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica) [51].

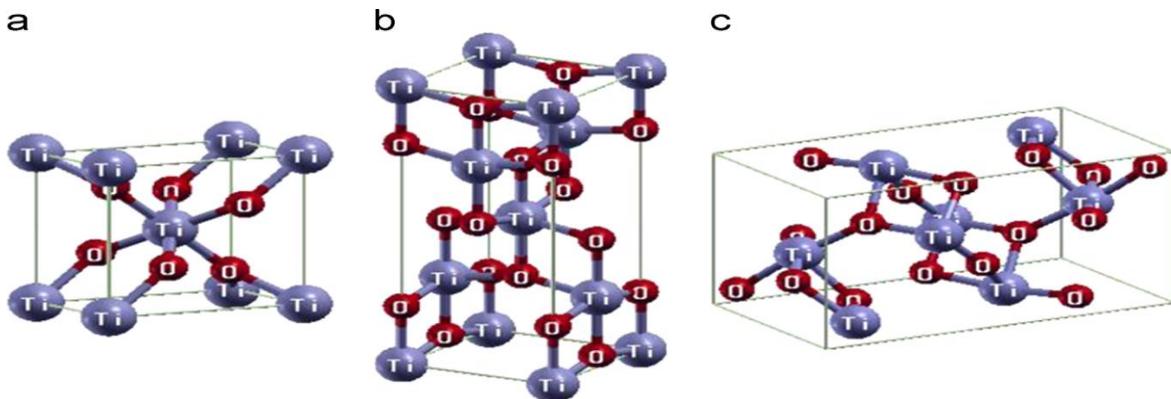


Figura 2.22 Estructuras Cristalinas del TiO_2 a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita [51].

En los últimos años el dióxido de titanio se ha convertido en un compuesto químico atractivo para una amplia gama de industrias debido a sus propiedades únicas. El TiO_2 es efectivo como absorbente de rayos UV, por lo que es adecuado para su uso en fotocatalizadores y como ingrediente para protectores solares. En 2007, DuPont estableció que los polvos de TiO_2 fase rutilo son los que mejor se desempeñan en la industria del recubrimiento, donde actúan como pigmentos blancos debido al brillo y la opacidad que confieren cuando se incorporan a un recubrimiento. El alto índice de refracción (>2.4) significa que el pigmento de TiO_2 rutilo tiene altas propiedades de dispersión de la luz, impartiendo blancura.

La Asociación de Fabricantes de Dióxido de Titanio (TDMA) ha reportado aplicaciones del TiO_2 en una amplia gama de productos industriales y de consumo, incluidos adhesivos, tintas de impresión, telas y textiles recubiertos, cerámica, revestimientos para pisos, materiales para tejados, agentes de tratamiento de agua y productos automotrices [52].

El uso del TiO_2 en celdas de combustible ayuda a mejorar en varios aspectos el rendimiento de la celda de combustible como soporte, membrana y como catalizador en sí mismo. La estructura cristalina de la forma rutilo y anatasa del TiO_2 lo hacen termodinámicamente más estable y contribuye en la estabilidad térmica y electroquímica del material compuesto. El TiO_2 también actúa como relleno inorgánico especialmente en la membrana [53].

Este relleno ayuda a tener una mayor área superficial que influye en el rendimiento electroquímico del sistema, también puede aumentar el área activa de reacción que incluso ayuda a evitar la sinterización y limita el envenenamiento del catalizador. Las interacciones electrónicas entre el TiO_2 y otros materiales pueden mejorar el comportamiento electrónico. Esta mejora tiene una contribución a menores potenciales de oxidación que pueden mejorar la actividad de oxidación [54].

2.7 Propiedades fotocatalíticas de la titania

El TiO_2 , también conocido como titania, es uno de los minerales más comunes utilizados en la manufactura de productos químicos. Ha sido procesado comercialmente desde principios del año 1900, y tiene una amplia variedad de aplicaciones. Es un material con propiedades optoelectrónicas excepcionales, ha despertado gran interés científico desde 1972, cuando Fujishima y Honda descubrieron que el TiO_2 posee propiedades fotocatalíticas mientras lo usaban como ánodo en la reacción de fotólisis electroquímica del agua en la cual se producen hidrógeno y oxígeno [55].

El desarrollo de la fotocatalisis ha sido objeto de considerable atención en los últimos años, debido a que la fotocatalisis se utiliza en una gran variedad de productos en una amplia gama de áreas de investigación, incluidos especialmente los campos relacionados con el medio ambiente y la energía (figura 2.23).

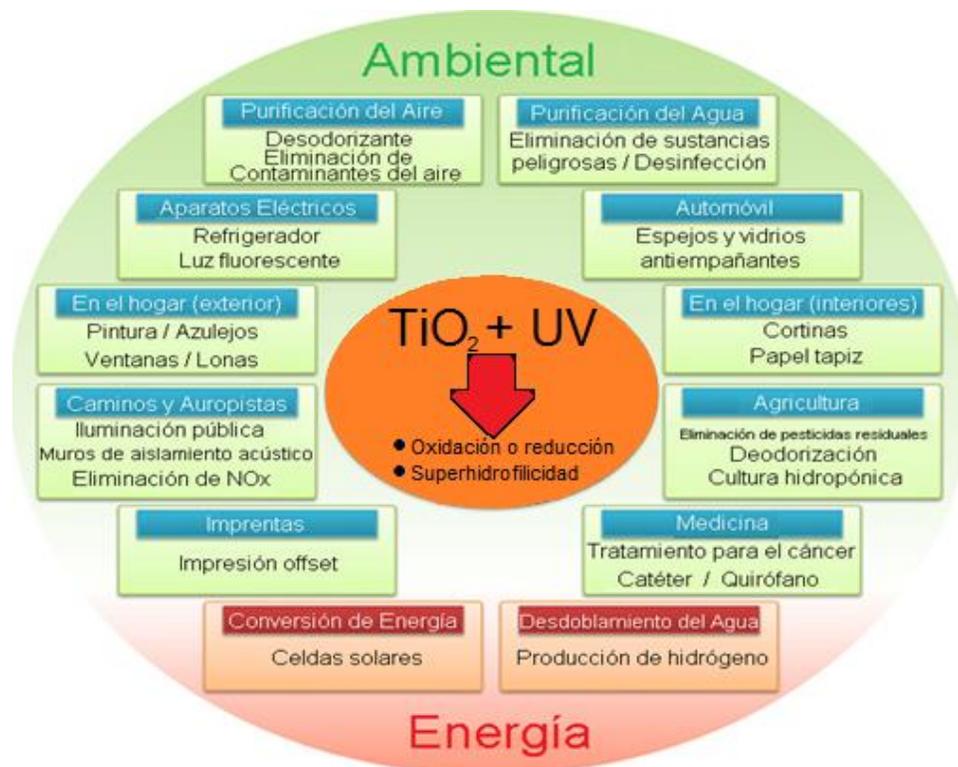


Figura 2.23 Aplicaciones Fotocatalíticas del TiO_2 [56].

Partiendo del desdoblamiento del agua reportado por Fujishima y Honda en 1972, las propiedades fotocatalíticas de ciertos materiales se han utilizado para convertir la energía solar en energía química para oxidar o reducir materia orgánica para obtener materiales útiles, incluyendo hidrógeno e hidrocarburos, y para eliminar los contaminantes y las bacterias en las superficies de paredes, purificar el aire y el agua. De los fotocatalizadores que existen, el TiO_2 ha sido el más ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido a sus fuertes capacidades oxidantes para la descomposición de contaminantes orgánicos, debido a sus propiedades tales como la superhidrofilicidad, su estabilidad química, larga duración, no toxicidad, bajo costo y transparencia a la luz visible [56].

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 se derivan de la formación de portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) que se producen cuando se absorbe la luz ultravioleta (UV) correspondientes a la banda prohibida (figura 2.24).

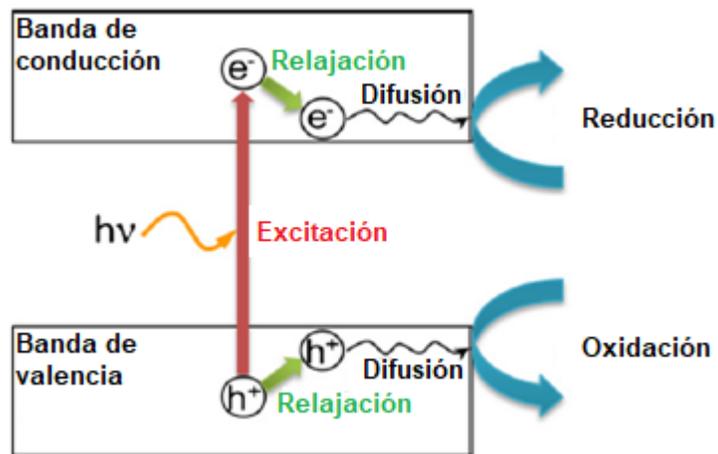


Figura 2.24 Formación de portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) sobre la absorción de la luz ultravioleta (UV) [56].

Los huecos fotogenerados en la banda de valencia se difunden a la superficie del TiO_2 y reaccionan con moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) (figura 2.25). Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilos oxidan moléculas orgánicas cercanas en la superficie de TiO_2 . Mientras tanto, los electrones en la banda de conducción participan en el proceso de reducción, que típicamente reaccionan con oxígeno molecular contenido en el aire para producir aniones radicales superóxido ($\text{O}_2 \bullet^-$).

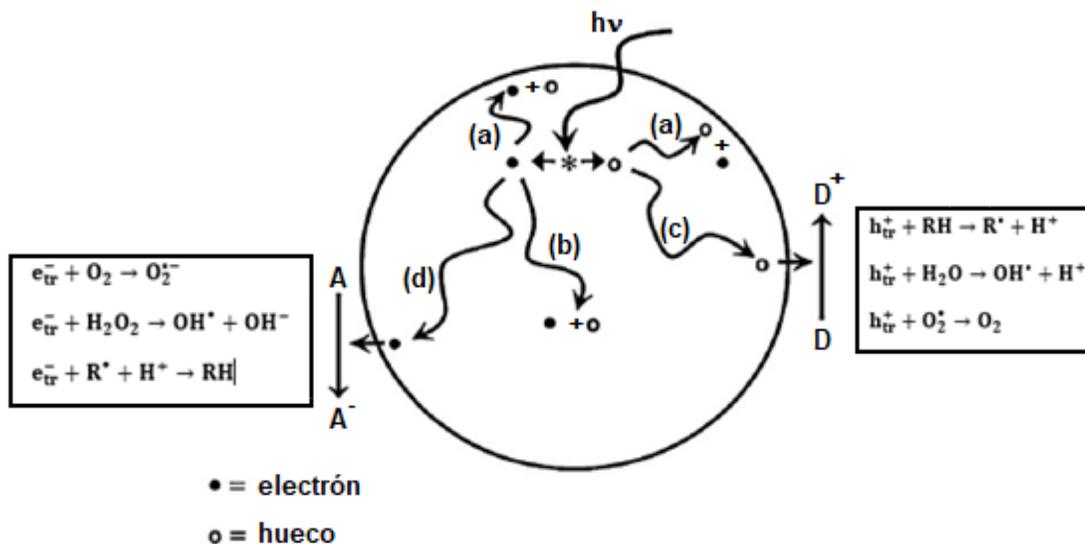


Figura 2.25 Procesos que ocurren en partículas de TiO_2 puro después de la excitación con radiación UV [56].

Además, las superficies de titania se vuelven superhidrofílicas con un ángulo de contacto menor de 5° bajo irradiación con luz UV (figura 2.26), (a) superficie hidrofóbica antes de la irradiación UV. (b) Una superficie altamente hidrófila formada bajo irradiación UV. (c) Exposición de un vidrio hidrofóbico recubierto con TiO_2 al vapor de agua. La formación de niebla (pequeñas gotas de agua) dificultó la visión del texto sobre el papel colocado detrás del vidrio. (d) Creación de una superficie antiempañamiento por irradiación UV. La superhidrofilicidad del dióxido de titanio tiene su origen en los cambios de conformación química de su superficie. La mayoría de los huecos se consumen posteriormente al reaccionar directamente con especies orgánicas adsorbidas o con agua adsorbida, produciendo radicales ($\bullet\text{OH}$) como se describió anteriormente.

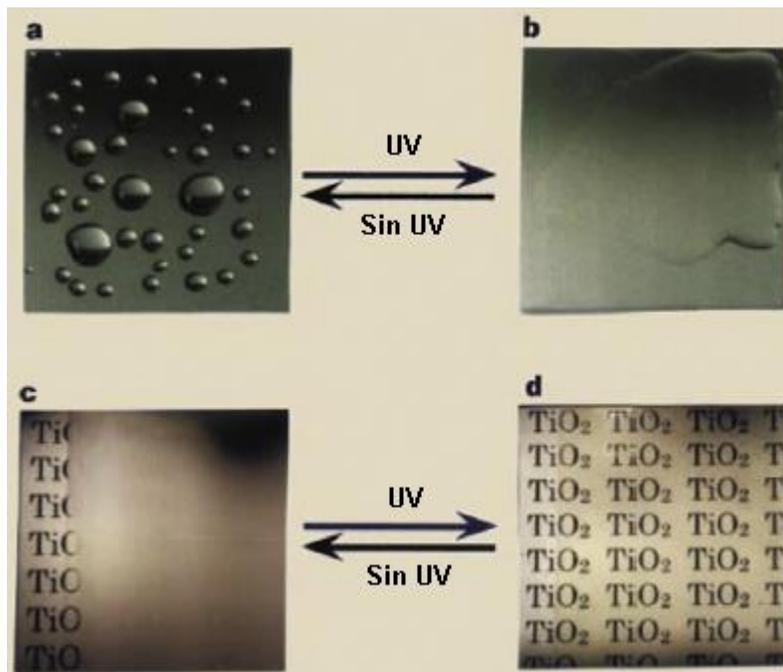


Figura 2.26 La alta hidrofilicidad de la superficie evita la formación de gotas de agua, lo que hace que el texto sea claramente visible [56].

Sin embargo, una pequeña proporción de los huecos está atrapada en los sitios de oxígeno de la red y pueden reaccionar con la propia molécula de TiO_2 , lo que debilita los enlaces entre la red de titanio y los iones de oxígeno. Las moléculas de agua pueden interrumpir estos enlaces, formando nuevos grupos hidroxilo (figura 2.27). Los grupos OH individualmente coordinados producidos por irradiación con luz UV son

termodinámicamente menos estables y tienen una gran energía superficial, lo que conduce a la formación de una superficie superhidrofílica.

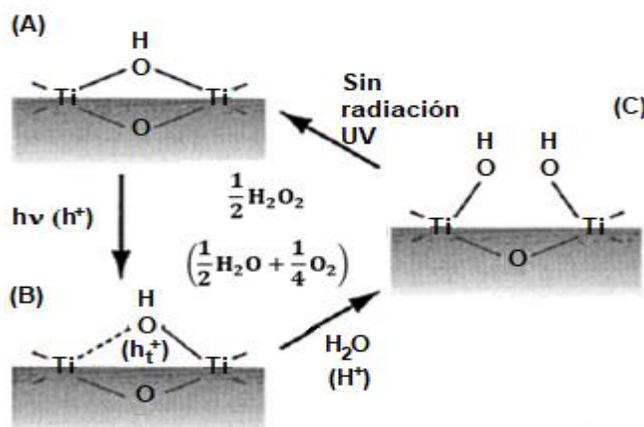


Figura 2.27 Mecanismo de hidrofiliadad foto-inducida [56].

La construcción de materiales nanoestructurados o microestructurados de TiO_2 con morfologías y propiedades interesantes ha atraído recientemente considerable atención y muchos materiales nanoestructurados de TiO_2 , como esferas, nanohilos, fibras, nanotubos, nanoláminas y arquitecturas interconectadas, han sido sintetizados en el laboratorio. Los materiales nanoestructurados de TiO_2 son ampliamente utilizados no solo en fotocatalisis, sino también en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés), baterías de iones de litio y pantallas electrocrómicas. Es bien sabido que hay muchos factores que pueden ejercer una influencia significativa en el rendimiento fotocatalítico, incluido el tamaño, área superficial, volumen de poro, estructura de poro, fase cristalina y las facetas superficiales expuestas. Por lo tanto, el desarrollo de las mejoras en el rendimiento mediante el ajuste de estos factores sigue siendo el foco de la investigación de la fotocatalisis. La dimensionalidad estructural es también un factor que puede afectar el rendimiento fotocatalítico y también tiene un impacto significativo en las propiedades de los materiales de TiO_2 (figura 2.28). Por ejemplo, las nanopartículas esféricas con dimensionalidad cero tienen un área superficial alta, lo que resulta en una tasa más alta de descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

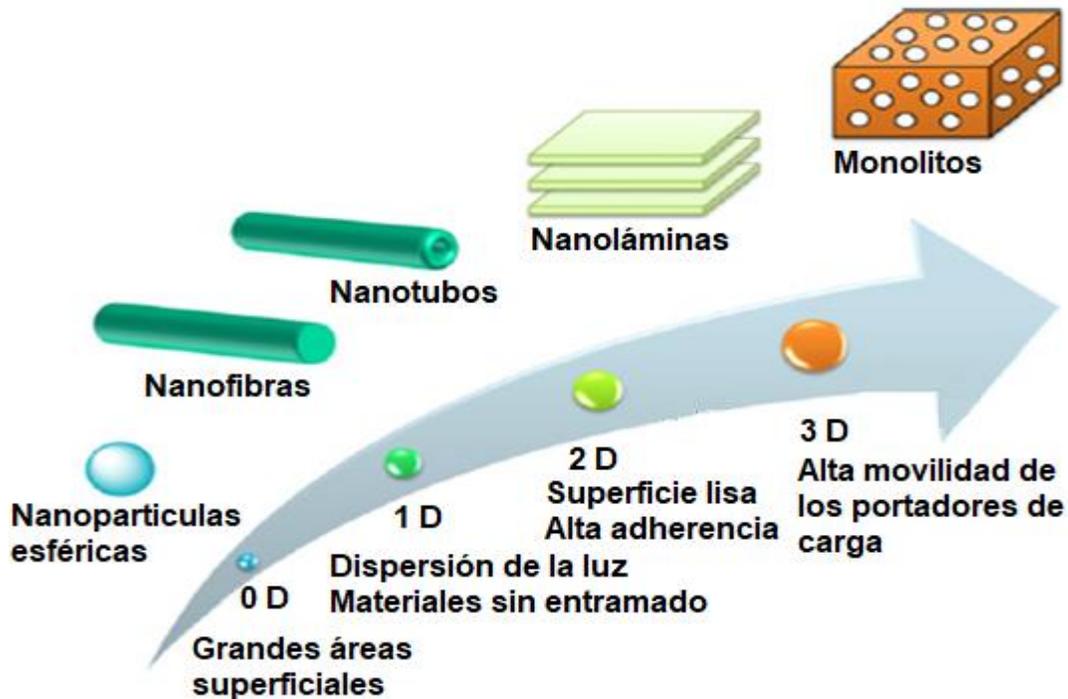


Figura 2.28 Ilustración esquemática de la dimensionalidad estructural de los materiales y las propiedades esperadas de acuerdo con su morfología [56].

Las fibras o tubos unidimensionales tienen ventajas con respecto a la menor recombinación debido a la corta distancia para la difusión del portador de carga, propiedades de dispersión de la luz, y la fabricación de esteras no tejidas independientes. Las nanoláminas bidimensionales tienen superficies lisas y alta adhesión, mientras que los monolitos tridimensionales pueden tener alta movilidad del portador como resultado de su estructura de interconexión y ser utilizados en la descontaminación ambiental. Elegir los materiales de TiO_2 con las dimensiones adecuadas nos permite aprovechar al máximo las propiedades únicas que ofrecen estos materiales [56].

Se ha prestado gran interés en la energía solar, que es, la principal fuente de energía para el planeta Tierra. Como se ha mencionado anteriormente en 1972, cuando se acercaba la crisis global de petrolíferos, Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno de la fotólisis del agua para producir hidrógeno y oxígeno sobre electrodos de TiO_2 sometidos a radiación UV.

Desde entonces, la cantidad de trabajos de investigación sobre procesos de fotoenergía de semiconductores ha crecido exponencialmente.

Una serie de dispositivos que utilizan TiO_2 para la conversión de energía solar, como las celdas solares o los sistemas fotocatalíticos se han desarrollado durante las últimas cuatro décadas [57].

La tabla 2.5 resume varias ventajas y desventajas del TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas [58].

Tabla 2.5 Ventajas y desventajas del TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas [58].

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Alta estabilidad fotoquímica • Ecológico para la producción de hidrógeno • Alta estabilidad contra la fotocorrosión • No tóxico • Abundante y barato • Se puede producir fácilmente mediante química "suave" usando procedimientos como la técnica sol-gel 	<ul style="list-style-type: none"> • La rápida recombinación de pares fotogenerados de electrón-hueco, así como la reacción inversa • La energía de banda prohibida del TiO_2 (~ 3.2 eV) representa una limitante para su aplicación en la región de luz visible • Gran sobrepotencial para la producción de H_2 en la superficie del TiO_2, lo que produce la desactivación del catalizador

Al considerar el catalizador, el TiO_2 es uno de los candidatos más populares utilizados en la degradación de contaminantes orgánicos usando fotocatalisis heterogénea. Para que un fotocatalizador se desempeñe de forma óptima debe tener un valor bajo de su energía de banda prohibida. Aunque la energía de banda prohibida del TiO_2 ($E_g = 3.0$, 3.2 y 3.3 eV para rutilo, anatasa y brookita, respectivamente) es suficientemente bajo para permitir la excitación por energía solar, el TiO_2 sin dopar tiene una baja eficiencia para. Esto se debe principalmente a que su rango de absorción de luz se encuentra principalmente en la región UV del espectro solar que representa un 5% de la cantidad de radiación emitida, dejando 95% de la luz solar incidente sin aprovechar; también hay que mencionar la alta recombinación de los pares hueco electrón fotogenerados en la superficie del TiO_2 . Hasta ahora, se ha dedicado una gran cantidad de esfuerzos para aumentar la fotoactividad del TiO_2 y ampliar su respuesta en la región del visible. Dopar la superficie del TiO_2 con otro óxido metálico semiconductor es una de las formas de resolver el problema.

Al elegir un óxido metálico con una banda de conducción (BC) menor en energía que la del TiO_2 y una banda de valencia (BV) menor en energía que la BV del TiO_2 , los electrones fotoinducidos podrían transferirse de la banda de conducción del TiO_2 a la banda de conducción del óxido de metálico acoplado, mientras que los huecos podrían quedar atrapados dentro de la superficie del TiO_2 .

Para la síntesis de fotocatalizadores basados en titania, los procesos tales como el método de sol-gel y el método hidrotérmico resultan ser los más utilizados por su relativa facilidad y eficiencia en la síntesis de nanopartículas y nanotubos respectivamente [59].

La gran variedad de materiales modificados de dióxido de titanio que han sido estudiados exhibe actividades bastante diferentes, como se demostró recientemente para una gama de muestras comerciales de TiO_2 [60], y estas diferencias en los rendimientos son causadas por una serie de factores diversos. Entre estos factores, algunos de los más importantes están relacionados con las características de la composición de cada material de TiO_2 , que incluyen estructura, cristalinidad, composición de fase, tamaño de partícula, área superficial, morfología o modificación química (dopaje, defectos). En términos generales, es deseable una alta cristalinidad y un área de superficie grande para mejorar el rendimiento fotocatalítico, debido a la tendencia reducida a la recombinación de pares electrón-hueco, y a la disponibilidad de sitios de superficie activa (figura 2.29).

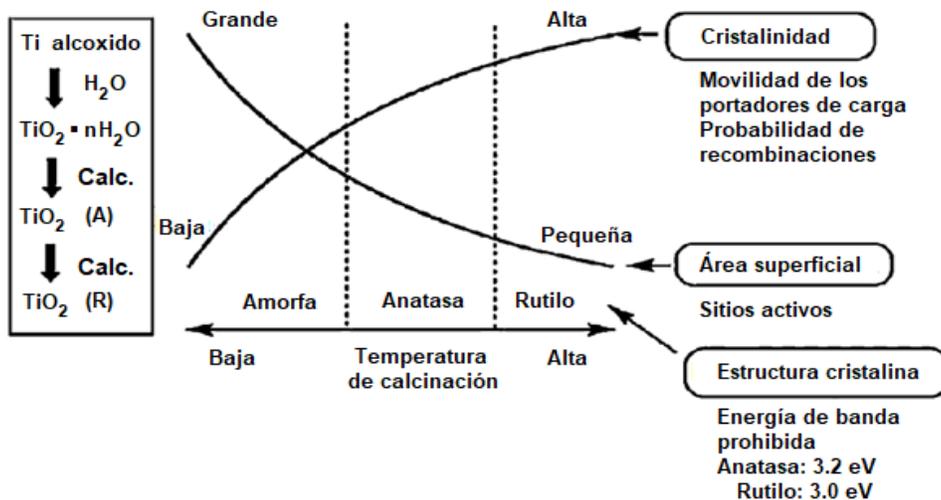


Figura 2.29 Representación esquemática de la dependencia de las fases del TiO_2 con el área superficial y la cristalinidad como función de la temperatura de calcinación [60].

La importancia de la fotocatalisis es tal que se espera que el éxito de los planes de energía en el futuro dependa en gran medida de la transición racional de la explotación de los combustibles fósiles al uso eficiente de las energías renovables. La transformación juiciosa de los recursos de biomasa en combustibles aparece como una estrategia conveniente en estos términos, dado el estado actual de la química desarrollada en los últimos años y la idoneidad de los biocombustibles generados para adaptarse a las infraestructuras actuales de energía y transporte. Además, la luz del sol es considerada como la principal fuente de energía para cualquier futuro sostenible a largo plazo. Su almacenamiento en forma de combustibles solares es una de las opciones más deseables. Entre tales estrategias, la producción solar de hidrógeno como portador de energía limpia es particularmente convincente. El diseño de sistemas fotocatalíticos o fotoelectrocatalíticos ha permitido la realización de la división del agua total en un solo paso, aunque a bajas eficiencias bajo luz visible, apenas superando el 5% para los mejores resultados. A medida que se vayan refinando las tecnologías fotoquímicas, estos son valores excelentes, ya que abren el camino a un escenario directo de conversión de energía solar a combustible mediante el cual la energía de la luz solar se almacena en forma de energía química. Las intensas investigaciones sobre este tema han enriquecido de manera impresionante el conocimiento de la fotocatalisis como una tecnología factible para la generación H_2 [60].

Por todo lo anterior se puede afirmar que las técnicas de oxidación fotocatalítica han atraído mucha atención. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente el TiO_2 tiene una energía de banda prohibida relativamente alta (~ 3.2 eV), lo que limita su aplicación con el uso de luz visible en el rango del espectro solar. Por otra parte, la recombinación de pares fotogenerados de electrón-hueco conduce a una baja eficiencia fotocuantica de la titania. Por lo tanto, es necesario modificar las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 para que funcione bajo luz visible. Los iones de tierras raras son conocidos por sus orbitales f para formar complejos con varias bases de Lewis y sus óxidos tienen características de selectividad de adsorción y estabilidad térmica [61].

En los últimos años, muchos investigadores han examinado los efectos del dopado de iones de tierras raras sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

Los resultados indican que la actividad fotocatalítica de la titania en la región del visible se puede potenciar mediante el dopado con iones de tierras raras [62-64].

2.8 Características de los lantánidos

De acuerdo con la IUPAC, las tierras raras son una familia de 17 elementos metálicos en la tabla periódica. Comienzan con el lantano (No. atómico 57) y terminan con el lutecio (No. atómico 71), llamados en conjunto "lantánidos". El escandio (No. atómico 21) y el itrio (No. atómico 39), que poseen propiedades físicas y químicas similares, también están incluidos en esta familia. De hecho, a menudo se encuentran juntos en la naturaleza. Según su ubicación en la tabla periódica y sus pesos atómicos, es posible clasificar estos elementos en tierras raras ligeras (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio y samario) y tierras raras pesadas (europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio). Los lantánidos se pueden encontrar en la naturaleza, en forma de compuestos, excepto el prometio, que es obtenido por métodos sintéticos.

Los radios iónicos de los elementos en la tabla periódica generalmente aumentan al aumentar el número atómico, sin embargo, los elementos de tierras raras muestran una reducción única de sus radios iónicos cuando crece el número atómico (figura 2.30a), que se denomina contracción de lantánido. Es posible explicar la contracción de los lantánidos por el hecho de que a medida que se atraviesa la serie de los lantánidos, la carga creciente en el núcleo (asociada con el aumento del número atómico) hace que las capas de electrones de estos elementos se acerquen al núcleo del átomo.

Esta atracción aumentada no se compensa con la adición de electrones adicionales, ya que los electrones adicionales de la serie de los lantánidos ocupan un subconjunto de orbitales internos 4f que está fuertemente protegido de las interacciones electrónicas de los niveles energéticos más externos. La abundancia de los lantánidos en la corteza terrestre puede apreciarse en la figura 2.30b [65].

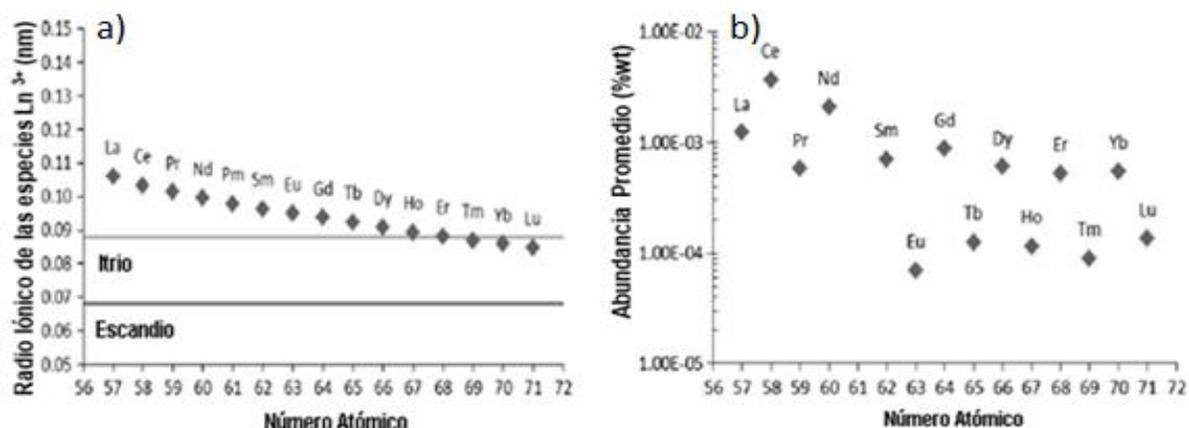


Figura 2.30 a) Fenómeno de contracción en los lantánidos y b) abundancia promedio de los lantánidos en la corteza terrestre [65].

Las tierras raras son importantes en la vida diaria debido a su uso en una amplia gama de productos, como teléfonos móviles, computadoras, televisores, iluminación de bajo consumo y turbinas de energía eólica.

Los lantánidos también son críticos para los láseres, imanes superconductores y baterías para automóviles híbridos.

Actualmente, hay 130 millones de toneladas de reservas probadas de tierras raras en todo el mundo, de las cuales casi la mitad se encuentran en China, y otros depósitos considerables también encontrados en Brasil, India, Australia y Canadá [65-66]. La tabla 2.6 presenta información referente al contenido de tierras raras en diferentes aplicaciones tecnológicas.

Tabla 2.6 Requerimientos de tierras raras por aplicación tecnológica (%) [65].

Aplicaciones	La(%)	Ce(%)	Pr(%)	Nd(%)	Sm(%)	Eu(%)	Gd(%)	Tb(%)	Dy(%)	Y(%)
Magnetos			23.4	69.4			2.0	0.2	5.0	
Aleaciones para baterías	50.0	33.4	3.3	10.0	3.3					
Aleaciones metálicas	26.0	52.0	5.5	16.5						
Convertidores catalíticos	5.0	90.0	2.0	3.0						
Catalizadores para refinación del petróleo	90.0	10.0								
Compuestos para pulido	31.5	65.0	3.5							
Aditivos para vidrios	24.0	66.0	1.0	3.0						2.0
Materiales luminiscentes	8.5	11.0				4.9	1.8	4.6		69.2
Cerámicas	17.0	12.0	6.0	12.0						53.0
Otras	19.0	39.0	4.0	15.0	2.0		1.0			19.0

2.8.1 Materiales luminiscentes

Los fósforos son materiales sólidos luminiscentes que emiten fotones cuando son excitados por una fuente de energía externa, como un haz de electrones (catodoluminiscencia), luz ultravioleta o cualquier longitud de onda de luz en el rango del espectro electromagnético. Los fósforos se componen de un enrejado cristalino inerte, que no responde ante la radiación de excitación, y un activador, típicamente un metal de electrones 3d o 4f, que se excita bajo bombardeo de energía. El proceso de luminiscencia ocurre por absorción de energía en el activador, relajación y posterior emisión de un fotón y su retorno al estado fundamental de equilibrio. La eficiencia de un fósforo depende de la duración del estado de relajación que ocurre durante la activación y emisión.

La relajación es el proceso en el cual la energía se disipa a través de la red, ya que el calor debe ser minimizado para extraer el máximo posible de eficiencia luminosa. La eficiencia luminosa se define como la relación de la energía emitida / energía absorbida [67].

Los materiales luminiscentes exhiben una amplia variedad de aplicaciones tales como láseres de estado sólido, tubos de rayos catódicos, fósforos para televisores, tubos fluorescentes, imágenes médicas (rayos X, tomografía) y dispositivos de producción de luz artificial. Los diodos emisores de luz blanca (WLED, por sus siglas en inglés) aparecen como fuentes de luz en estado sólido con ventajas económicas en cuanto a energía y mantenimiento, así como a efectos positivos sobre el medio ambiente; los WLED pueden reemplazar fuentes de luz tradicionales como focos incandescentes y lámparas fluorescentes.

Por lo tanto, se han realizado varios avances de investigación en diodos de emisión de luz (LED) que consisten en una fusión con el azul claro o radiación cerca del ultravioleta (UV) para obtener luz blanca. Cuando se excita a 254 nm, los fósforos convencionales tienen una banda de emisión dominante de la lámpara de mercurio que se utiliza para este fin. En los convertidores de fósforo de luz blanca, la longitud de onda de excitación es mayor alrededor de 380 a 480 nm donde ocurren las emisiones de luz LED [68].

Es bien sabido que los compuestos de tierras raras poseen propiedades luminiscentes características y muestran bandas de emisión intensas y agudas al exponerse a radiación UV. Este fenómeno puede deberse a la transferencia de energía intramolecular efectiva de los ligandos coordinados a los iones luminiscentes de lantánidos centrales. Las características atractivas de este tipo de materiales son: grandes áreas superficiales, estructura mesoporosa ordenada, tamaños y volúmenes de poro sintonizables. Estas propiedades hacen que los materiales mesoporosos se conviertan en los materiales de soporte más importantes. Los fósforos activados de tierras raras se pueden clasificar en dos tipos: de banda ancha que emiten debido a la transición de orbitales d-f y de banda estrecha que emiten debido a la transición entre los orbitales f-f [69].

El conocimiento de la posición del nivel f-d más bajo de un ion de tierras raras en una red receptora con respecto a los niveles de energía $4f^n$ y las bandas de conducción y valencia hace posible predecir las propiedades de luminiscencia de los compuestos dopados con lantánidos, como la posición de las bandas de excitación y emisión, el apagado de la luminiscencia d-f mediante la fotoionización, la relajación, el atrapamiento multifonón y la eliminación de los portadores de carga de la banda de valencia y la banda de conducción. La posición del nivel f-d más bajo de cualquier ion trivalente de tierras raras en una red inorgánica se puede estimar utilizando una relación empírica propuesta por Dorenbos, que se expresa como la ecuación (2.25):

$$E(\text{Ln}, A) = 49340\text{cm}^{-1} - D(A) + \Delta E^{\text{Ln}, \text{Ce}} \quad \text{Ec. (2.25)}$$

Donde $E(\text{Ln}, A)$ es la posición máxima de la banda f-d más baja de un ion Ln^{+3} en un sitio dado en el enrejado cristalino de la matriz A. El término $D(A)$ representa la depresión del campo cristalino para el enrejado A, que es la disminución de la energía del estado f-d del ion Ce^{+3} en la red del huésped con respecto al valor del ion libre. $\Delta E^{\text{Ln}, \text{Ce}}$ es la diferencia de energía entre los estados f-d más bajos de un ion Ln^{+3} y un ion Ce^{+3} , que se toma como una constante independiente del enrejado cristalino. Blasse ya había establecido que la diferencia de energía entre los estados f-d de diferentes iones de tierras raras, específicamente Ce, Pr y Tb, es la misma en diferentes matrices de

enrejados cristalinos. Los estudios sistemáticos realizados por Dorenbos dieron como resultado una mejor comprensión y una determinación más precisa de las diferencias energéticas para todos los lantánidos [70]. La figura 2.31 representa los niveles energéticos de los iones trivalentes de los lantánidos y sus respectivas longitudes de onda [71].

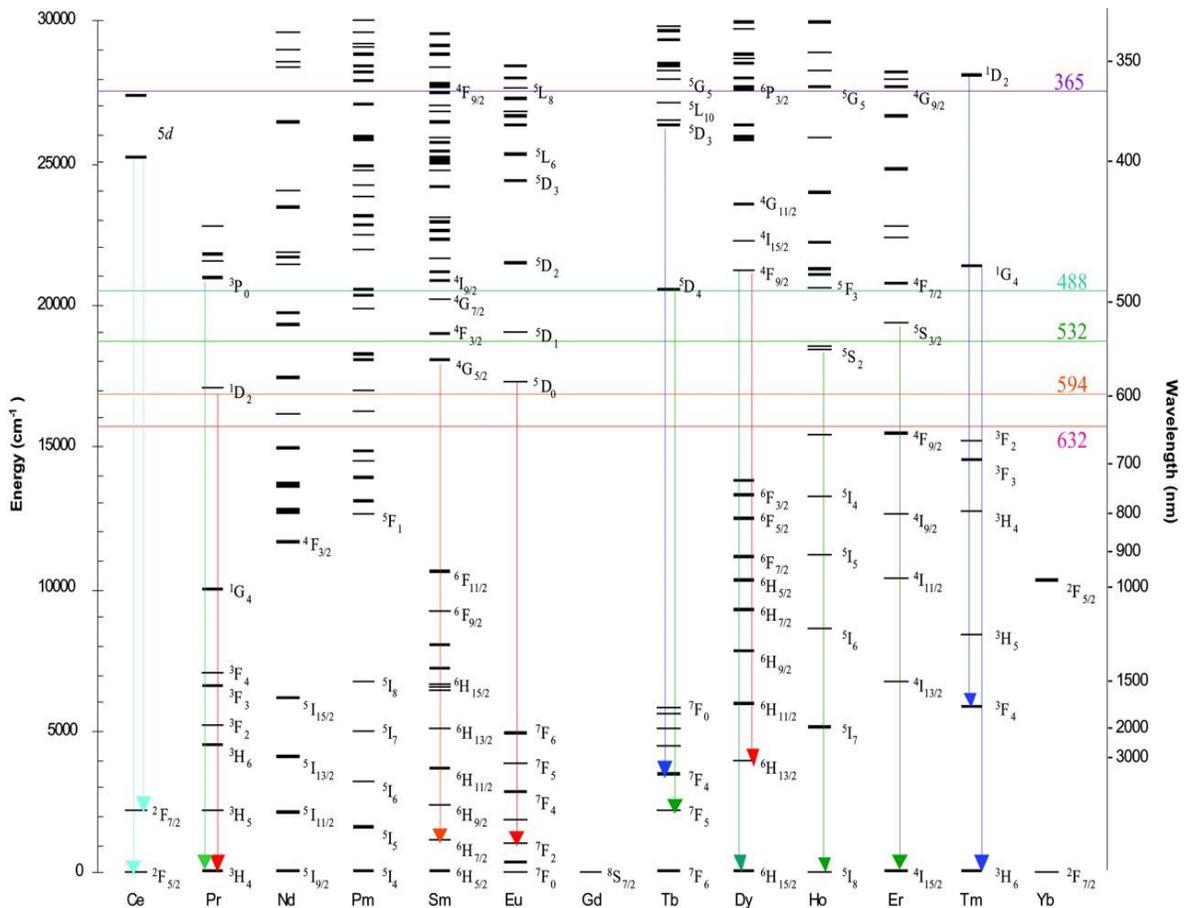


Figura 2.31 Diagrama de niveles energéticos de iones trivalentes de tierras raras [71].

Tener conocimiento de los niveles energéticos de las tierras raras es muy importante para elegir el ion trivalente adecuado para una aplicación en específico.

2.9 Interacción $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} : Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+})

La degradación de contaminantes orgánicos a través de procesos fotocatalíticos implica la generación de pares hueco electrón, e^- (banda de conducción) y h^+ (banda de

valencia). El hueco positivo (h^+) reaccionará además con las moléculas de H_2O en medio acuoso para formar grupos $(OH)^-$.

Los grupos $(OH)^-$ formados son adsorbidos en la superficie del TiO_2 y producen radicales hidroxilos ($\bullet OH$).

En general, se ha encontrado que la función de trabajo (Φ) de los elementos lantánidos es más baja que la correspondiente al titanio mismo, esta función de trabajo se puede definir como la medida de la energía mínima requerida para extraer un electrón de la superficie de un sólido cristalino. Este hecho se explica debido a que los iones de Ln^{3+} tienen una tendencia mayor de atraer el electrón desde la superficie sólida en comparación con el titanio metálico. Por lo tanto, al dopar el TiO_2 con iones de tierras raras, los electrones (e^-) se sienten profundamente atraídos por los dopantes debido a la diferencia en su función de trabajo respecto al semiconductor de TiO_2 , que da como resultado una tasa de recombinación reducida de pares hueco-electrón.

Al dopar la superficie del TiO_2 con iones de tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}) aumenta la separación de cargas actuando como secuestradores de electrones y en consecuencia produciendo más electrones (e^-) para la reacción en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, al aumentar la cantidad de dopante en la superficie, se bloquea la superficie activa del fotocatalizador de TiO_2 , lo que eventualmente disminuirá la eficiencia del fotocatalizador en el proceso de fotodegradación de contaminantes al reducir la tasa de generación de los pares hueco-electrón fotoinducidos. La reacción redox fotoinducida de los materiales de TiO_2 dopados con iones de tierras raras ocurre de la siguiente manera:

El e^- (electrón fotogenerado) en la ecuación (2.26) migra a la banda de conducción, mientras que el h^+ fotogenerado permanece en la banda de valencia oxidando al H_2O en la ecuación (2.27). Los radicales $\bullet OH$ formados en la ecuación (2.27) por la oxidación del hueco fotogenerado, atacan a los contaminantes orgánicos tales como los colorantes, el resultado del proceso fotocatalítico es la degradación de contaminantes orgánicos tales como la rodamina B en productos inocuos en la ecuación (2.29) gracias a la acción de las especies activas producidas en la ecuación (2.27) y en la ecuación (2.28).



Las nanoestructuras modificadas de TiO_2 con iones de tierras raras (Ln^{3+}) pueden modificar significativamente las propiedades eléctricas, físicas y químicas de los fotocatalizadores basados en el TiO_2 . Los iones de tierras raras desempeñan un papel efectivo en la modificación de la superficie del TiO_2 para diversas aplicaciones fotocatalíticas.

La formación de complejos de iones de tierras raras con varias bases de Lewis, tales como aminas, aldehídos, alcoholes, tioles, etc., implica que existen electrones en orbitales f que proporcionan un sustrato eficaz para la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos y mejoran la actividad fotocatalítica. Las configuraciones electrónicas características de los iones de tierras raras en conjunto con las transiciones electrónicas 4f-5d alteran las propiedades ópticas y catalíticas del TiO_2 al producir vacancias de oxígeno con una alta movilidad de los portadores de carga y por acoplamiento redox de las especies $\text{Ln}^{n+} / \text{Ln}^{(n-1)+}$. Como los radios iónicos de los elementos de tierras raras (RE) son más grandes que el ion Ti^{4+} , se depositan en la superficie del TiO_2 . Esto aumenta el área superficial efectiva del fotocatalizador de TiO_2 . Existen trabajos de investigación que reportan que el dopaje de la titania con iones de tierras raras reduce la aglomeración de partículas de TiO_2 en medio acuoso. Esto aumenta la disponibilidad de superficie activa y mejora la actividad fotocatalítica (figura 2.32). Los iones de tierras raras incorporados en la red cristalina del TiO_2 actúan como trampas de electrones y reducen la tasa de recombinación de pares electrón-hueco del fotocatalizador [72-73].

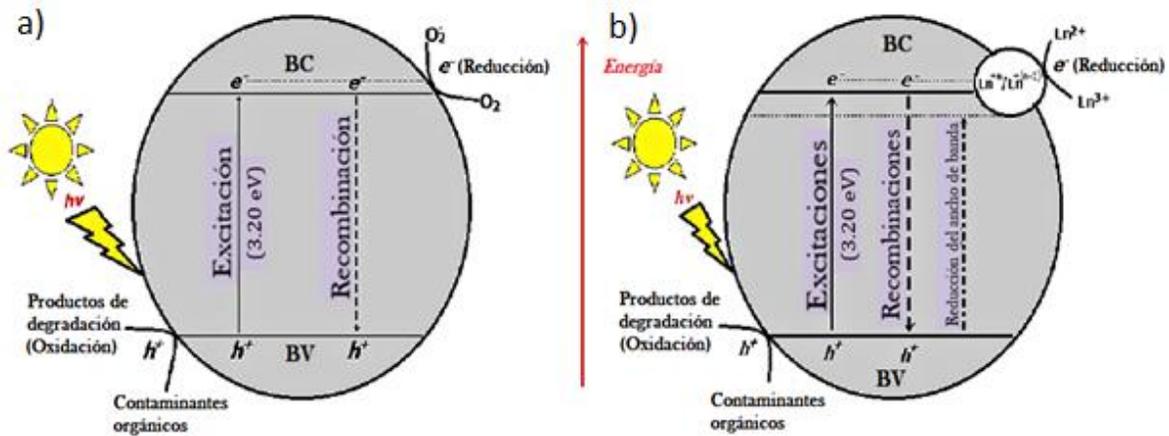


Figura 2.32 Mecanismo de excitación de los pares hueco-electrón foto-inducidos por (a) nanopartículas de TiO_2 y (b) nanopartículas de $\text{Ln}^{3+}/\text{TiO}_2$ [72]

Además, la absorción de las nanopartículas de TiO_2 dopadas con iones de tierras raras (Ln^{3+}) se puede ajustar de la región UV a la región del visible porque los iones (Ln^{3+}) tienen grandes cantidades de niveles de energía.

CAPITULO 3. Desarrollo experimental

3.1 Reactivos para la síntesis sol-gel de nanopartículas

En este trabajo de investigación las nanopartículas de TiO_2 y las dopadas con $1\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $5\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $1\%\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $5\%\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $1\%\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $5\%\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, fueron sintetizadas usando tetraisopropoxido de titanio (TIP, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) (Sigma Aldrich) como precursor de titania, nitrato hexahidratado de cerio (III) [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Sigma Aldrich), cloruro hexahidratado de iterbio (III) [$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], nitrato hexahidratado de samario (III) [$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Sigma Aldrich), etanol (EtOH) (Sigma Aldrich), ácido nítrico (HNO_3) (J. T. Baker), ácido clorhídrico (HCl) (J. T. Baker) y agua desionizada (H_2O). Todos los reactivos se usaron sin procedimientos adicionales de purificación.

3.2 Síntesis sol-gel de nanopartículas dopadas de TiO_2 con tierras raras

Las nanopartículas de titania se obtuvieron por hidrólisis de TIP en una mezcla de EtOH anhidro, HCl, HNO_3 y H_2O , mediante el método sol-gel [69] a temperatura controlada, seguido de 2 horas de calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire; en el caso de los materiales dopados con iones de tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}), se añadió el compuesto lantánido correspondiente en la etapa anterior a la hidrólisis. En la figura 3.1 se puede apreciar el diagrama de flujo del método de síntesis empleado.

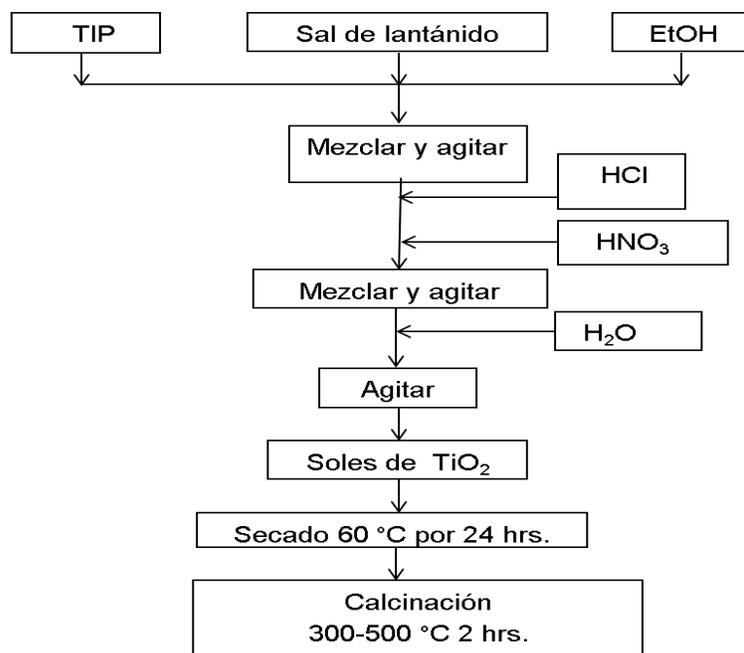


Figura 3.1 Diagrama de flujo para la síntesis sol-gel de fotocatalizadores tipo TiO_2 .

En la tabla 3.1 se muestra un resumen de las cantidades de cada reactivo con las que se llevó a cabo la síntesis de los materiales, cabe señalar que estas cantidades fueron obtenidas después de realizar los cálculos estequiométricos necesarios para preparar 5 g de material.

Tabla 3.1 Síntesis de materiales.

Material	Clave	TiO_2 (mol)	EtOH (mL)	Compuesto lantánido (g)	TIP (mL)	HCl (mL)	HNO_3 (mL)	H_2O (mL)
TiO_2	R	0.0626	120.4	N/A	17.98	1.6	3.8	4.5
1% $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R1	0.0607	89.5	0.5144	18.4	1.5	12.1	4.4
5% $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R2	0.0542	79.9	2.2979	15.7	1.4	10.8	3.9
1% $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R4	0.0602	88.8	0.3657	18.2	1.5	12.0	4.3
5% $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R8	0.0523	77.1	1.5873	15.2	1.3	10.5	3.8
1% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R6	0.0606	89.3	0.5378	18.3	1.5	12.1	4.4
5% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	R7	0.0536	79.0	2.3835	15.5	1.3	10.7	3.9

3.3 Caracterización de las nanoestructuras

3.3.1 Difracción de rayos X

Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X en un difractómetro Philips X'Pert (figura 3.2) con radiación Cu K α de 1.5045 Å que funcionaba a 40 kV y 25 mA, en un rango de barrido de 10-80 ° (2 θ).



Figura 3.2 Difractómetro de rayos X Philips X'Pert.

Roose et al. [74], Lu et. al. [75] y Borlaf et al. [76] mencionan que los materiales de TiO₂ fase anatasa presentan los picos característicos: (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5); siendo el más característico el plano (1 0 1) que aparece en 2 θ = 25.5°. Roose et al. [74], Lu et. al. [75] y Borlaf et al. [76] también relatan que la medición del tamaño de partícula se puede realizar mediante los datos obtenidos por la difracción de rayos X usando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.8 página 17) y en estos trabajos se cita que se obtienen tamaños de partícula entre 50 y 1000 nm.

3.3.2 Microscopia de fuerza atómica

El barrido de las morfologías de superficie de los fotocatalizadores obtenidos se realizó con una punta de silicio con radio nominal menor a 10 nm por microscopía de fuerza atómica con un microscopio de sonda de barrido Digital Instruments de Bruker en modo tapping (figura 3.3).



Figura 3.3 Microscopio de fuerza atómica Digital Instruments de Bruker.

Sabry et al. [77] y Bellardita [78] et al. sugieren que el TiO_2 puro preparado por la técnica sol-gel posee apariencia granular, con partículas altamente aglomeradas cuyo tamaño promedio se encuentra entre 10 y 111 nm con una rugosidad media de la superficie (RMS) entre 5.6 y 101.17 nm.

Kidchob et al. [79] reportan que en los materiales $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ preparados por la técnica sol-gel se observa que al dopar la titania con óxido de cerio se puede controlar la aglomeración de partículas, obteniéndose una distribución de tamaño homogénea de nanopartículas y que este control sobre la morfología del TiO_2 se acentúa al aumentar los contenidos de dopante logrando tamaños de partícula entre 17 y 50 nm.

Salhi y Deschanvres [80] menciona que en los materiales $\text{YbO}_3\text{-TiO}_2$ preparados por la técnica sol-gel se observa que al dopar la titania con óxido de yterbio se forman

nanopartículas muy pequeñas de hasta 20 nm y aglomerados más grandes similares a los que se pueden observar en muestras de TiO_2 sin dopar.

Acik et al. [81] informan que en los materiales $\text{SmO}_3\text{-TiO}_2$ preparados por rocío pirolítico se observa que al dopar la titania con óxido de samario se puede controlar la aglomeración de partículas, obteniéndose aglomerados de granos pequeños y que este control sobre la morfología del TiO_2 es más evidente al aumentar los contenidos de dopante logrando tamaños de partícula entre 30 y 200 nm.

3.3.3 Espectroscopia UV-Vis

La medición de los espectros de reflectancia difusa y absorbancia fueron realizadas con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 100 (figura 3.4) con un accesorio de esfera integrante DRA-CA-30I. La absorción óptica se midió en el rango de 190-900 nm.



Figura 3.4 Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 100.

Mazierski et al. [82], de la Cruz Romero et al. [83] y Sedneva et al. [84] reportan que el valor de la energía de banda prohibida de los nanomateriales de TiO_2 dopados con diferentes tierras raras se encuentra entre 1.85 y 3.1 eV.

3.4 Espectroscopia de fluorescencia

Se eligió la RhB como contaminante modelo para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 bajo luz ultravioleta y UV cercano a temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo con difusión de aire natural y, por tanto, el oxígeno estaba implicado en la reacción, se añadieron 5 mg de fotocatalizador a 50 ml de solución de RhB con una concentración inicial de 10 ppm bajo agitación constante. La solución se agitó durante 60 min en un reactor de vidrio con radiación UV (254 nm, 350 nm, 365 nm, 385 nm) y visible (405 nm).

La distancia entre la lámpara y el reactor que contiene la suspensión de colorante fue de 12 cm. La fotodegradación se evaluó mediante la técnica de espectroscopía de fluorescencia en un equipo Varian Cary Eclipse (figura 3.5) con un detector PMT a 540 V que funcionaba con $\lambda_{\text{ex}} = 573 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{em}} = 545 - 700 \text{ nm}$, se tomaron alícuotas de 5 ml cada 10 min durante una hora.



Figura 3.5 Fluorímetro Varian Cary Eclipse.

Pascariu et al. [20] reportan que con un material ZnO-SnO_2 consiguieron la degradación casi total de la rodamina B después de 40 h de irradiación con luz visible empleando una lámpara de tungsteno de 100 W, Suresh et al. [21] usando un material $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

informan la degradación casi total de la rodamina B después de 1 h de irradiación con luz solar, Sivakumar et al. [23] mencionan que con TiO_2 puro y luz ultravioleta (390 – 410 nm) se consigue la degradación casi total de la rodamina B después de 6 h, mientras que Cui et al. [26] haciendo uso de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgI}$ lograron la degradación casi total de la rodamina B después de 25 min de irradiación con luz visible usando una lampara de xenón (420 nm).

CAPITULO 4. Análisis de resultados y discusión

4.1 Caracterización por DRX

Los patrones de difracción correspondientes a los polvos preparados son mostrados en la figura 4.1, los picos de difracción de todas las muestras preparadas a 2θ : 25.48° , 37.70° , 38.87° , 48.17° , 53.88° , 55.26° , 62.46° , 69.29° , 70.07° y 75.23° pueden ser indexados como: (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5) planos que fueron confirmados por medio de la carta de difracción (JCPDS número 21-1272). Como fue mencionado en la sección 3.3.1, de acuerdo con Roose et al. [74], Lu et. al. [75] y Borlaf et al. [76], los patrones de la fase anatasa del TiO_2 coincidieron con las muestras preparadas, como se puede apreciar.

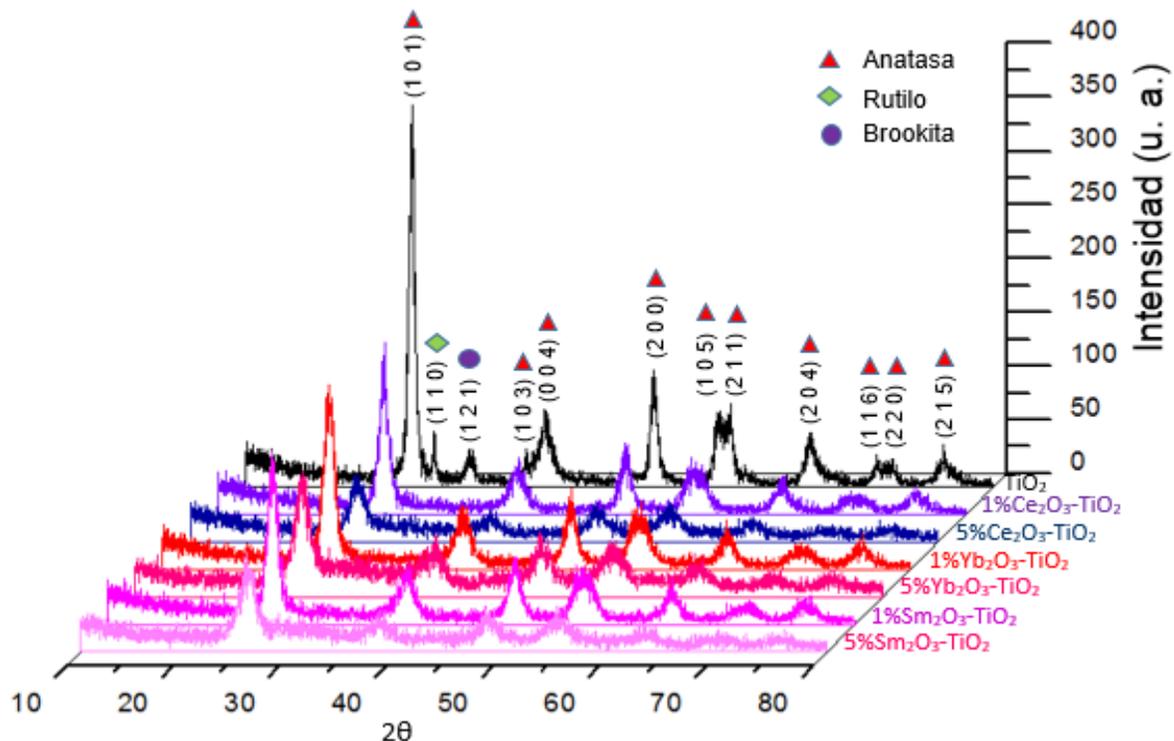


Figura 4.1 Patrones de difracción de las diferentes muestras preparadas de TiO_2 .

En los difractogramas se observó la presencia de la fase tetragonal anatasa del TiO_2 . Además, la presencia de los iones de tierras raras (Ce^{3+} , Yb^{3+} y Sm^{3+}) favorecieron la estabilidad de la fase anatasa, como se puede observar por la presencia de picos relativamente débiles de las fases rutilo (1 1 0) y brookita (1 2 1) en el TiO_2 puro a 2θ de 27.60° y 30.89° respectivamente, que no aparecen en los materiales dopados.

4.2 Caracterización por AFM

Mediante el análisis de microscopia de fuerza atómica fue posible determinar el tamaño de partícula promedio de los fotocatalizadores preparados en este trabajo. En la figura 4.2 se presenta la medición individual de una nanopartícula, en esta imagen se observo que el tamaño de esa partícula individual es de 31.5 nm.

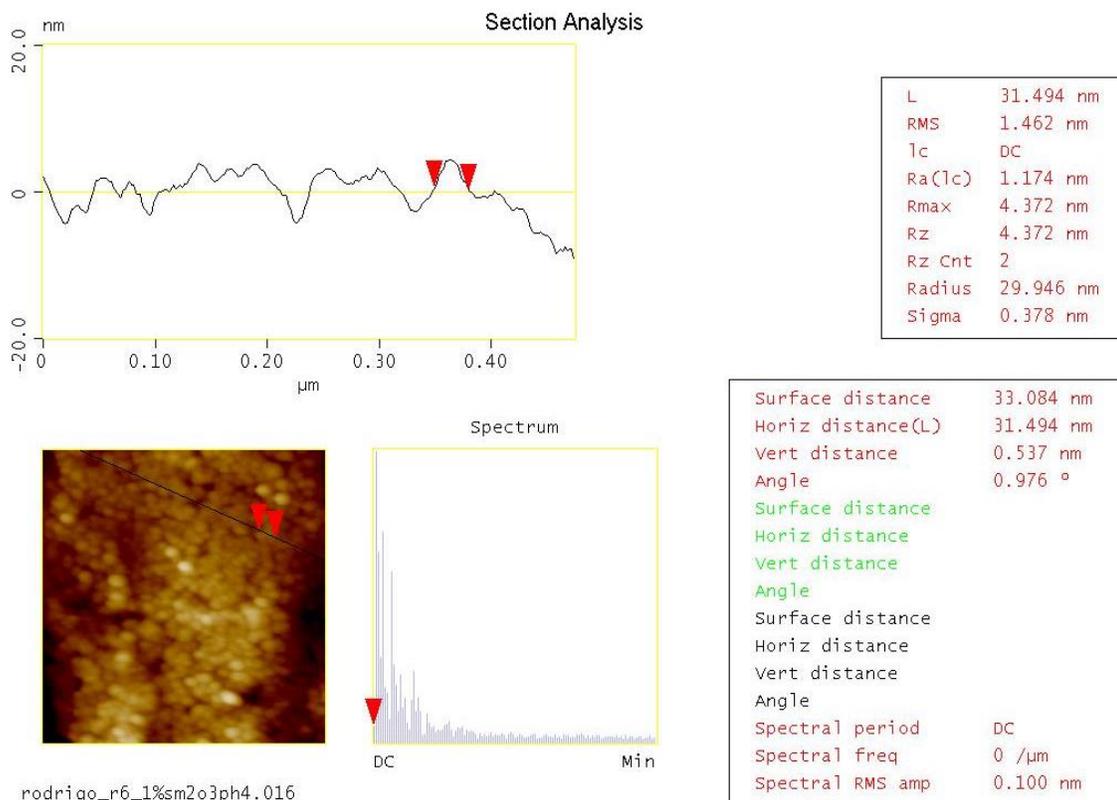


Figura 4.2 Medición de una nanopartícula individual.

Los valores de tamaño promedio de partícula reportado en este trabajo son el resultado de haber realizado un muestreo estadístico de 10 mediciones de partículas individuales por cada material preparado y fueron comparados con los obtenidos de la fórmula de Scherrer (ecuación 2.8) y los resultados son mostrados en la tabla 4.1, en la cual también es mostrado el FWHM del pico de difracción (1 0 1), el cual es el más intenso en todos los materiales.

Tabla 4.1 Tamaño promedio de partícula de los fotocatalizadores sintetizados.

Nanopartículas	Tamaño promedio de partícula (AFM) [nm]	Tamaño promedio de partícula (Scherrer) [nm]	FWHM(°) del pico (1 0 1)
TiO ₂	57	57	0.1176
1% Ce ₂ O ₃ /TiO ₂	39	39	0.2924
5% Ce ₂ O ₃ /TiO ₂	37	38	1.0626
1% Yb ₂ O ₃ /TiO ₂	48	47	0.1666
5% Yb ₂ O ₃ /TiO ₂	35	36	0.1732
1% Sm ₂ O ₃ /TiO ₂	29	30	0.9193
5% Sm ₂ O ₃ /TiO ₂	23	24	0.1058

Las imágenes de AFM se tomaron de un área de 0.5 x 0.5 μm² con una escala vertical de 60 nm y son presentadas para discutir el efecto del dopaje con lantánidos en la morfología superficial de las nanopartículas de dióxido de titanio. Las nanopartículas de TiO₂ sin dopar (figura 4.3) muestran granos aglomerados con diámetros que varían de 30 a 60 nm, resultados que se encuentran en buena concordancia con los reportados por Sabry et al. [77] y Bellardita et al. [78].

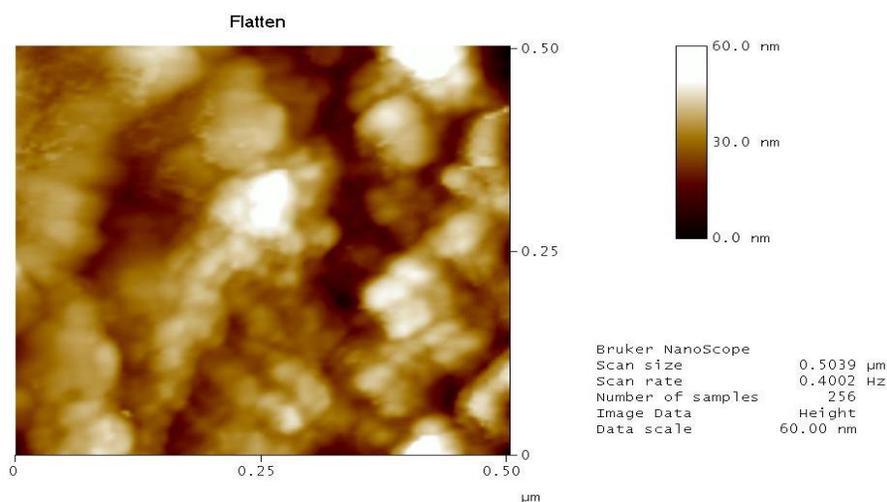


Figura 4.3 Imagen de AFM en 2D del TiO₂.

En la figura 4.4 se observó la topografía del TiO_2 preparado por la técnica sol-gel, en la cual fue posible apreciar en forma evidente la fuerte aglomeración de las nanopartículas.

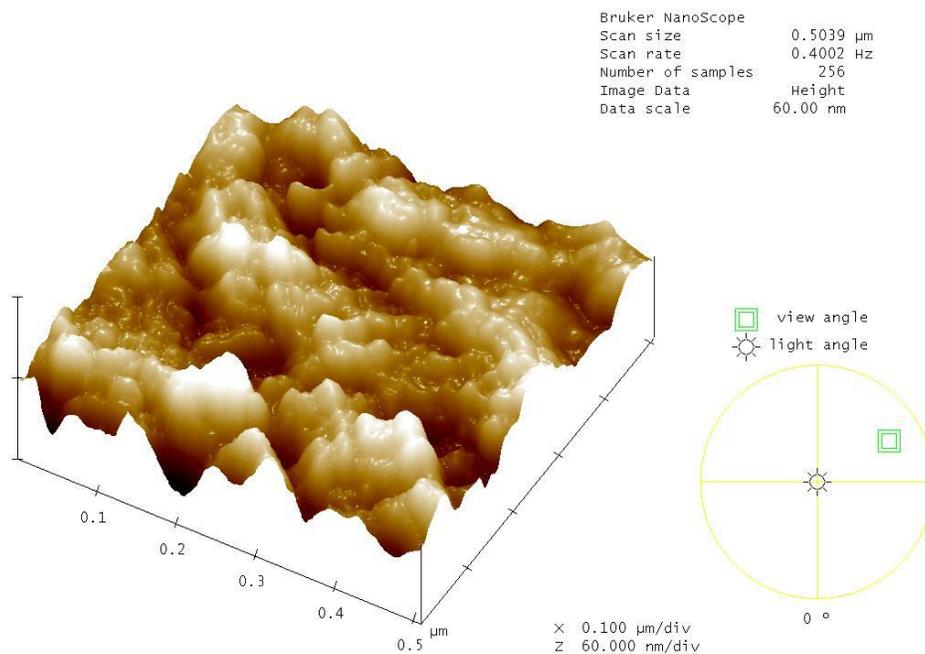


Figura 4.4 Imagen de AFM en 3D del TiO_2 .

El material $1\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (figura 4.5) muestra una distribución de tamaño de grano más homogénea con diámetros que van de 15 a 60 nm.

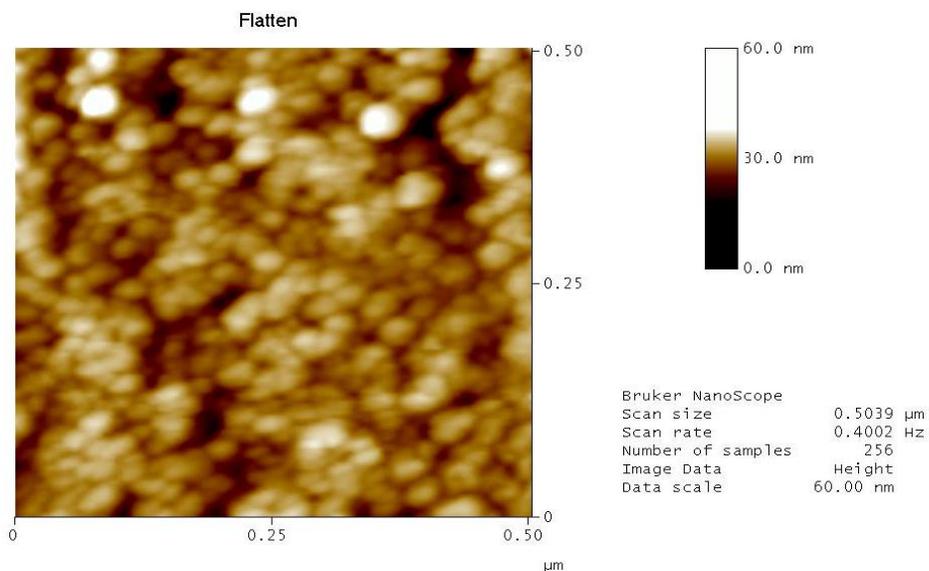


Figura 4.5 Imagen de AFM en 2D del $1\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

En la figura 4.6 se observó la topografía del 1%Ce₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ es posible controlar la aglomeración de partículas, logrando así una distribución homogénea de las mismas.

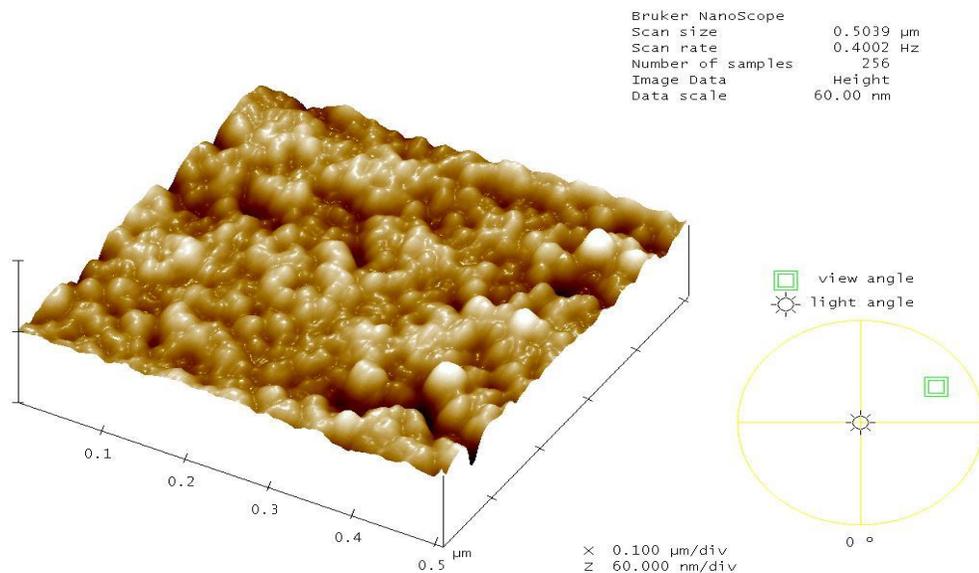


Figura 4.6 Imagen de AFM en 3D del 1%Ce₂O₃/TiO₂.

Mientras que el material 5%Ce₂O₃/TiO₂ (Figura 4.7) muestra un tamaño de grano más refinado, pero con una distribución de tamaños de partícula heterogénea con diámetros que van desde 10 a 60 nm, resultados similares a los obtenidos por Kidchob et al. [79].

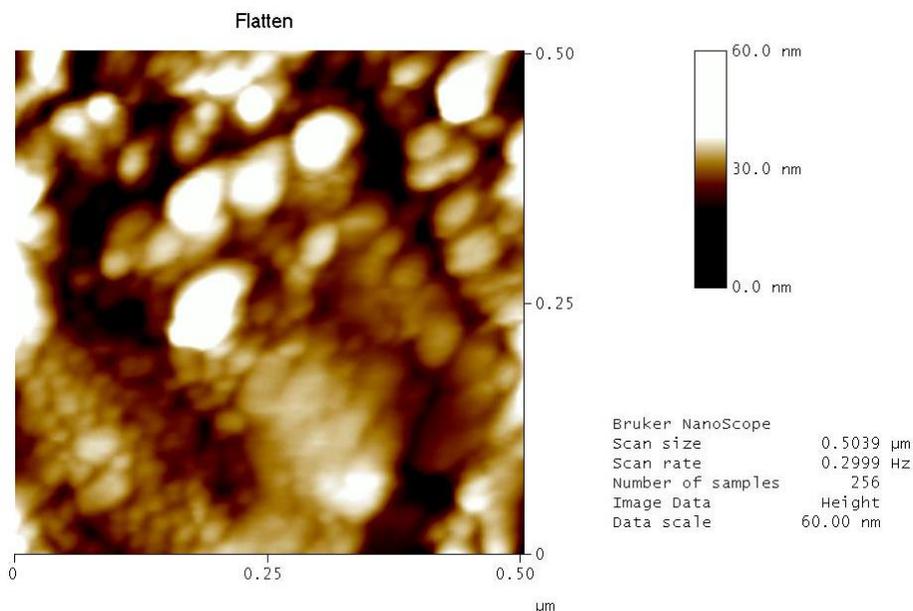


Figura 4.7 Imagen de AFM en 2D del 5%Ce₂O₃/TiO₂.

En la figura 4.8 se observó la topografía del 5%Ce₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ con un mayor contenido de Ce₂O₃ (5%) es posible obtener partículas más finas en comparación con la figura 4.6, aunque con una distribución heterogénea de tamaños debida a cierto grado de aglomeración de estas.

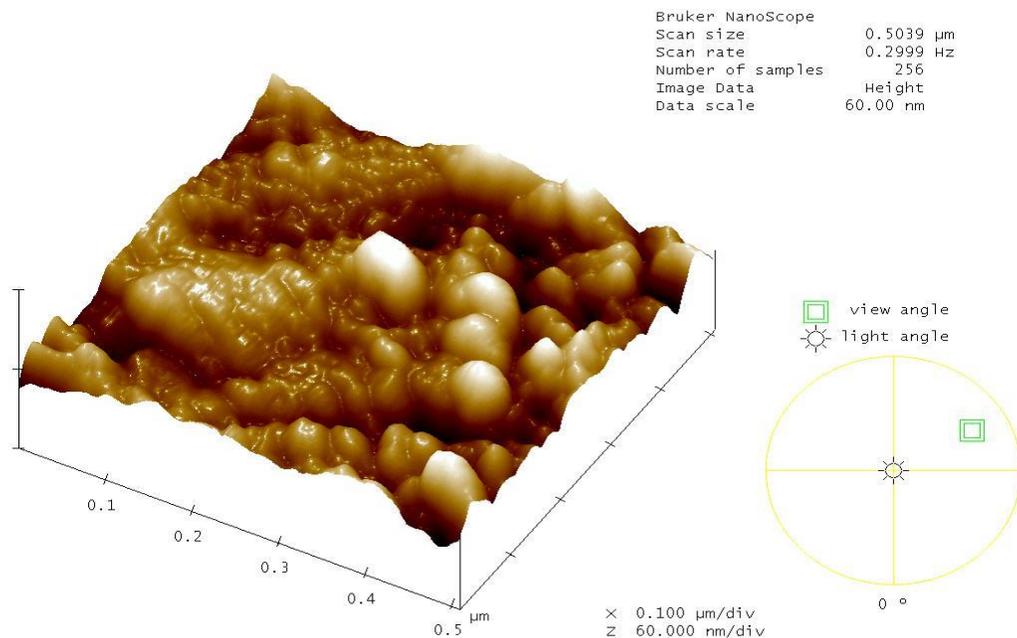


Figura 4.8 Imagen de AFM en 3D del 5%Ce₂O₃/TiO₂.

El material 1%Yb₂O₃/TiO₂ (figura 4.9) muestra granos altamente aglomerados con distribución de tamaño de grano fino con diámetros que van de 20 a 60 nm.

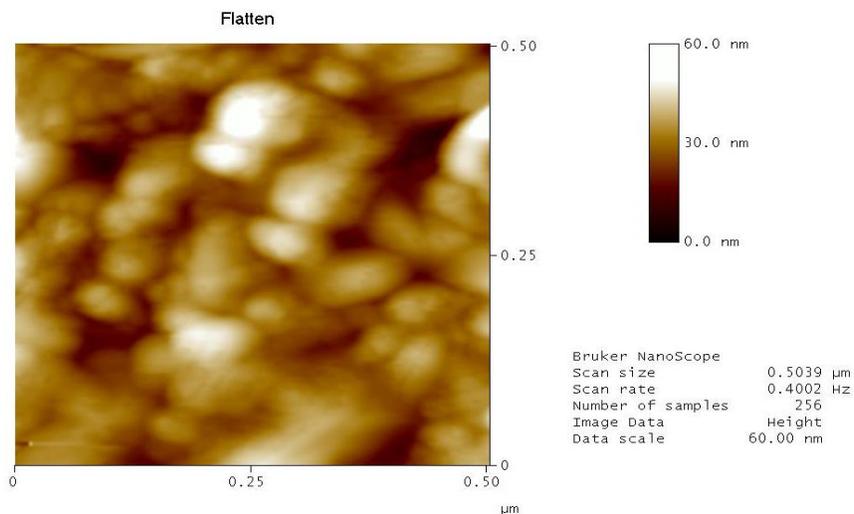


Figura 4.9 Imagen de AFM en 2D del 1%Yb₂O₃/TiO₂.

En la figura 4.10 se observó la topografía del 1%Yb₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ con esta especie química se obtuvieron partículas aglomeradas con una distribución relativamente homogénea de tamaños de partícula.

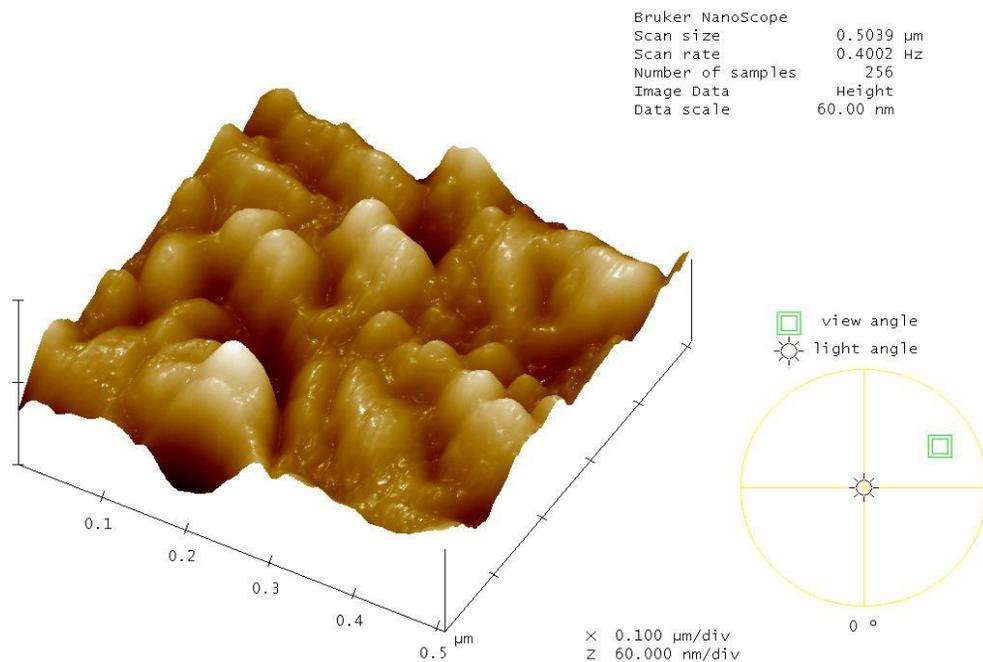


Figura 4.10 Imagen de AFM en 3D del 1%Yb₂O₃/TiO₂.

Mientras que el material 5%Yb₂O₃/TiO₂ (figura 4.11) exhibe nanopartículas muy finas con diámetros que varían de 5 a 60 nm, para estos materiales se obtuvieron resultados congruentes en comparación a los reportados por Salhi y Deschanvres [80].

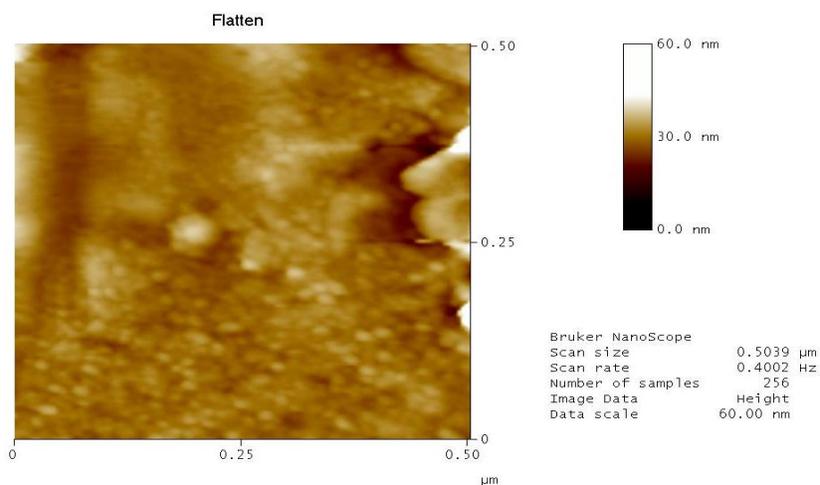


Figura 4.11 Imagen de AFM en 2D del 5%Yb₂O₃/TiO₂.

En la figura 4.12 se observó la topografía del 5%Yb₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ con un mayor contenido de Yb₂O₃ (5%) es posible obtener partículas más finas en comparación con la figura 4.10, debido a que la aglomeración de partículas es menor.

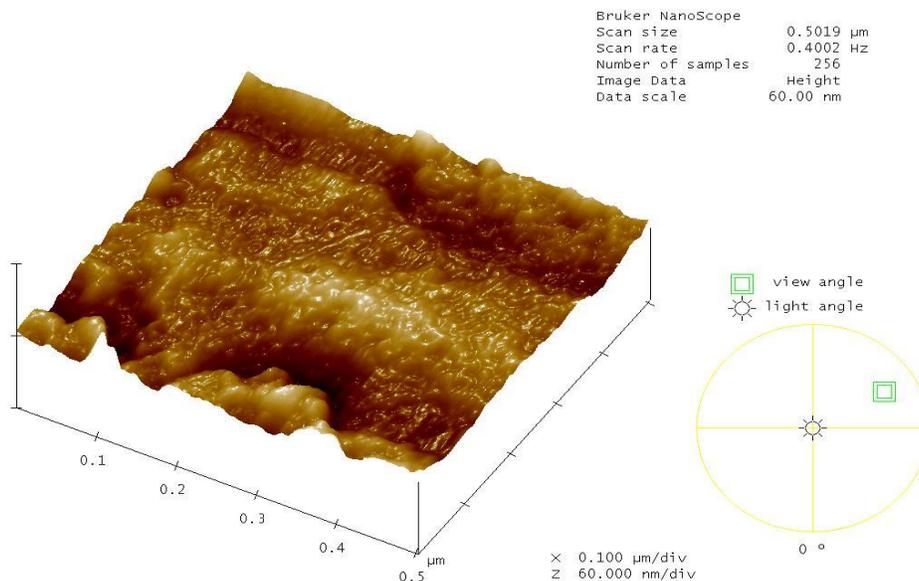


Figura 4.12 Imagen de AFM en 3D del 5%Yb₂O₃/TiO₂.

El fotocatalizador 1%Sm₂O₃/TiO₂ (figura 4.13) muestra una distribución de tamaño de grano homogéneo más fino en comparación con el material 1%Ce₂O₃/TiO₂, pero no tan fino como el material 5%Yb₂O₃/TiO₂, con diámetros que van de 10 a 60 nm.

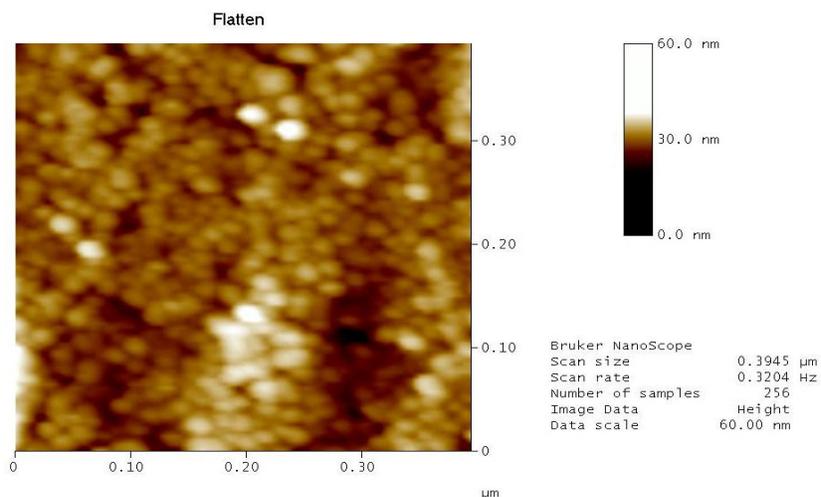


Figura 4.13 Imagen de AFM en 2D del 1%Sm₂O₃/TiO₂.

En la figura 4.14 se observó la topografía del 1%Sm₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ con esta especie química es posible controlar la aglomeración de partículas, logrando así una distribución homogénea de las mismas.

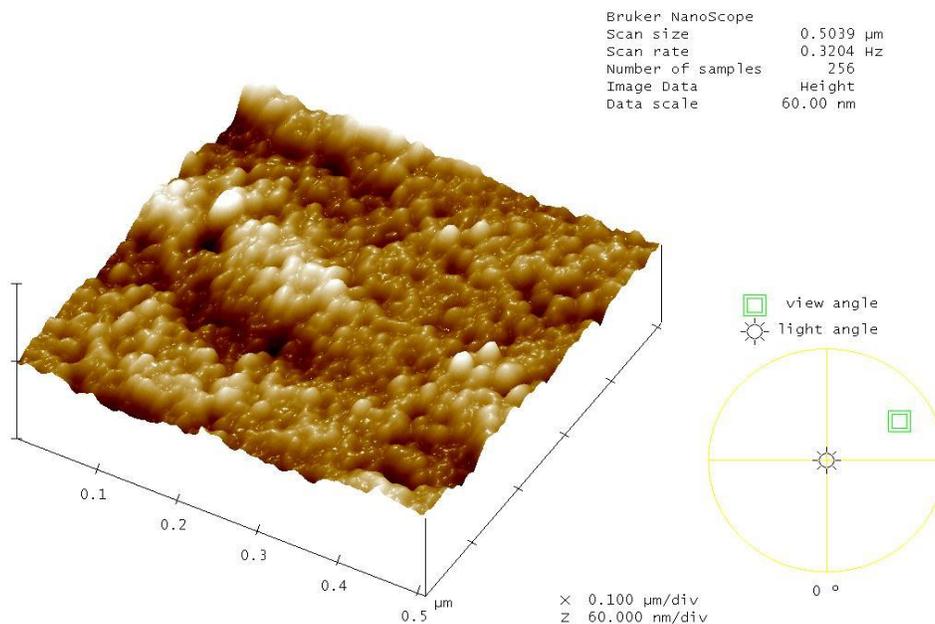


Figura 4.14 Imagen de AFM en 3D del 1%Sm₂O₃/TiO₂.

Finalmente, el material 5%Sm₂O₃/TiO₂ (figura 4.15) muestra un tamaño de grano altamente refinado, aunque con una distribución de tamaño de partícula heterogénea con diámetros que varían de 10 a 60 nm, dichos resultados son mejores a los obtenidos por Acik et al. [81].

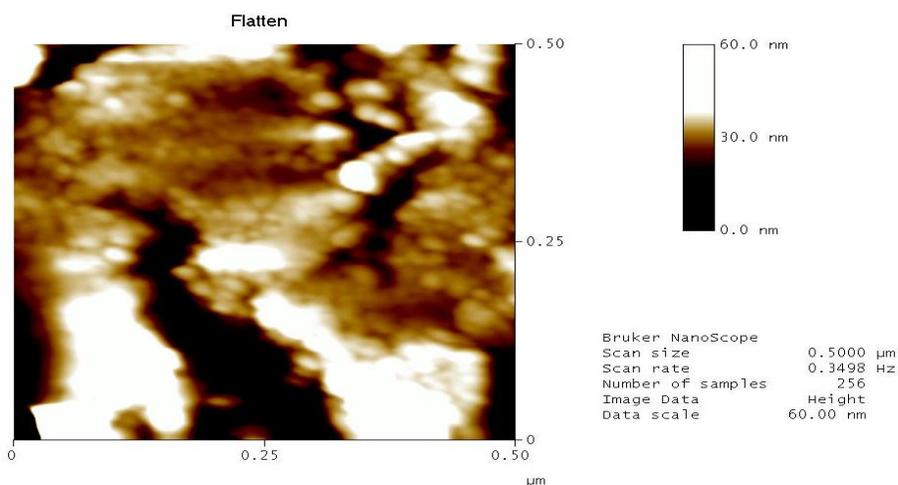


Figura 4.15 Imagen de AFM en 2D del 5%Sm₂O₃/TiO₂.

En la figura 4.16 se observó la topografía del 5%Sm₂O₃/TiO₂, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO₂ con un mayor contenido de Sm₂O₃ (5%) es posible obtener partículas más finas en comparación con la figura 4.14, aunque con una distribución heterogénea de tamaños debida a cierto grado de aglomeración de estas.

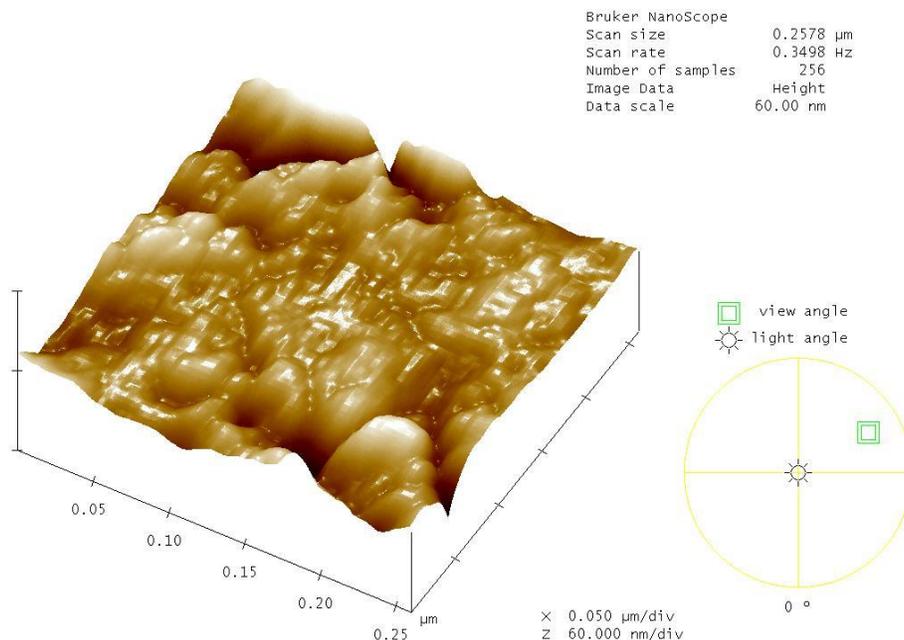


Figura 4.16 Imagen de AFM en 3D del 5%Sm₂O₃/TiO₂.

La rugosidad es una propiedad de superficie relacionada con la homogeneidad del material, hay diferentes tipos de rugosidad, las más usuales son la rugosidad raíz cuadrada media (RMS), rugosidad promedio (Ra), y rugosidad máxima (Rmax) que indica la altura máxima de las irregularidades de la superficie. A partir de las mediciones realizadas y enlistadas en la tabla 4.2 se puede afirmar que cuanto más cristalino es el material presenta menor rugosidad, mayor fue el valor Surf. Área Diff (%) que significa que la superficie del material tiene una distribución de tamaño de partícula más homogénea o bien cierto grado de aglomeración de partículas, este resultado concuerda con los patrones difracción de rayos X de los materiales fotocatalíticos, así mismo se obtienen valores de rugosidad para las diferentes muestras que son similares a lo reportado por Sabry et al. [77] y Bellardita et al. [78].

Tabla 4.2 Análisis de rugosidad de la superficie de los fotocatalizadores.

Parámetros de rugosidad	RMS (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	Surf. Area (nm ²)	Surf. Area Diff (%)
TiO ₂	10.4	7.9	77.5	15597	7.8
1%Ce ₂ O ₃ /TiO ₂	3.2	2.5	30.9	13809	5.2
5%Ce ₂ O ₃ /TiO ₂	5.7	4.4	42.6	12757	1.0
1%Yb ₂ O ₃ /TiO ₂	7.9	6.2	51.7	11962	6.4
5%Yb ₂ O ₃ /TiO ₂	3.8	2.9	40.8	11238	1.3
1%Sm ₂ O ₃ /TiO ₂	3.3	2.5	30.1	12921	5.4
5%Sm ₂ O ₃ /TiO ₂	8.4	5.7	70.5	12470	2.5

Las imágenes de AFM mostraron nanopartículas bien definidas, cuyo tamaño de partícula oscila entre 23 y 57 nm. En las imágenes fue posible observar que al aumentar el contenido de dopante se obtienen nanopartículas más finas, este resultado concuerda bien con los patrones de difracción de rayos X, aunque mayores cantidades de lantánido (5%) dieron como resultado una distribución de tamaño de partículas más heterogéneo en comparación con bajos contenidos de dopante (1%) que conducen a una distribución de tamaños más homogénea de las nanopartículas.

4.3 Cálculo de los valores de energía de banda prohibida (E_g) a partir de los datos obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis

El cálculo del valor de E_g fue realizado con el procedimiento mencionado en la sección 2.4.3 por López y Gómez [45] y Ledesma et al. [46]. A continuación se explica como calcular el valor de E_g tomando como ejemplo el calculo del valor de energía de banda prohibida del catalizador 1%Ce₂O₃-TiO₂:

- 1) Se realizo el tratamiento de los datos obtenidos mediante espectroscopia de Uv-Vis con un programa de hoja de calculo, dicho tratamiento consistio en graficar los datos, en el caso de calcular E_g mediante la absorbancia, se grafica absorbancia (u.a.) vs. longitud de onda (nm); si se prefiere utilizar la función de Kubelka-Munk de la absorbancia, entonces se grafica $(Absxhv)^{1/2}$ vs. E_g (eV), cabe mencionar que para transformar la λ de onda a unidades de energía es necesario emplear la ecuación (2.18), en donde al multiplicar el valor de la constante de planck (en eV)

por la constante de la velocidad de luz (en nm) se obtiene un valor numérico de 1240 eVnm y al ser dividido entre el rango de λ de barrido se obtienen eV las cuales son propias del valor de E_g .

- 2) Una vez que se realizaron los gráficos se procedió a usar los comandos de la hoja de calculo para realizar la regresión lineal de la sección aparentemente lineal de los puntos experimentales graficados, en el caso de haber empleado el gráfico absorbancia (u.a.) vs. λ (nm) se emplean los datos obtenidos de la regresión lineal en conjunto con la ecuación (2.20). En caso de emplear el gráfico $(Absxhv)^{1/2}$ vs. E_g (eV) se utilizaron los datos obtenidos de la regresión lineal en conjunto con la ecuación (2.19).

Se considera que los materiales sintetizados poseen transiciones indirectas de acuerdo con los ajustes lineales mostrados en las figuras 4.17 y 4.18, debido a que la tendencia de los espectros obtenidos sugiere la activación del material por acción de los fotones que inciden sobre la muestra al momento de realizar las mediciones con el espectrofotometro UV-Vis [45-46].

En el análisis UV-Vis de los espectros de absorbancia en la figura 4.17, se observó que la mayoría de las muestras, excluyendo las dopadas con Ce_2O_3 , tienen un pico máximo de absorbancia en 365 nm que corresponde a la región del UV cercano y las dopadas con Ce_2O_3 tienen su máximo en 405 nm, lo que corresponde a un desplazamiento de absorbancia hacia la región visible, y este resultado significa que la estructura electrónica del TiO_2 ha sido modificada eficazmente por el dopante de cerio en ambas muestras.

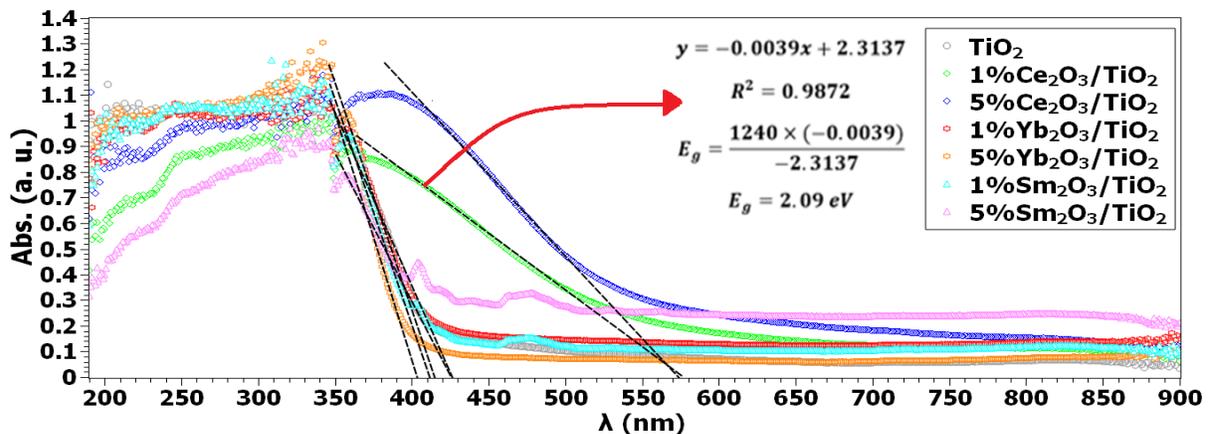


Figura 4.17 Espectros de absorbancia de los fotocatalizadores sintetizados.

La figura 4.18 es una representación gráfica de la aplicación del método de Kubelka-Munk considerando interacciones indirectas en la absorción.

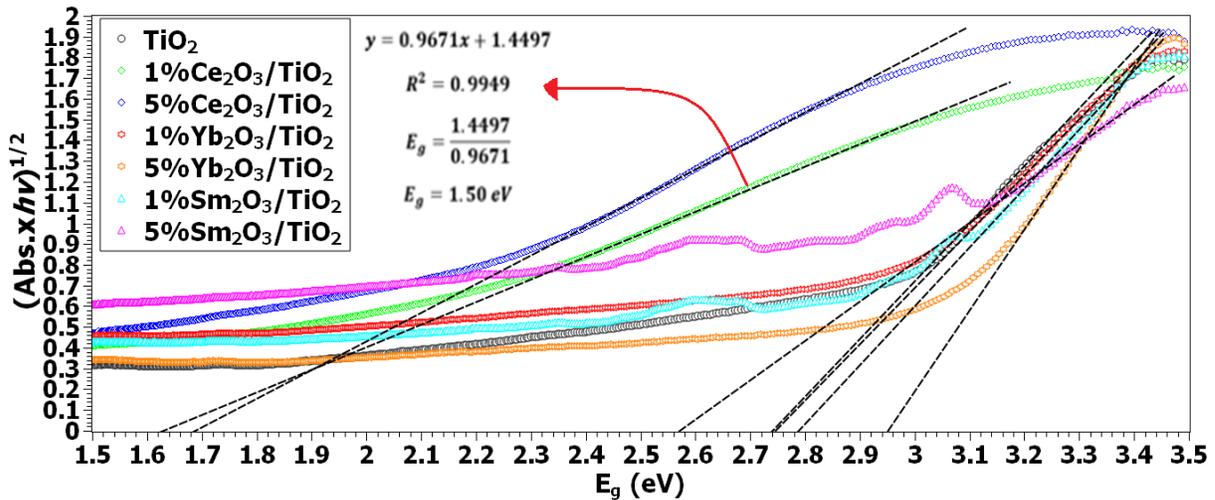


Figura 4.18 Gráfico $(\text{Abs.} \times h\nu)^{1/2}$ vs. E_g (eV).

A partir de los resultados obtenidos, se sugiere que el material $1\% \text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ posee un valor ideal de $E_g = 2.11 \text{ eV}$ para aplicaciones fotocatalíticas. Los resultados de los valores E_g enumerados en la tabla 4.3 concuerdan bien con la naturaleza nanométrica de los materiales preparados, porque la energía de banda prohibida se puede ajustar debido al confinamiento electrónico que se produce en los sistemas nanométricos [42] y el efecto de los dopantes RE^{3+} usados [72].

Tabla 4.3 Valores de experimentales E_g obtenidos a partir de la espectroscopía UV-Vis de las muestras.

Método	Energía de Banda Prohibida (eV)						
	TiO ₂	1%Ce ₂ O ₃ - TiO ₂	5%Ce ₂ O ₃ - TiO ₂	1%Yb ₂ O ₃ - TiO ₂	5%Yb ₂ O ₃ - TiO ₂	1%Sm ₂ O ₃ - TiO ₂	5%Sm ₂ O ₃ - TiO ₂
Abs.	2.94	2.09	2.14	2.98	3.02	3.02	2.90
$(\text{Abs} \times h\nu)^{1/2}$	2.70	1.50	1.54	2.67	2.88	2.70	2.51

Como se puede apreciar en la tabla 4.3 se realizaron los cálculos considerando transiciones indirectas Abs. Y $(F(R)h\nu)^{1/2}$, las cuales son las que poseen los materiales preparados debido a su naturaleza nanométrica de acuerdo con lo expuesto por López y Gómez [45] y Ledesma et al.[46].

Es conocido por la comunidad científica que el TiO_2 posee un $E_g \approx 3.2$ eV, cabe mencionar que este valor corresponde al de un material de volumen y de acuerdo con López y Gómez [45] y Ledesma et al.[46] los materiales nanoestructurados poseen valores de E_g que en principio deben ser menores que los de material en volumen, es así que comprobamos que nuestros materiales poseen transiciones indirectas, debido a que las transiciones directas predicen el comportamiento de los materiales de volumen.

Retomando los resultados reportados por Mazierski [82], de la Cruz Romero [83] y Sedneva [84], quienes reportaron valores de E_g entre 1.85 a 3.1 eV, se puede afirmar que se obtuvieron resultados similares y en el caso particular de los materiales $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se obtuvieron valores de E_g menores que en principio deben resultar benéficos al emplear los materiales con luz visible.

4.4 Evaluación catalítica

Los métodos fotocatalíticos para la degradación de RhB en presencia de luz UV producen la fotólisis de las moléculas del contaminante en un gran número de compuestos orgánicos, razón por la cual resulta importante hacer referencia al espectro electromagnético para entrar en contexto de los experimentos de fotodegradación de la RhB, particularmente sobre la región ultravioleta (10-400 nm) y la región del visible (400-780 nm), según Skoog et al. [85] figura 4.19.

En este trabajo se realizó la evaluación catalítica de los nanomateriales preparados principalmente en la región del UV, usando lámparas de 254 nm (ultravioleta cercano UV-C) y 350 nm (ultravioleta cercano UV-A), además leds de 365 nm (ultravioleta cercano UV-A), 385 nm (ultravioleta cercano UV-A) y luz visible con leds de 405 nm. Es importante resaltar que se eligieron las λ mencionadas con la finalidad de caracterizar el comportamiento de los materiales preparados en la región UV del espectro y el principio del espectro visible.

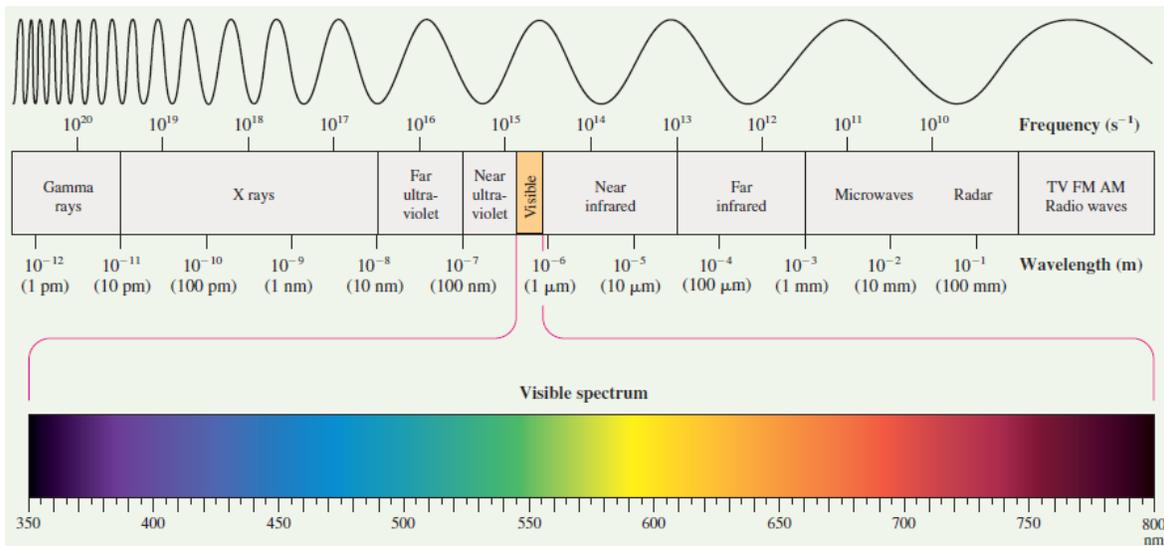


Figura 4.19 Espectro electromagnético [85].

Los experimentos de evaluación fotocatalítica se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.4, probando en forma individual cada material en la fotodegradación de la solución de RhB, el orden en que se empleó cada material fue el siguiente: TiO_2 (sin dopar), 1% Ce_2O_3 - TiO_2 , 5% Ce_2O_3 - TiO_2 , 1% Yb_2O_3 - TiO_2 , 5% Yb_2O_3 - TiO_2 , 1% Sm_2O_3 - TiO_2 y 5% Ce_2O_3 - TiO_2 .

En la figura 4.20, se observó que al excitar los nanomateriales con una lámpara UV de 254 nm (radiación UV-C en el ultravioleta cercano) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fue el material 1% Yb_2O_3 / TiO_2 seguido del TiO_2 sin dopar, esto debido que la concentración de la RhB disminuyó en forma notable con esos materiales.

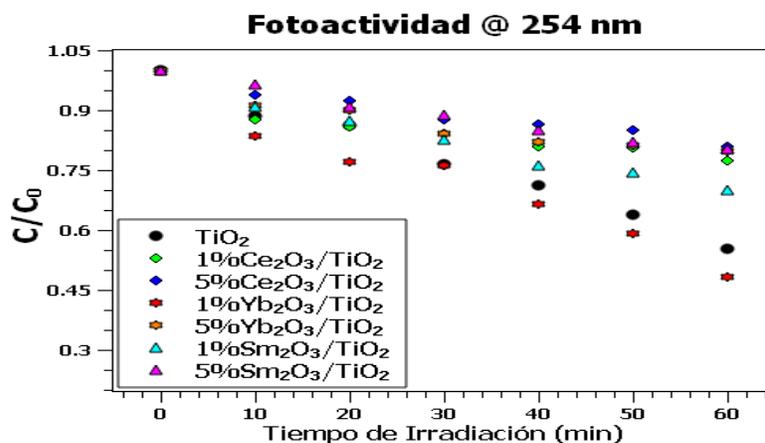


Figura 4.20 Fotodegradación de RhB a 254 nm.

Los resultados cuantitativos de la fotodegradación de RhB a 254 nm se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Fotoactividad de los nanomateriales a 254 nm.

Tiempo (min)	TiO ₂ (C/C ₀)	1%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)
0 min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10 min	0.89	0.88	0.94	0.83	0.91	0.91	0.96
20 min	0.86	0.86	0.92	0.77	0.90	0.87	0.91
30 min	0.76	0.84	0.88	0.76	0.84	0.83	0.89
40 min	0.71	0.81	0.86	0.67	0.82	0.76	0.85
50 min	0.64	0.80	0.85	0.59	0.81	0.74	0.82
60 min	0.55	0.77	0.81	0.48	0.80	0.70	0.80

Como se aprecia en la tabla 4.4 la evaluación fotocatalítica de los nanomateriales se realizó hasta 60 min. El material que mejor degradó la RhB fue 1%Yb₂O₃-TiO₂ porque la concentración de la solución de RhB disminuyó en un 52% y existe buena probabilidad de que al continuar el experimento el colorante se degrade en aproximadamente 3 h. Estos resultados son evidentemente mejores que los obtenidos por Pascariu et al. [20] y Sivakumar et al. [23].

En la figura 4.21, se observa que al excitar los nanomateriales con una lámpara UV de 350 nm (radiación UV-A en el ultravioleta cercano) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fue el material 1%Yb₂O₃/TiO₂ seguido del 1%Sm₂O₃/TiO₂, pues se puede apreciar en la figura 4.21 que con estos materiales hubo mayor degradación del tinte.

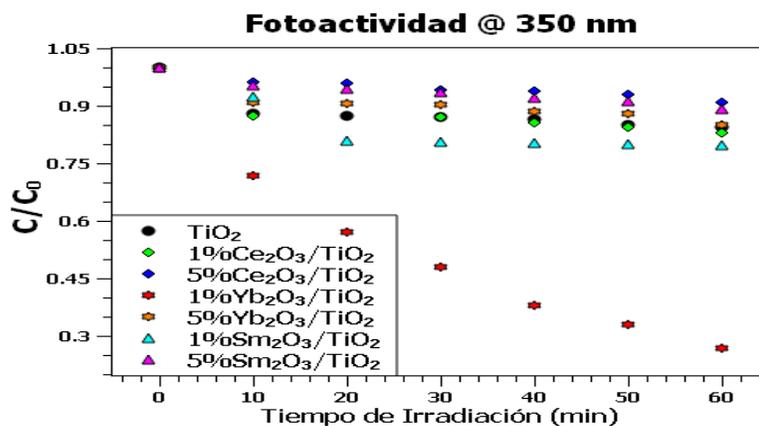


Figura 4.21 Fotodegradación de RhB a 350 nm.

Los resultados cuantitativos de la fotodegradación de RhB a 350 nm se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Fotoactividad de los nanomateriales a 350 nm.

Tiempo (min)	TiO ₂ (C/C ₀)	1%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)
0 min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10 min	0.88	0.87	0.96	0.72	0.91	0.92	0.95
20 min	0.87	0.87	0.96	0.57	0.91	0.81	0.94
30 min	0.87	0.87	0.94	0.48	0.90	0.80	0.94
40 min	0.86	0.86	0.94	0.38	0.88	0.80	0.92
50 min	0.85	0.84	0.93	0.33	0.88	0.80	0.91
60 min	0.84	0.83	0.91	0.27	0.85	0.80	0.89

Estos resultados son evidentemente mejores a los obtenidos por Pascariu et al. [20] y Sivakumar et al. [23], debido a que con el material 1%Yb₂O₃/TiO₂ el tinte RhB se degrado en un 73% en el lapso de 60 min, como se aprecia en la tabla 4.5.

En la figura 4.22, se observó que al excitar los nanomateriales con arreglo de 4 leds de 365 nm (radiación UV-A en el ultravioleta cercano) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fue el material TiO₂ sin dopar seguido del 1%Sm₂O₃/TiO₂. Este resultado puede explicarse por los espectros de absorbancia en los que el pico máximo se encuentra precisamente a 365 nm.

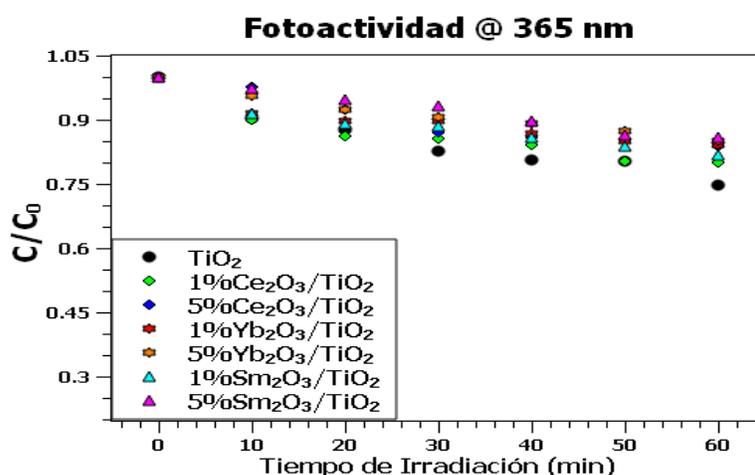


Figura 4.22 Fotodegradación de RhB a 365 nm.

Los resultados cuantitativos de los experimentos de fotodegradación de RhB a 365 nm se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Fotoactividad de los nanomateriales a 365 nm.

Tiempo (min)	TiO ₂ (C/C ₀)	1%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)
0 min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10 min	0.90	0.90	0.98	0.92	0.95	0.93	0.97
20 min	0.88	0.88	0.92	0.90	0.92	0.90	0.95
30 min	0.83	0.87	0.87	0.90	0.91	0.86	0.93
40 min	0.81	0.84	0.86	0.87	0.89	0.85	0.90
50 min	0.80	0.83	0.85	0.85	0.87	0.82	0.86
60 min	0.75	0.82	0.84	0.84	0.85	0.80	0.86

Estos resultados son evidentemente mejores a los obtenidos por Pascariu et al. [22], debido a que en ese trabajo lograron la degradación de la RhB en 40 h y extrapolando datos a partir de los valores de la tabla 4.6 con el material 1%Sm₂O₃/TiO₂, es probable degradar la RhB en 6 h.

En la figura 4.23, se observó que al excitar los nanomateriales con arreglo de 4 leds de 385 nm (radiación UV-A en el ultravioleta cercano) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fueron 1%Sm₂O₃/TiO₂ y el TiO₂, debido a la fotoactividad exhibida.

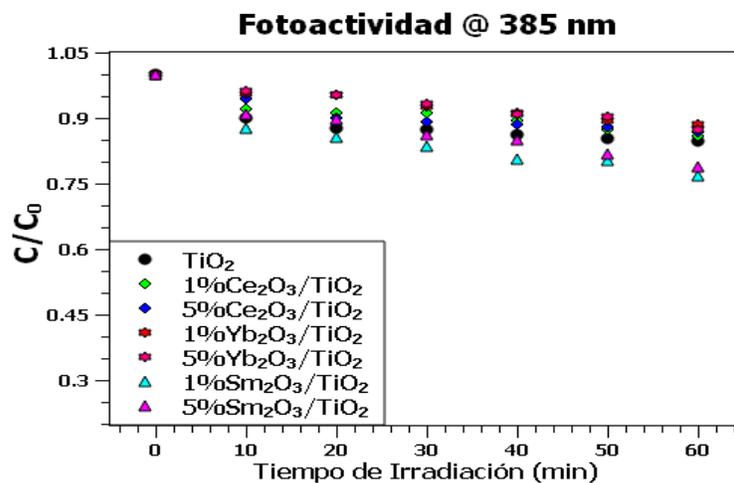


Figura 4.23 Fotodegradación de RhB a 385 nm.

Los resultados cuantitativos de los experimentos de fotodegradación de RhB a 385 nm se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Fotoactividad de los nanomateriales a 385 nm.

Tiempo (min)	TiO ₂ (C/C ₀)	1%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)
0 min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10 min	0.90	0.92	0.95	0.96	0.96	0.88	0.91
20 min	0.88	0.91	0.90	0.95	0.95	0.86	0.90
30 min	0.87	0.91	0.89	0.93	0.93	0.83	0.86
40 min	0.86	0.89	0.89	0.91	0.91	0.81	0.85
50 min	0.85	0.87	0.88	0.89	0.90	0.80	0.82
60 min	0.85	0.86	0.87	0.88	0.87	0.77	0.79

Estos resultados son evidentemente mejores a los obtenidos por Pascariu et al. [20] debido a que en ese trabajo lograron la degradación de la RhB en 40 h y extrapolando datos a partir de los valores de la tabla 4.7 con el material 1%Sm₂O₃/TiO₂, es probable degradar la RhB en 6 h.

En la figura 4.24, se observó que al excitar los nanomateriales con un arreglo de 4 leds de 405 nm (luz visible) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fueron 1%Sm₂O₃/TiO₂ y el 5%Sm₂O₃/TiO₂, debido a la fotoactividad exhibida.

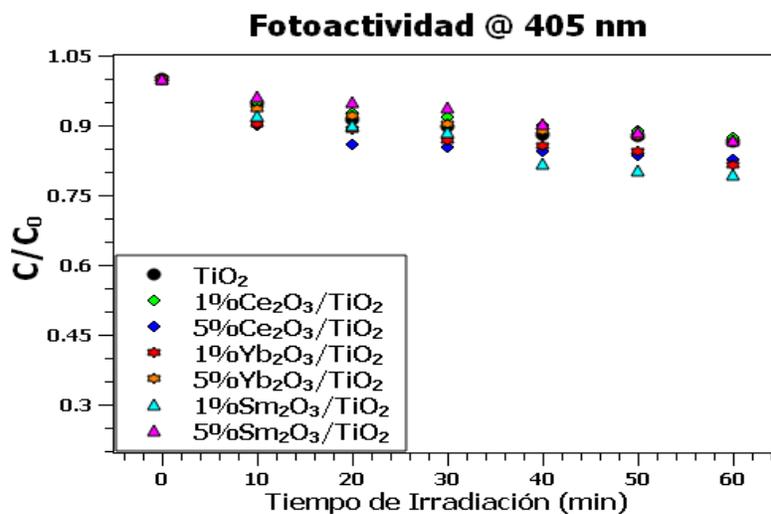


Figura 4.24 Fotodegradación de RhB a 405 nm.

Los resultados cuantitativos de los experimentos de fotodegradación de RhB a 405 nm se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Fotoactividad de los nanomateriales a 405 nm.

Tiempo (min)	TiO ₂ (C/C ₀)	1%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Ce ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Yb ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	1%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)	5%Sm ₂ O ₃ -TiO ₂ (C/C ₀)
0 min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10 min	0.95	0.95	0.90	0.90	0.94	0.92	0.96
20 min	0.91	0.93	0.86	0.89	0.92	0.90	0.95
30 min	0.90	0.92	0.85	0.87	0.90	0.88	0.94
40 min	0.88	0.90	0.84	0.86	0.89	0.82	0.90
50 min	0.88	0.89	0.84	0.84	0.88	0.80	0.89
60 min	0.87	0.87	0.83	0.82	0.86	0.79	0.87

Estos resultados son evidentemente mejores a los obtenidos por Pascariu et al. [20] debido a que en ese trabajo lograron la degradación de la RhB en 40 h.

La finalidad de dopar el TiO₂ con elementos lantánidos es disminuir el valor de E_g y así desplazar la absorción de fotones de la región del UV al visible, por esta razón el material que demostró mejor rendimiento de fotodegradación de la RhB fue el 1%Sm₂O₃/TiO₂, este resultado se debe a que al dopar la superficie del TiO₂ con iones de tierras raras (Ce³⁺, Yb³⁺ y Sm³⁺) aumenta la separación de cargas actuando como secuestradores de electrones y en consecuencia produciendo más electrones (e⁻) para la reacción en la superficie del fotocatalizador, lo que a su vez reduce la recombinación de pares hueco-electrón, lo que aumenta la fotoactividad del material.

CAPITULO 5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

De forma general, tanto la morfología como la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras de titania dopadas con tierras raras dependen de la cantidad de dopante empleada durante la síntesis sol-gel. Las conclusiones más relevantes en cuanto al efecto de la cantidad de dopante sobre la morfología y estructura fueron las siguientes:

- 1) Los patrones de DRX demuestran que la fase anatasa del TiO_2 predomina en todas las muestras preparadas y se observó que la variación en los agentes dopantes y su cantidad solo afectan la intensidad de los picos observados, indicando un efecto sobre el tamaño de cristal, pero no en la estructura cristalina.
- 2) El análisis de AFM muestra que a menor cantidad de dopante (1%) el tamaño de partícula del material resulta más fino (≤ 39 nm) y con una distribución homogénea de partículas en comparación con la titania pura y muestras con mayor contenido de dopante (5%).
- 3) En el caso del TiO_2 sin dopar, así como las muestras dopadas con iterbio y samario, la técnica de espectroscopía UV-Vis reveló un pico máximo de absorbancia a 365 nm que corresponde a la región UV cercana. Para los catalizadores dopados con cerio el máximo aparece a 405 nm, que corresponde a un desplazamiento hacia el rojo en la región visible y este resultado significa que la estructura electrónica del TiO_2 ha sido modificada efectivamente por el dopante de óxido de cerio.
- 4) A partir del método de Kubelka-Munk, se estimaron los valores de E_g para cada material y el valor de E_g más bajo y óptimo para la fotodegradación de la rodamina B con luz visible (405) corresponde al fotocatalizador 1% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, debido a las interacción de la titania con el dopante, las cuales son las

responsables de reducir la velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados y en consecuencia disminuyen el valor de E_g , lo que aumenta la actividad fotocatalítica del material, lo que fue confirmado mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia al momento de monitorear la fotodegradación de la solución de rodamina B a través de la intensidad del pico de excitación con respecto al tiempo de degradación que fue medido cada 10 min.

- 5) De acuerdo a la evaluación catalítica de los materiales relacionada con el tamaño de partícula de cada uno, se llega a la conclusión que los materiales con tamaño de partícula fino (≤ 39 nm) y con distribución homogénea son los mejores para la fotodegradación de la rodamina B por tanto, el material que presenta el mejor comportamiento fotocatalítico en la región visible (405 nm) es 1%Sm₂O₃/TiO₂, lo cual fue demostrado por las diferentes técnicas usadas y en particular gracias a la técnica de espectroscopia de fluorescencia.

5.2 Recomendaciones

Las recomendaciones para continuar con este estudio serían: realizar cálculos de E_g de las nanopartículas de TiO₂ dopadas con tierras raras, mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para validar que estos materiales poseen transiciones directas y de esta manera respaldar los cálculos experimentales realizados. Otro aspecto consiste en seguir estudiando a mayor detalle el catalizador de 1%Sm₂O₃/TiO₂ prolongando los tiempos de irradiación de 1 h a 3 h y observar el efecto que tiene esta variable en la fotodegradación de la RhB. Además, resulta importante continuar este estudio utilizando el mismo material en aplicaciones industriales, tales como la remediación de aguas contaminadas provenientes de la industria textil empleando luz solar como fuente de irradiación.

Glosario

Absorbancia (A)

El logaritmo base 10 de la relación de la potencia radiante espectral de la radiación incidente, esencialmente monocromática ($I = \int_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda$) a la potencia radiante (P_{λ}) de la radiación transmitida:

$$A = \log \left(\frac{P_{\lambda}^0}{P_{\lambda}} \right) = -\log T$$

En la práctica, la absorbancia es el logaritmo base 10 de la relación de la potencia de luz radiante espectral transmitida a través de la muestra con referencia a la de la luz transmitida a través de la solución, ambas observadas en celdas espectralmente idénticas. T es la transmitancia (interna). Esta definición supone que toda la luz incidente se transmite o se absorbe, y la reflexión y/o la dispersión son despreciables.

Absortancia (A)

La fracción de luz absorbida por un sistema igual a $(1 - T - R)$, donde T es la transmitancia y R es la reflectancia.

Absorción (de radiación electromagnética)

La transferencia de energía de un campo electromagnético a una entidad (molecular o de otro tipo).

Banda de conducción

Un conjunto vacío o parcialmente ocupado de muchos niveles electrónicos estrechamente espaciados resultantes de una matriz de una gran cantidad de átomos que forman un sistema sólido en el que los electrones pueden moverse libre o parcialmente. El término se usa generalmente para describir las propiedades eléctricas (entre varias otras) de metales, semiconductores y aislantes.

Banda de valencia

El continuo de energía más alta de los niveles de energía en un semiconductor (o aislante) que está completamente ocupado por electrones en 0K.

Catálisis

Un proceso en el que una sustancia (el catalizador), a través de interacciones con los reactantes y a través de una ruta de energía más baja, acelera una reacción por lo demás termodinámicamente favorecida pero cinéticamente lenta con el catalizador totalmente regenerado cuantitativamente a la conclusión del ciclo catalítico.

Cromóforo

La parte de una entidad molecular que consiste en un átomo o grupo de átomos en el que la transición electrónica responsable de una banda espectral dada tiene lugar entre dos estados localizados en gran parte en este átomo o grupo.

Desactivación no radiativa

Pérdida de energía de excitación electrónica sin emisión de fotones o cambio químico.

Dieléctrico (Aislante)

Materiales cuya conductividad eléctrica es mucho menor que la correspondiente a un metal o a un semiconductor.

Dopado (en semiconductores)

Un proceso para aumentar la conductividad eléctrica de un semiconductor mediante la adición de ciertas impurezas en pequeñas cantidades (ppm).

Emisión

Desactivación radiativa de una especie o estado excitado mediante la transferencia de energía de una entidad (molecular o de otro tipo) a un campo electromagnético.

Esfera integrante

Un dispositivo esférico hueco que tiene una superficie interna altamente reflectante. Se utiliza para recolectar, con una eficiencia muy alta, la luz dispersada o emitida desde una muestra contenida en su interior o ubicada en el exterior, pero cerca de uno de sus puertos. Los pequeños puertos permiten la entrada de luz y facilitan el acceso al detector.

Espectro de emisión

Gráfico de la potencia radiante espectral emitida (excitancia radiante espectral) o de la irradiancia de fotones espectral emitida (excitancia de fotones espectral) contra una cantidad relacionada con la energía del fotón, (frecuencia, ν , número de onda, ν' o longitud de onda, λ). Cuando se corrigen las variaciones dependientes de la longitud de onda en la respuesta del equipo, se le denomina espectro de emisión corregido.

Espectro de excitación

Gráfico de la excitación espectral radiante o de la excitación espectral del fotón contra la frecuencia (o número de onda, o longitud de onda) de la excitación. Cuando se corrigen las variaciones dependientes de la longitud de onda en la potencia radiante de excitación, se lo denomina espectro de excitación corregido.

Estado excitado

Un estado de mayor energía que el estado fundamental de una entidad química. En fotoquímica se refiere a un estado excitado electrónicamente. En la fotocatalisis heterogénea, los electrones libres fotogenerados en la banda de conducción y los agujeros fotogenerados libres en la banda de valencia son en esencia estados excitados del fotocatalizador. Los excitones libres y ligados son también un tipo de estados excitados del fotocatalizador. El fotocatalizador con un transportador fotoeléctrico atrapado por defectos de volumen y de superficie, incluso en ausencia de acarreadores fotónicos libres al final de la irradiación, se encuentra en un estado metaestable excitado en relación con el estado fundamental de la partícula sólida sin un acarreador fotónico atrapado. Al igual que en el caso de los acarreadores fotónicos libres, la existencia de fotoelectrones atrapados y huecos fotogenerados también conduce a la división del nivel de Fermi. Por lo tanto, el estado activo de un centro fotocatalítico (fotoadsorción) es un caso particular de un estado excitado del fotocatalizador. Al mismo tiempo, el estado activo del centro fotocatalítico con un portador atrapado

puede estar en su estado de energía más baja (típicamente) en relación con al conjunto de estados electrónicos posibles en el subsistema sólido (defecto de vacancia).

Estado fundamental

El estado de energía más bajo de una entidad química. En fotoquímica, se refiere al estado electrónico fundamental.

Fluorescencia

Emisión de radiación de un estado excitado de una multiplicidad dada al estado fundamental de la misma multiplicidad (por ejemplo, de un estado excitado singulete a un estado fundamental singulete).

Fluoróforo

Un fluorocromo o fluoróforo, por analogía con los cromóforos, es un componente de una molécula que hace que ésta sea fluorescente.

Frecuencia (ν)

Se refiere al número de períodos de onda por unidad de tiempo. La frecuencia lineal, ν , es el número de ciclos por unidad de tiempo. La unidad SI es $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$. Para la frecuencia angular, se usa el símbolo $\omega (= 2\pi\nu)$, con rad s^{-1} como la unidad SI.

Fonón

Excitación elemental en el tratamiento mecánico cuántico de las vibraciones en una red cristalina.

Fosforescencia

Desde un punto de vista fenomenológico, el término se ha utilizado para describir la luminiscencia de larga duración. En la fotoquímica mecanística, el término designa luminiscencia que involucra dos estados de diferente multiplicidad de espines (por ejemplo, de triplete a singulete o viceversa, y de un estado de cuarteto a un estado de doblete). En física del estado sólido, la fosforescencia está conectada a la separación térmica de los portadores de las trampas poco profundas, seguida por el atrapamiento radiativo de los portadores por los centros de emisión (trampas

profundas). En este contexto, el término fosforescencia refleja el decaimiento más prolongado de la excitación después de que se haya terminado la irradiación de los sólidos.

Fotoactividad

El número de moléculas formadas en un proceso fotocatalítico dado por fotón de luz absorbido por el sistema fotocatalítico.

Fotocatálisis

En su descripción más simple, denota la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador.

Fotodegradación

La transformación fotoquímica de una molécula en fragmentos de menor peso molecular que tienen lugar en un proceso de oxidación o reducción. Este término se usa ampliamente en la destrucción oxidativa o reductiva de contaminantes mediante procesos basados en UV.

Fotoexcitación

El acto por el cual se produce un estado excitado en una entidad (molécula o fotocatalizador) por la absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

Fotogeneración

El caso particular (paso típico en fotocatalizadores sólidos) de fotoexcitación, que conduce a la formación de portadores libres (pares de electrones), electrones en la banda de conducción o los orificios en la banda de valencia debido a la absorción de luz en semiconductores o aislantes.

Fotón

El cuanto de la energía electromagnética a una frecuencia dada. Esta energía ($E = h\nu$) es el producto de la constante (h) de Planck y la frecuencia de la radiación (ν).

Intensidad

Tradicionalmente, este término se ha usado para referirse (confusamente) al flujo de fotones, la tasa de fluencia, la irradiancia y la potencia radiante (flujo radiante). Para un

objeto expuesto a la radiación, el término debe usarse solo para descripciones cualitativas. La intensidad (de una fuente de luz; I) es la misma que la intensidad radiante. La intensidad (de una característica espectral) se refiere a la magnitud de esa característica particular en el espectro (absorción, emisión, etc.).

Irradiación

El flujo de fotones (ρ) que incide en un elemento infinitesimal de superficie que contiene el punto en consideración dividido por el área (S) de ese elemento ($d\rho/dS$, expresión simplificada: $EP = \rho/S$ cuando el flujo de fotones es constante sobre la superficie). La unidad SI es $m^{-2}s^{-1}$. Alternativamente, el término se puede usar con la cantidad de fotones (mol o su equivalente einstein), la unidad SI entonces es $mol\ m^{-2}s^{-1}$.

Lámpara

Un dispositivo que es fuente de radiación incoherente.

Longitud de onda (λ)

La distancia entre dos puntos correspondientes en ondas adyacentes medida a lo largo de la línea de propagación de la radiación electromagnética. La longitud de onda depende del medio en el que se propaga la onda.

Luminiscencia

Emisión espontánea de radiación de una especie excitada de forma electrónica o vibratoria que no está en equilibrio térmico con su entorno.

Lumóforo

Se refiere a una parte de una entidad (átomo o grupo de átomos) en la que la excitación electrónica asociada con una banda de emisión dada se localiza aproximadamente (de manera análoga al cromóforo para los espectros de absorción).

Mineralización

El proceso por el cual un sustrato orgánico se convierte en dióxido de carbono y agua, entre otras sustancias inocuas.

Número de onda (ν')

El recíproco de la longitud de onda λ o el número de ondas por unidad de longitud de radiación electromagnética a lo largo de la dirección de propagación. La unidad SI es m^{-1} , pero una unidad comúnmente utilizada es cm^{-1} .

Portadores de carga

Pares hueco-electrón que se producen al irradiar un semiconductor con energía apropiada a través de la absorción intrínseca o absorción extrínseca de la luz.

Quencher (Extintor)

Una entidad (molecular o de otro tipo) que desactiva (apaga) un estado excitado de otra entidad ya sea por transferencia de energía o transferencia de electrones, o por un mecanismo químico.

Quenching (Extinción)

La desactivación de una entidad excitada (molecular) intermolecularmente por una influencia ambiental externa (como un extintor) o intramolecularmente por un sustituyente a través de un proceso no radiativo. Cuando la influencia ambiental externa (extintor) interfiere con el comportamiento del estado excitado después de su formación, el proceso se denomina extinción dinámica. Los mecanismos comunes incluyen la transferencia de energía y la transferencia de electrones, etc. ... Cuando la influencia ambiental inhibe la formación del estado excitado, el proceso se denomina extinción estática.

Recombinación (de electrones y huecos libres en un fotocatalizador sólido)

Las desapariciones de electrones y huecos libres debido a la transición de los electrones de la banda de conducción a la banda de valencia.

La tasa de recombinación de los portadores de carga (es decir, el número de eventos de recombinación en unidad de tiempo en unidad de volumen) determina la concentración estacionaria de portadores que no están en equilibrio en un fotocatalizador sólido irradiado y, por lo tanto, determina las tasas y los rendimientos cuánticos de la mayoría de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas.

La recombinación de portadores obedece las leyes de conservación de energía y momento. En consecuencia, en sólidos de banda ancha la recombinación radiativa es más favorable. En sólidos reales que contienen imperfecciones de red (defectos de red) a una intensidad moderada de la fotoexcitación, la recombinación a través de dichos defectos (centros de recombinación) es más eficiente que la recombinación directa de banda a banda.

Recombinación de los acarreadores fotónicos Normalmente, la transición de dos pasos de un electrón de la banda de conducción a un centro defectuoso, y luego más allá de la banda de valencia, o desde el centro del defecto a la banda de valencia (primer paso) y una posterior transición de la banda de conducción de electrones a El centro del defecto (segundo paso).

Recombinación (centro de)

Un defecto en los semiconductores y aisladores que es capaz de capturar secuencialmente portadores libres de ambos letreros con alta eficiencia. Proporciona un camino para la recombinación de electrones libres y agujeros a altas velocidades. Típicamente, en sólidos imperfectos de banda ancha, la tasa de recombinación de portadores fotoinducidos a través de centros de recombinación con irradiación de fotones moderada es mucho mayor que la tasa de recombinación de banda a banda.

Recombinación superficial

La recombinación de portadores en la superficie sólida. En modelos teóricos de fotocatalisis heterogénea, los acarreadores fotónicos intercambian partículas entre el sólido y los reactantes creandose productos que pueden considerarse como un tipo específico de tipos de recombinación de superficie.

Reflectancia

La fracción de luz reflejada por un sistema; R es el término en la suma: $A + T + R = 1$, donde A es la absorbancia y T es la transmitancia.

Relajación

Paso de un sistema excitado o perturbado de otra manera hacia o dentro del equilibrio térmico con su entorno.

Relajación vibracional

La pérdida de energía de excitación vibratoria por parte de una entidad a través de la transferencia de energía al medio ambiente causada por colisiones. La entidad se relaja en equilibrio vibracional con su entorno.

Semiconductor

Fenomenológicamente, un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica aumenta al aumentar la temperatura debido a la generación térmica de portadores de carga libres. El intervalo de banda de un semiconductor intrínseco puede ser tan alto como aproximadamente 2 eV. Un semiconductor intrínseco es un material con una concentración insignificante de defectos e impurezas, y para el cual la excitación térmica conduce a una generación de banda a banda de electrones y agujeros con concentraciones idénticas de ambos tipos de portadores. Esto requiere una pequeña energía de banda prohibida del semiconductor. Por ejemplo, el semiconductor intrínseco de Si cuya energía de intervalo de banda es 1.2 eV demuestra una conductividad significativa a 500 °C solamente. Un semiconductor de tipo n es un material en el que los electrones son la mayoría de los

portadores debido a la presencia de defectos intrínsecos y/o impurezas de donantes poco profundos en la red. Un semiconductor de tipo p es un material en el que los orificios son la mayoría de los portadores debido a la presencia de defectos intrínsecos y/o impurezas en la red de poca profundidad. Se debe tener en cuenta que la presencia de defectos e impurezas en los semiconductores de tipo n o p conduce a la observación del comportamiento de los semiconductores en materiales con un intervalo de banda más amplio que en los semiconductores intrínsecos. Por ejemplo, ZnO y TiO₂, que tienen un intervalo de banda de aproximadamente 3 eV, se comportan como semiconductores de tipo n.

Singulete

Un estado electrónico cuyo número cuántico total de electrones es cero.

Singulete-triplete (transferencia de energía)

Transferencia de energía de excitación de un donante excitado electrónicamente en un estado singlete para producir un aceptor excitado electrónicamente en un estado triplete.

Superficie

La monocapa externa de una partícula sólida que consiste en la matriz regular de átomos (o iones) de la superficie y defectos superficiales intrínsecos y extrínsecos de varios tipos.

Transmitancia

La relación de la potencia radiante espectral transmitida P_λ a ese incidente en la muestra (P_0^λ):

$$T = \frac{P_\lambda}{P_0^\lambda}$$

La transmitancia interna se refiere a la pérdida de energía por absorción, mientras que la transmitancia total es la debida a la absorción, reflexión, dispersión, etc. ... También es la fracción de luz (fotones) transmitida por un sistema; T es el término en la suma: $A + T + R = 1$, donde A es la

absorbancia y R es la reflectancia.

Transición radiativa

Una transición entre dos estados de una entidad (molecular), en la cual la diferencia de energía se emite o se absorbe como un fotón.

Transición no radiativa

Una transición entre dos estados de un sistema sin emisión o absorción de fotones.

Referencias

- [1] R. Liang, A. Hu, W. Li, Y. N. Zhou. "Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO₂ nanobelt photocatalysts". *J Nanopart Res* 15:1990 (2013) 1-13
- [2] A. C. Lucioni. "Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de rodamina B con ZnO y luz solar". *Rev Soc Quím Perú*. 77:4 (2011) 267-274
- [3] Y. Wang, Z. Yan, X. Wang. "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye over Novel Porous TiO₂-SnO₂ Nanocomposites Prepared by Hydrothermal Method". *Int J Photoenergy* Vol (2014)
- [4] V. K. Ryabchuk, V. N. Kusnetzov, A. V. Emeline, Y. M. Artem'ev, et. al. "Water will be the coal of the future – The untamed dream of Jules Verne for a solar fuel". *Molecules* 21 (2016) 1-20
- [5] S. Fang, K. Lv, Q. Li, H. Ye, D. Du, M. Li. "Effect of acid on the photocatalytic degradation of rhodamine B over g-C₃N₄". *App Surf Sci* (2015) 358:336–342
- [6] M. de O. Melo, L.A. Silva. "Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives". *J Braz Chem Soc* 22:8 (2011) 1399-1406
- [7] L. Bao, M. Meng, K. Sun, W. Li, D. Zhao, H. Li, M. He. "Selective adsorption and degradation of rhodamine B with modified titanium dioxide photocatalyst". *J Appl Polym Sci* 40890 (2014) 1-12
- [8] F. Bensebaa. "Nanoparticle Technologies Volume 19 1st Edition". Elsevier (2013) 85-146.
- [9] R. Pol, M. Guerrero, E. García et. al. "Ni-, Pt- and (Ni/Pt)-doped TiO₂ nanophotocatalysts: A smart approach for sustainable degradation of Rhodamine B dye". *App Catal B* 181 (2016) 270–278
- [10] S. Rasalingam, R. Peng, R. T Koodali. "An insight into the adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B in periodic mesoporous materials". *App Catal B* 174–175 (2015) 49–59
- [11] M. Sundararajan, V. Sailaja, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya. "Photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism". *Ceram Int* 43 (2017) 540–548
- [12] C. Xu, H. Wu, F. L. Gu. "Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites". *J Haz Mat* 275 (2014) 185–192

- [13] Chen, S. Qian, X. Tu, X. Wei, J. Zou, L. Leng, S. Luo. "Enhancement photocatalytic degradation of Rhodamine B on nanoPt intercalated Zn-Ti layered double hydroxides". *Appl Surf Sci* 293 (2014) 345–351
- [14] S. Issarapanacheewin, K. Wetchakun, S. Phanichphant et al. "Efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B by a novel CeO₂/Bi₂WO₆ composite film". *Catal Today* 278 (2016) 280–290
- [15] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren. "Mini review on the photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications". *Nano Energy* 2 (2013) 1031–1045
- [16] G. Lusvardi, C. Barani, F. Giubertoni, G. Paganelli. "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles for the reduction of Water Pollutants". *Materials* 1208 (2017) 1-11
- [17] M. A. Lazar, S. Varghese, S. S. Nair. "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates". *Catalysts* 2 (2012) 572-601
- [18] A. A. Al-Kahtani. "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye in wastewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation". *J Biomater Nanobiotechnol* 8 (2017) 66-82
- [19] J. Zheng, F. Q. Xiong, M. Zou, T. Thomas, H. Jiang, Y. Tian, M. Yang. "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation on mesoporous anatase TiO₂ microspheres by codoping with W and N". *Solid State Sci* 54 (2016) 49-53
- [20] P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, L. Olaru, V. Nica. "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO-SnO₂ electrospun ceramic nanofibers". *Ceram Int* 42 (2016) 6775–6781
- [21] P. Suresh, A. M. Umabala, A. V. Prasada Rao. "Rapid sun light degradation of Rhodamine-B, methylene blue, methyl orange, congo red and their binary mixtures using suprastoichiometric bi-molybdate". *IJEAS* 8 (2015) 42-46
- [22] A. Martínez-de la Cruz, U. M. García Pérez. "Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation". *Mater Res Bull* 45 (2010) 135–141
- [23] T. Sivakumar, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, R. J. Tayade. "Study on UV-Led/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye". *Chem Eng J* 169 (2011) 126–134
- [24] T. Sivakumar, K. Natarajan, H. C. Bajaj, R. J. Tayade. "Effect of enhanced activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye". *J Nanopart Res* (2013) 15:1669

- [25] S. Lin, M. Wang, L. Liu, Y. Liang, W. Cui, Z. Zhang, N. Yun. "Enhanced Visible Light Degradation of Organic Pollutants over Flower-Like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Dotted with Ag@AgBr ". *Materials* 882 (2016) 1-19
- [26] D. H. Cui, Y. F. Zheng, X. C. Song. "A novel visible-light-driven photocatalyst $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgI}$ with highly enhanced photocatalytic performances". *J Alloy Compd* 701 (2017) 163-169
- [27] A. Martínez Jiménez. "Síntesis, caracterización y propiedades luminiscentes de óxidos metálicos dopados con tierras raras". Tesis de doctorado UAM-Azcapotzalco, Septiembre (2010) 21-59
- [28] J. A. Byrne, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton et. al. "A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection". *Molecules* 20 (2015) 5574-5615
- [29] S. Shen, C. Kronawitter, G. Kiriakidis. "An overview of photocatalytic materials". *J Materiomics* 3 (2017) 1-2
- [30] U. G. Akpan, B. H. Hameed. "The advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 Photocatalysts". *Appl Catal A* 375 (2010) 1–11
- [31] C. Su, B. Y. Homg, C. M. Tseng. "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide". *Catal Today* 96 (2004) 119–126
- [32] P.C. Lin, S. Lin, P.C. Wang, R. Sridhar. "Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials". *Biotechnol Adv* 32 (2014) 711–726.
- [33] R. L. Flemming. "Micro X-ray diffraction (μXRD): a versatile technique for characterization of Earth and planetary materials". *Can J Earth Sci* 44 (2007) 1333-1346
- [34] Z. Matej, L. Matejová, R. Kuzel. "XRD analysis of nanocrystallines anatase powders prepared by various chemical routes: correlations between micro-structure and crystal structure parameters". *JCPDS-ICDD* 28 (2013) 161-182
- [35] L. Marcu, P.M.W. French, D.S. Elson. "FLUORESCENCE LIFETIME SPECTROSCOPY AND IMAGING: Principles and Applications in Biomedical Diagnostics". CRC Press Taylor & Francis Group (2015) 3-21.
- [36] W.E. Moerner, D.P. Fromm. "Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy". *Rev Sci Instrum* 74 (2003) 3597-3619.
- [37] M. van de Weert, L. Stella. "Fluorescence quenching and ligand binding: A critical discussion of a popular methodology". *J Molecular Struct* 998 (2011) 144–150.
- [38] H. H. Rao, Z. H. Xue, G. H. Zhao, S. Y. Li, X. Du. "Fluorescence emission properties of rhodamine B encapsulated organic-inorganic hybrid mesoporous silica host". *J Non-Cryst Solids* 450 (2016) 32–37

- [39] J. R. Lakowicz. "Principles of fluorescence spectroscopy". Third Edition, Springer (2010) 63-198
- [40] T. Owen. "Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna Conceptos básicos". Agilent Technologies, número de publicación 5980-1397ES, 2000.
- [41] J. Yu, H. Wang, J. Zhan, W. Huang. "Review of recent UV-Vis and infrared spectroscopy researches on wine detection and discrimination". *Appl Spectrosc Rev* 53 (2018), No. 1, 65–86.
- [42] N. Ghobadi. "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure". *Int Nano Letters* 3:2 (2013) 1-4
- [43] C. Aydin, M. Benhaliliba, A. A. Al-Ghamdi, Z. H. Gafer, et al. "Determination of optical band gap of ZnO:ZnAl₂O₄ composite semiconductor nanopowder materials by optical reflectance method". *J Electroceram* (2013) 31:265–270
- [44] A. Bouzidi, I. S. Yahia, W. Jilani, S. M. El-Bashir, et al. "Electronic conduction mechanism and optical spectroscopy of Indigo carmine as novel organic semiconductors". *Opt Quant Electron* (2018) 50:176
- [45] R. López, R. Gómez . "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study" . *J Sol-Gel Sci Technol* 61 (2012) 1–7
- [46] E. B. Ledesma, M. L. E. Benjume, I. E. Cabrera, M. O. Gutierrez, et. al. "Determination of the band gap of TiO₂-Al₂O₃ films as a function of processing parameters". *Mater Sci Eng B* 174 (2010) 71–73
- [47] E. A. López, S. D. Solares. "El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones". *Revista 28 de la Universidad de Guatemala* (2014) 14-23
- [48] E. Gnecco, E. Meyer. "Fundamentals of friction and wear on the nanoscales" Second Edition. *NanoScience and Technology*, Springer (2015) 363-390
- [49] S. M. Flores, J. L. Toca-Herrera. "The new future of scanning probe microscopy: Combining atomic force microscopy with other surface-sensitive techniques, optical microscopy and fluorescence techniques". *Nanoscale* 1 (2009) 40-49
- [50] L. Woodruff, G. Bedinger. "Titanium—Light, strong, and white". U.S. Geological Survey Fact Sheet 2013–3059
- [51] Q. J. Liu, Z. Ran, F. S. Liu, Z. T. Liu. "Phase transitions and mechanical stability of TiO₂ polymorphs under high pressure". *J Alloy Compnd* 631 (2015) 192–201

- [52] T.D.M. Association, About Titanium dioxide, Titanium dioxide Stewardship Council, 2012
- [53] N. Abdullah, S.K. Kamarudin. "Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview". *J of Power Sources* 278 (2015) 109-118
- [54] S. Massari, M. Ruberti. "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies". *Resour Policy* 38 (2013) 36–43
- [55] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects". *Jpn J of App Phys* 44 (2005); 12:8269-85
- [56] K. Nakata, A. Fujishima. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications". *J Photoch Photobiol C* 13 (2012) 169– 189
- [57] M. Zalas. "Gadolinium-modified titanium oxide materials for photoenergy applications: a review". *Journal Of Rare Earths*, Vol. 32, No. 6, 2014, 487-495
- [58] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim. "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review". *Renew Sustain Energy Revs* 43 (2015) 599–610
- [59] C. Wang, X. Cai, Y. Chen, Z. Cheng, X. Luo et al. "Improved hydrogen production from glycerol photoreforming over sol-gel derived TiO₂ coupled with metal oxides". *Chem Eng J* 317 (2017) 522–532
- [60] A.V. Puga. "Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks". *Coord Chem Rev* 315 (2016) 1–66
- [61] S. Dongfeng, W. Kai, X. Zhijian, L. Ruixing. "Synthesis and photocatalytic activity of sulfate modified Nd-doped TiO₂ under visible light irradiation". *J Rare Earth*, Vol. 33, No. 5, 2015, 491-497
- [62] H. Liu, L. Yu, W. Chen, Y. Li. "The progress of TiO₂ nanocrystals doped with rare earth ions" *J Nanomater* Vol. 2012
- [63] A. Worayingyong, S. Sang-urai, M. F. Smith, S. Maensiri, S. Seraphin. "Effect of cerium dopant concentration on structural and photocatalytic activity of electrospun Ce-doped TiO₂ nanofibers". *Appl Phys A* (2014) 117:1191–1201
- [64] J. Li, Q. Zhang, L. Z. D. He."Synthesis, characterization and photocatalytic study of graphene oxide and cerium co-doped in TiO₂". *Appl Phys A* (2016) 122:51
- [65] A. Jordens, Y. P. Cheng, K.E. Waters "A. review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals". *Miner Eng* 41 (2013) 97–114
- [66] J. Ge et. al. "World rare earths trade network: Patterns, relations and role characteristics". *Resour Policy* 50 (2016) 119–130

- [67] V.B. Pawade, H.C. Swart, S.J. Dhoble. "Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis". *Renew Sustain Energy Rev* 52 (2015) 596–612
- [68] P.F.S. Pereira et. al. "Rietveld refinement and optical properties of SrWO₄:Eu³⁺ powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method" *J Rare Earth*, Vol. 33, No. 2, (2015) 113-128
- [69] N. Bao et. al. "Construction of order mesoporous (Eu–La)/ZnO composite material and its luminescent characters". *J Lumin* 177 (2016) 409–415
- [70] A. Zych et. al. "Analysis of the shift of zero-phononlines for f–d luminescence of lanthanides in relation to the Dorenbos model". *J Lumin* 134 (2013) 174–179
- [71] M.J. Dejneka et. al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2003;100:389-393
- [72] N. Saqib, R. Adnan, I. Shah. "A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater". *Environ Sci Pollut Res* 23 (2016) 15941–15951
- [73] S. K. Ray, Y. K. Kshetri, D. Dhakal, C. Regmi, S. W. Li. "Photocatalytic degradation of Rhodamine B and Ibuprofen with upconversion luminescence in Ag–BaMoO₄:Er³⁺/Yb³⁺/K⁺ microcrystals". *J Photoch and Photobio A* 339 (2017) 36–48
- [74] B. Roose, S. Pathak, U. Steiner. "Doping of TiO₂ for sensitized solar cells". *Chem Soc Rev* 44 (2015) 8326-8349
- [75] P. J. Lu, S. W. Fang, W. L. Cheng, S. C. Huang, M. C. Huang, H. F. Cheng. "Characterization of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen powder by comparing different measurement methods". *J Food Drug Anal* 30 (2018) 1-9
- [76] M. Borlaf, H. M. Wu, M. T. Colomer, R. Moreno, W. J. Tseng. "Synthesis and characterization of anatase-structured titania hollow spheres doped with Erbium (III)". *J Am Ceram Soc* 95 (2012) 3005-3011
- [77] R. S. Sabry, Y. K. Al-Haidarie, M. A. Kudhier. "Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method". *J Sol-Gel Sci Technol* 78 (2016) 299-306
- [78] M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, F. Parrino, G. Buscarino, R. Amadelli. "Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts". *App Catal B* 104 (2011) 291-299

- [79] T. Kidchob, L. Malfatti, D. Marongiu, S. Enzo, P. Innocenzi. "An alternative sol-gel route for the preparation of thin films in CeO₂-TiO₂ binary system". *Thin Solid Films* 518 (2010) 1653-1657
- [80] R. Salhi, J-L Deschanvres. "Efficient green and red up-conversion emission in Er/Yb co-doped TiO₂ nanopwders prepared by hydrothermal-assisted sol-gel process". *J Lumin* 176 (2016) 250-259
- [81] I. O. Acik, V. Kiisk, M. Krunks, I. Sildos, A. Junolainen, M. Danilson, A. Mere, V. Mikli. "Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO₂ prepared by chemical spray pyrolysis". *Appl Surf Sci* 261 (2012) 735-741
- [82] P. Mazierski, W. Lisowskib, T. Grzybc, M. J. Winiarskid, T. Klimczukd, A. Mikołajczyke, J. Flisikowskia, A. Hirscha, A. Kołakowskaa, T. Puzyne, A. Zaleska-Medynskaa, J. Nadolna. "Enhanced photocatalytic properties of lanthanide-TiO₂ nanotubes: An experimental and theoretical study". *Appl Catal B* 205 (2017) 376-385
- [83] D. C. Romero, G. T. Torres, J. C. Arévalo, R. Gómez, A. Aguilar-Elguezabal. "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths sby sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation". *J Sol-Gel Sci Technol* 56 (2010) 219-226
- [84] T. A. Sedneva, M. L. Belikov, E. P. Lokshin. "Synthesis and photocatalytic properties on titanium (IV) and cerium (IV) oxides". *J Inorg Mater* Vol. 52, No. 10 (2016) 1010-1019
- [85] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. "Fundamentals of analytical chemistry" Ninth Edition, Cengage Learning (2013) 650-674

Anexos

Anexo I Efecto de los Iones de Cerio y Samario Soportados en Titania como Fotocatalizadores en la Degradación de Rodamina b (Trabajo presentado durante el CNEER 2017)

Anexo II Photocatalytic degradation of Rhodamine B under UV irradiation over anatase $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ nanoparticles (Trabajo presentado durante el 9° Congreso Internacional de Ingeniería Física 2018 y publicado en el Journal of Physics: Conference Series de la Editorial IOP)

Anexo III Some hints for good AFM imaging of powder samples (Trabajo presentado durante el ICTNN 2018)

Anexo IV Comportamiento de la banda prohibida de TiO_2 -tierras raras utilizado en la degradación de rodamina b (Trabajo presentado durante el VI Congreso Avances de las Mujeres en las Ciencias las humanidades y todas las disciplinas 2018)

Anexo I

EFFECTO DE LOS IONES DE CERIO Y SAMARIO SOPORTADOS EN TITANIA COMO FOTOCATALIZADORES EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B

Rodrigo Domínguez Flores¹, Laura Nadxieli Palacios Grijalva² y Anatolio Martínez Jiménez³

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070

²Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070

³Area de Física Atómica Molecular Aplicada, Ciencias Básicas – DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco, San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C.P. 02200 México.

¹rdominguezf@ittla.edu.mx, ²lpalacios@ittla.edu.mx, ³amartinez@azc.uam.mx,

*Autor a quien se debe dirigir la correspondencia

Resumen

Se sintetizaron materiales fotocatalíticos (1%w Ce₂O₃-TiO₂, 5%w Ce₂O₃-TiO₂, 1%w Sm₂O₃-TiO₂ y 5%w Sm₂O₃-TiO₂) por el método Sol-Gel, empleando condiciones suaves de reacción. Se caracterizaron mediante Microscopia de Fuerza Atómica y Difracción de Rayos X. Su actividad fotocatalítica se probó en la degradación de Rodamina B en un reactor fotocatalítico; el seguimiento de la degradación fue monitoreado por análisis de fluorimetría.

Palabras claves: Fotocatálisis, Sol-Gel, Rodamina B

Anexo II

Photocatalytic degradation of Rhodamine B under UV irradiation over anatase $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ nanoparticles

R Domínguez-Flores¹, L N Palacios-Grijalva¹ and A Martínez^{2*}

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070

²Area de Física Atómica Molecular Aplicada, Ciencias Básicas – DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco, San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C.P. 02200

*Corresponding author e-mail adress: amartinez@azc.uam.mx

Abstract. $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} : Ce^{3+} , Yb^{3+} and Sm^{3+}) nanoparticles were prepared by sol-gel method under laboratory ambient conditions by using titanium tetraisopropoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) as the TiO_2 source and template, and the as-synthesized samples were characterized by XRD and UV-vis DRS techniques. XRD patterns shows that the as-prepared nanomaterials exhibit tetragonal anatase-phase. The photoactivity of the synthesized catalysts was tested in the photocatalytic degradation of a Rhodamine B solution exposed to the following radiation wavelengths (254 nm, 350 nm, 365 nm, and 385 nm). UV-vis spectroscopy analysis of the samples was used to estimate the band gap energy of the samples.

Anexo III

Some hints for good AFM imaging of powder samples

R. Domínguez-Flores¹, L.N. Palacios-Grijalva², B.E. Chávez-Sandoval³ and A. Martínez-Jiménez*⁴

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070, México.

²Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070, México

³Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200, México.

⁴Departamento de Ciencias Básicas, Área de Física Atómica Molecular Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200, México.

*Phone: +52 1-5553189576, e-mail: amartinez@azc.uam.mx

Abstract: Atomic Force Microscopy (AFM) is a high-resolution non-destructive surface characterization technique for generating topographical images of nano-sized materials such as nanoparticles and living tissues. AFM main feature is the use of a sharp tip to measure interaction forces between tip (radius < 10 nm) and the sample surface's at a very short distance (0.2–10 nm probe-sample separation), in consequence AFM have the advantage of easily imaging non-conductive samples compared to electronic microscopy techniques. To perform accurate particle size measurements which are very important for studying nanoparticle properties, sample preparation is a key factor for imaging true morphology of the scanning surface. Typical preparation of powder samples consists in the compactation of the powder over a steel mounting disc by pressing the sample against the disc. In this work, we discuss the relationship between surface mechanical integrity of press piston and the force employed for the compactation of the samples as two major factors influencing the quality of AFM images. Metallography of the piston was performed to test and improve piston's surface integrity. A force sensing resistor controlled with Arduino was attached to the press to sense the force employed during the preparation of the samples.

Keywords: atomic force microscopy; sample preparation; surface morphology.

Anexo IV

Comportamiento de la banda prohibida de TiO₂- tierras raras utilizado en la degradación de rodamina b

Domínguez Flores Rodrigo¹, Palacios Grijalva Laura Nadxieli², Martínez Jiménez Anatolio*³,
Hernández Pérez Isaías³.

¹Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Instituto Tecnológico s/n, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. C.P. 54070. México.

²Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de Ciencias Básicas. Av. Instituto Tecnológico s/n, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. C.P. 54070. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: amartinez@azc.uam.mx

RESUMEN

Se analizó la energía de banda prohibida (E_g) determinada mediante espectroscopia UV-vis en nanopartículas de TiO₂ dopadas con tierras raras (1%Ce-TiO₂, 5%Ce-TiO₂, 1%Yb-TiO₂, 5%Yb-TiO₂, 1%Sm-TiO₂ y 5%Sm-TiO₂). Los cálculos de la energía óptica de banda prohibida (E_g) se realizaron mediante la metodología de Kubelka-Munk y revelaron que el dióxido de titanio dopado con cerio tiene un valor de E_g de 2.11 eV, lo cual lo ubica como un buen candidato para su empleo en aplicaciones fotocatalíticas.