

Materiales Avanzados y
Nanomateriales:
aprovechamiento de fuentes
naturales y sus beneficios al
medio ambiente

Editores:

Enrique Viguera Santiago

Gonzalo Martínez Barrera

Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente

Editores:

Enrique Viguera Santiago, Gonzalo Martínez Barrera



ISBN: 978-84-123480-3-3

DOI: <https://doi.org/10.3926/oms.409>

© OmniaScience (Omnia Publisher SL), Terrassa, Barcelona, España, 2022

© Diseño de cubierta: OmniaScience

© Imágenes de cubierta: pendiente

OmniaScience no se hace responsable de la información contenida en este libro y no aceptará ninguna responsabilidad legal por los errores u omisiones que puedan existir.

ÍNDICE

Introducción	XI
Prólogo	XIII
Capítulo 1	
BioMOFs: Estructuras metal-orgánicas para aplicaciones biológicas ..	1
Resumen	2
1. Introducción	3
2. MOFs	3
2.1. Composición	3
2.2. Metales de transición y unidades de construcción primarias y secundarias	4
2.3. Ligantes	7
2.3.1. Ácidos carboxílicos	7
2.3.2. Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC)	9
2.3.3. Biomoléculas (Adenina)	11
2.4. Subclase de MOFs	12
3. Síntesis	16
3.1. Solventes	18
3.2. Moduladores	19
4. Aplicaciones	21
4.1. Absorción de gases	21
4.2. Luminiscencia	22
4.3. Catálisis	22
5. Avances de investigación: caso de estudio	23
6. Conclusiones	25

Agradecimientos	25
Referencias.	26

Capítulo 2

Poliuretanos eco-amigables: Síntesis a partir de fuentes naturales y aplicaciones

naturales y aplicaciones	35
Resumen	36
1. Introducción.	37
1.1. Química del PU	38
2. PU obtenidos a partir de fuentes naturales.	38
2.1. Diferentes fuentes renovables	39
2.2. Aceites vegetales.	40
2.2.1. Modificación de AV	41
2.2.1.1. Epoxidación	42
3. Rutas de síntesis para obtener PU.	44
3.1. Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI)	45
3.1.1 Síntesis de CC5	46
3.1.1.1. Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y CO ₂	47
3.1.2. Reacción de aminólisis	49
3.1.2.1. Parámetros de la reacción.	50
3.1.2.2. Caracterización de PUNI	52
4. Avances recientes en la aplicación de PU	56
5. Conclusiones y panorama	60
Referencias.	61

Capítulo 3

Materiales compuestos y la tecnología de impresión 3D en la producción de materiales inteligentes

en la producción de materiales inteligentes	69
Resumen	70
1. Introducción.	71
2. Impresión en 3D	73
3. Impresión en 4D	76
4. Avances de Investigación: Caso de estudio.	79
5. Conclusiones	87
Agradecimientos	87
Referencias.	87

Capítulo 4

Fibras Naturales y la Radiación Gamma en la Elaboración

de Materiales Compuestos. 95

Resumen 96

1. Fibras naturales 97

 1.1. Fibras de luffa (Esponja) 101

2. Radiación Gamma. 104

 2.1. Efectos de la radiación gamma en fibras naturales. 105

 2.2. Efectos de la radiación gamma en fibras de luffa. 108

3. Materiales compuestos con fibras naturales 110

4. Efectos de la radiación gamma en materiales compuestos a base de resina poliéster y fibras naturales 112

 4.1. Materiales compuestos de resina poliéster y fibras de luffa irradiados 113

5. Conclusiones 117

Agradecimientos 117

Referencias. 117

Capítulo 5

Recubrimientos Orgánicos a Base de Aceite de Linaza

como Inhibidor de la Corrosión 121

Resumen 122

1. Introducción. 123

2. Clasificación de los procesos de corrosión. 123

 2.1. Clasificación de acuerdo con el medio 123

 2.2. Clasificación de acuerdo con su morfología de ataque. 124

 2.3. Clasificación según su mecanismo 125

 2.4. Clasificación por efectos combinados. 127

 2.4.1. Tipos de atmósferas corrosivas 128

3. Recubrimientos orgánicos 129

 3.1. Recubrimiento orgánico de aceite de linaza 131

4. Avances de investigación: Caso de estudio 131

5. Conclusiones 137

Agradecimientos 137

Referencias. 137

Capítulo 6

Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. .	141
Resumen	142
1. Introducción.	143
2. Evaporación Térmica	145
2.1. Mecanismo de crecimiento	146
2.2. Materiales	147
2.3. Procedimiento (o Condiciones de Depósito)	148
3. Efecto de las condiciones de evaporación sobre la formación de películas de oro.	149
3.1. Tiempo de depósito	149
3.2. Rapidez del depósito	155
3.3. Depósito en un solo paso y en varios	158
3.4. Decorado de semiconductores con nanopartículas de oro	159
4. Evaporación térmica de cobre.	160
5. Conclusiones	162
Agradecimientos	163
Referencias	164

Capítulo 7

Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis.	169
1. Nanomateriales.	171
2. Semiconductores usados como fotocatalizadores	174
2.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)	177
2.2. Óxido de Zinc (ZnO)	178
2.3. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)	179
3. Fotocatalisis	181
4. Películas delgadas	184
4.1. Métodos de Preparación de Películas Delgadas	185
4.1.1. Métodos químicos	185
4.1.2. Métodos físicos	187
4.1.2.1. Ablación láser	187
4.1.2.2. Pulverización Catódica (sputtering)	188
5. Modificaciones al TiO_2 para mejorar su respuesta fotocatalítica.	190
5.1. Dopado con metales y no metales	190
5.2. Acoplamiento de semiconductores	191

6. Ejemplos de fotocatalizadores usados en la degradación de moléculas orgánicas	191
6.1. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Molibdeno.	191
6.2. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Zn	193
6.3. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Co	195
Referencias.	197

Capítulo 8

Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica.	201
Resumen	202
1. Introducción a la molienda mecánica	203
1.1. Tipos de molinos	204
1.1.1. Molino vibratorio (spex).	204
1.1.2. Molino planetario	205
1.1.3. Micromolino vibratorio unidireccional	206
1.2. Variables del proceso de molienda	207
1.2.1. Tiempo de molienda.	207
1.2.2. Velocidad de molienda	208
1.2.3. Relación en peso bola/muestra	209
1.2.4. Temperatura de molienda.	209
1.3. Nanomateriales producidos por molienda mecánica	211
2. Principios de molienda mecánica	211
2.1. Medio de molienda (seca y húmeda).	211
2.2. Tipos de viales	213
2.3. Diseño y capacidad de los viales	213
2.4. Tipo de atmosfera	214
2.5. Mecanismo de la molienda mecánica	214
3. Clasificación y rutas de síntesis de nanomateriales	216
3.1. Método descendente	217
3.2. Método ascendente	218
3.3. Fuentes de carbono para la producción de nanoestructuras	218
3.4. Aplicaciones de los nanomateriales de carbono	220
3.5. Grafito recuperado como fuente de carbono en la preparación de nanoestructuras.	221
3.6. Nanoestructuras obtenidas de electrodos de pilas gastadas.	221
4. Conclusiones	223
Agradecimientos	224
Referencias.	224

Capítulo 9

Síntesis Hidrotermal de Nanomateriales	239
Resumen	240
1. Definición.	242
2. Historia.	243
3. Instrumentación.	244
4. Variables de la Síntesis Hidrotermal	245
4.1. Variables Termodinámicas.	245
4.2. Variables Cinéticas	246
5. Consideraciones en las Variables de la Síntesis Hidrotermal	246
5.1. Precursores	246
5.2. Mineralizadores	246
5.3. Aditivos.	246
5.4. Agua	247
5.5. Punto Crítico	247
5.6. Disociación.	248
5.7. Constante Dieléctrica.	249
5.8. Densidad.	250
5.9. Solubilidad	251
5.10. Sobresaturación	251
5.11. Viscosidad.	251
5.12. Difusividad	252
5.13. Grado de Llenado	252
5.14. Tiempo	254
6. Formación de Cristales	254
6.1. Inducción	254
6.2. Nucleación	255
6.3. Crecimiento	255
7. Ejemplos de la Aplicación de la Síntesis Hidrotermal para el Estudio de Diferentes Materiales	256
7.1. Síntesis Hidrotermal de ZnS a Diferentes Temperaturas.	256
7.1.1. Metodología.	257
7.1.2. Cristalinidad.	260
7.1.3. Forma y tamaño	263
7.1.4. Composición	264

7.2. Síntesis Hidrotermal de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) variando la Temperatura y el Agente Protector.....	266
7.2.1. Metodología.....	267
7.2.2. Composición y Cristalinidad.....	270
7.2.3. Forma y Tamaño.....	272
8. Conclusiones	272
Referencias.....	274

NANOMATERIALES CON APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS

**Claudia Estefany Rodríguez-Nava¹, Dora Alicia Solis-Casados²,
Tatiana Klimova³, Luis Escobar-Alarcón⁴**

¹Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.

²Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

³Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

⁴Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

estefany_rodriguez@hotmai.com, solis_casados@yahoo.com.mx,
escobar-l@hotmail.com, klimova@unam.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.07>

Rodríguez-Nava, C. E., Solís-Casados, D. A., Klimova, T., & Escobar-Alarcón, L. (2022). Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 169-200). Barcelona, España: OmniaScience.

1. Nanomateriales

A lo largo de la historia, los seres humanos se han diferenciado de otras especies por la capacidad de fabricar herramientas con forma determinada para funciones específicas (Cela-Conde & Ayala, 2018). Dicha capacidad requirió de la manipulación de materiales que, a su vez, trajo consigo la necesidad de establecer propiedades y características para identificarlos y usarlos en necesidades concretas. Bajo este contexto, es comprensible el seguimiento al uso de metales, cerámicos y pieles en edades tempranas de la humanidad, pero ¿y los nanomateriales?

Contrario a lo que se pudiera pensar, los nanomateriales han sido empleados por los seres humanos ya desde tiempos antiguos. Los romanos usaron nanopartículas de oro, por ejemplo, en la copa de Licurgo. Más adelante en la historia, los nanomateriales se usaron para darles color a los vitrales de las catedrales europeas incluidas la de Notre Dame; también las espadas de Damasco debían sus singulares características mecánicas al hecho de que contenían nanotubos de carbono y nanocables de cementita que les proporcionaba una gran resistencia en la batalla, entre muchas otras aplicaciones a lo largo de la historia. Si bien, la tecnología antigua y medieval no era capaz de controlar las propiedades de los materiales a escala nanométrica, los métodos de producción de nanomateriales fueron factibles para ser aplicados (Vajtai, 2013; National Nanotechnology Initiative, 2001).

Un nanomaterial tiene como característica principal que contiene al menos una de sus dimensiones espaciales menor a 100 nm. Si bien, órdenes de magnitud de nanómetros son difíciles de dimensionar de manera cotidiana, podríamos señalar que, si partimos un grano de sal en un millón de partes, una de esas partes sería de un nanómetro. Teniendo esto en consideración, es comprensible entender el por qué la nanotecnología ha encontrado su auge en los últimos años, ya que el desarrollo de métodos de síntesis y microscopios más potentes han contribuido a estudiar los sistemas y fenómenos que suceden en ésta particular escala.

En este sentido, podemos encontrar materiales con todas sus dimensiones en escala nanométrica (y ninguna en escala macro) conocidos como 0D, entre las que se encuentran las nanopartículas; la Figura 1a muestra gráficamente la idea anteriormente expuesta y una imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra un ejemplo de nanopartículas de Au, con tamaños entre 5 y 50 nm aproximadamente, preparadas por ablación láser en agua destilada (Candal & Bilmes, 2001). Entre los materiales con únicamente una dimensión de escala

macro y dos dimensiones en la escala nanométrica, denominados nanomateriales 1D, podemos mencionar a los nanotubos, nanocables, nanobarras, entre otros, la Figura 1b muestra nuevamente la idea de esta definición, así como una imagen de microscopia electrónica de barrido en que se observan nanobarras de óxido de vanadio preparadas por ablación láser en alto vacío (University of Cambridge, 2021). Finalmente, los nanomateriales 2D se caracterizan por tener dos dimen-

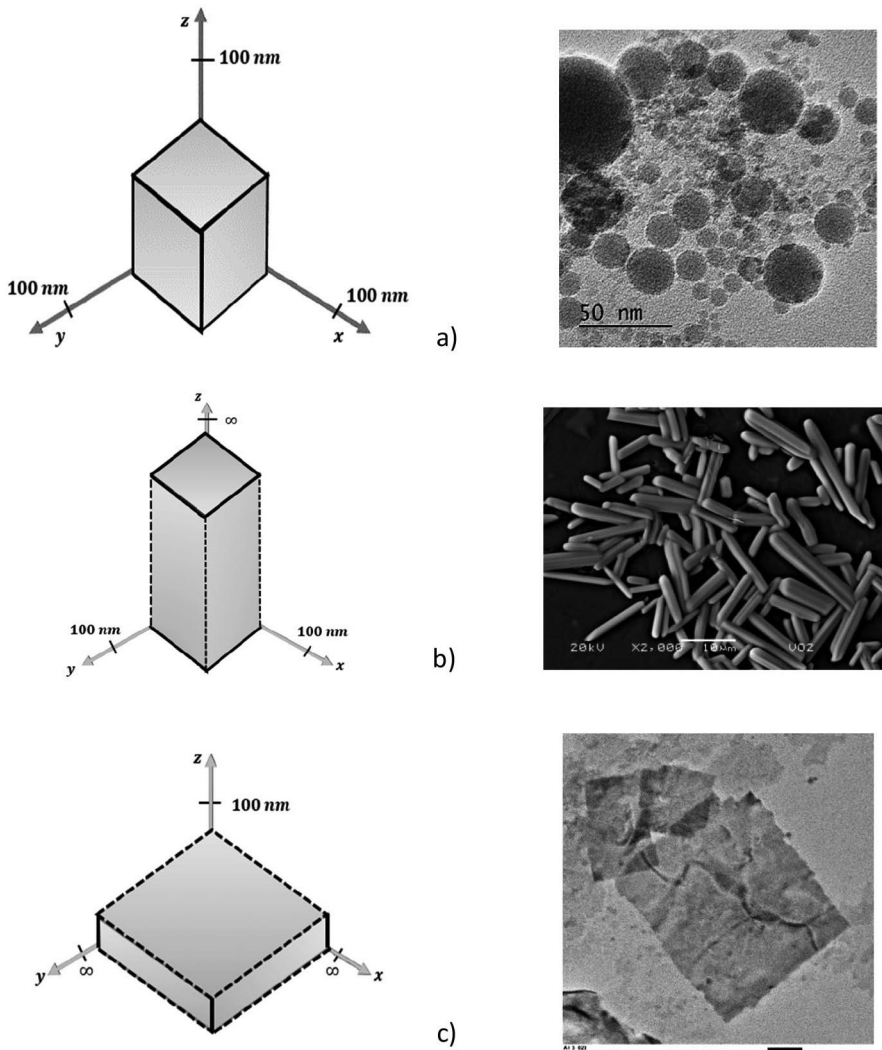


Figura 1. Clasificación de los nanomateriales en función del número dimensiones espaciales macro que presentan, a) 0D, b) 1D y c) 2D

siones macro y una nano como se muestra en la Figura 1c, dentro de este tipo de nanomateriales destacan las películas delgadas que han demostrado ser fundamentales en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología, así como nanomateriales que tienen el espesor de solo un átomo como el grafeno, la Figura 1c muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanoplanos de óxido de bismuto obtenidos por ablación láser en medio líquido en presencia de un campo ultrasónico (Gopinath, Madhav, Krishnan, Malolan & Rangarajan, 2020).

La diferencia de los materiales en escala nano respecto a los materiales en bulto o macro, es que las propiedades son afectadas con el cambio a dimensiones en que los efectos cuánticos empiezan a ser importantes dando lugar a propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas en algunos casos radicalmente diferentes; adicionalmente, se manifiesta un aumento considerable en la relación de área superficial-volumen lo que resulta en incremento excesivo del área superficial específica, que resulta ser muy útil para aplicaciones catalíticas, en donde una mayor superficie de reacción se traduce en un aumento en el número de sitios activos y consecuentemente en un mejor desempeño de los catalizadores con tamaños nanométricos, que ha dado origen a la denominada nanocatálisis.

Por otro lado, el tamaño nanométrico genera efectos plasmónicos en partículas metálicas (oro, plata, platino, bismuto, cobre, selenio, etc.) generando cambios importantes en sus propiedades respecto al material en bulto. Un ejemplo es el oro, que es amarillo, inerte químicamente y conductor cuando se encuentra con tamaños de partícula en la escala macro, sin embargo, las nanopartículas de oro en solución coloidal presentan diferentes colores dependiendo de su tamaño, que van desde el violeta, para tamaños de hasta 70 nm, hasta el rosa, para las más pequeñas de hasta 5 nm, adicionalmente, se vuelve no-conductor para tamaños de ~1-3 nm y magnético cuando su diámetro es de ~3 nm; adicionalmente, estas nanopartículas pueden ser usadas como catalizador.

Debido a los cambios observados en las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales la nanotecnología ha tenido un auge en los últimos años extendiendo su uso a diversos campos que van desde la electrónica, la medicina, la industria alimenticia, química, aeronáutica, entre otras. En la vida cotidiana, podemos ver su impacto en el avance de electrodomésticos cada vez más “inteligentes”, teléfonos móviles que tienen una gran capacidad de procesamiento y televisores que cada vez tienen mayor resolución y mejor sonido, estos son algunos de los ejemplos que podemos mencionar.

Por otro lado, a partir de la segunda mitad del siglo xx, el rápido incremento en la industrialización ha causado problemas de contaminación ambiental de manera importante, se ha incrementado el interés de la comunidad científica y tecnológica por investigar y desarrollar tecnologías que reduzcan el impacto ambiental, que afectan además de la salud humana la flora y fauna, provocado por actividades antropogénicas. Entre la amplia variedad de contaminantes existentes, destacan los contaminantes orgánicos por su persistencia, estabilidad química y en muchos casos por los efectos negativos que tienen en la salud humana. Particularmente, los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales han quedado rebasados en su capacidad de eliminar compuestos orgánicos como fármacos y colorantes, siendo los procesos de oxidación avanzada, como la fotocatálisis, una opción efectiva para eliminar contaminantes orgánicos que puede contribuir de manera importante en la remediación de aguas contaminadas. En este sentido, la nanotecnología es útil en el desarrollo y/o optimización de nanomateriales fotocatalíticos, los cuales idealmente deben ser baratos, seguros, estables químicamente y tener propiedades ópticas que permitan su activación con luz solar, lo que evitaría el uso de lámparas UV que consumen electricidad.

2. Semiconductores usados como fotocatalizadores

La fotocatálisis se basa en la generación de radicales altamente reactivos, como los radicales hidroxilo y los aniones superóxido, resultado de la interacción de fotones con un material semiconductor en presencia de una solución acuosa o de oxígeno. Los semiconductores pueden ser usados como fotocatalizadores gracias a la estructura electrónica que poseen, la cual puede describirse en términos generales como formada por dos bandas, la banda de valencia, que es el último orbital o nivel energético de los átomos ocupado por electrones, la otra, es la banda de conducción que está formada por orbitales vacíos.

La brecha energética que separa a la banda de valencia de la banda de conducción es conocida como el ancho de banda prohibido o band gap (E_g). La Figura 2 muestra que cuando incide luz (fotones) de igual o mayor energía que la del ancho de banda prohibido del material, se absorbe el fotón y un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un exceso de carga positiva en la banda de valencia del material que se denomina “hueco”. Estas cargas fotogeneradas, electrón en la banda de conducción y hueco en la banda de

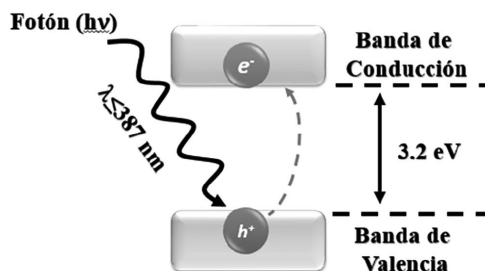


Figura 2. Absorción de fotones en un semiconductor y posterior generación del par electrón-hueco

valencia, denominadas par electrón-hueco, son las especies que posteriormente, si migran a la superficie del semiconductor, generarán radicales altamente reactivos para fotocatalisis.

El ancho de banda prohibido de los semiconductores puede ser clasificado a su vez como band gap directo o indirecto, dependiendo de la forma en que están alineadas las bandas de valencia y de conducción, si la energía mínima entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción coinciden como se ilustra en la Figura 3a, los electrones solo necesitan una energía igual a E_g para pasar de la banda de valencia a la de conducción; mientras que si el mínimo y máximo de las bandas no coinciden, como se muestra en la Figura 3b, se requiere adicionalmente a la energía E_g cambiar el vector de onda del electrón, por lo que si la banda es de tipo directo, la transición de electrones será más eficiente, contrario a transiciones indirectas que requerirán de más energía.

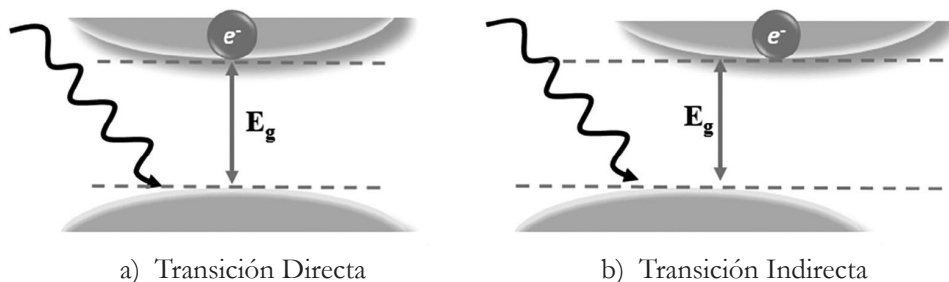


Figura 3. Representación esquemática de un semiconductor con band gap directo(a) e indirecto (b)

La energía requerida para generar el par electrón-hueco dependerá del band gap del semiconductor usado como fotocatalizador, por ejemplo, para dióxido de titanio (TiO_2) con un band gap de 3.2 eV la radiación electromagnética con longitudes de onda iguales o menores a 387 nm (región UV del espectro electromagnético) producirán el par electrón-hueco, mientras que el V_2O_5 que tiene un band gap de 2.6 eV requerirá luz de 477 nm, esto es, se activara con luz UV y parte de la región visible del espectro electromagnético. En la Tabla 1 se presentan algunos de los materiales semiconductores con aplicaciones potenciales en fotocatálisis, así como sus anchos de banda prohibida y la longitud de onda máxima correspondiente para generar el par electrón-hueco.

Es importante mencionar que no todos los materiales semiconductores son aptos para usarse en fotocatálisis. En el proceso de fotocatálisis, radiación electromagnética con la longitud de onda adecuada generará pares electrón-hueco, los cuales al interactuar con moléculas de agua y oxígeno respectivamente producirán reacciones de oxidación y reducción generando a su vez especies reactivas, radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y superóxido (O_2^-), lo cual requiere que las bandas de conducción y de valencia se encuentren en un intervalo adecuado respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Siendo más específicos, en un semiconductor, si la banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 es termodinámicamente capaz de reducir al agua, más aún, si la banda de valencia se ubica por debajo de la línea $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ puede oxidarla (Figura 4).

Fotocatalizador	Ancho de Banda Prohibida (eV)	Longitud de Onda (nm)
TiO_2	3.2	387
ZnO	3.4	387
Bi_2O_3	2.9	427
V_2O_5	2.6	477
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565

Tabla 1. Semiconductores y anchos de banda

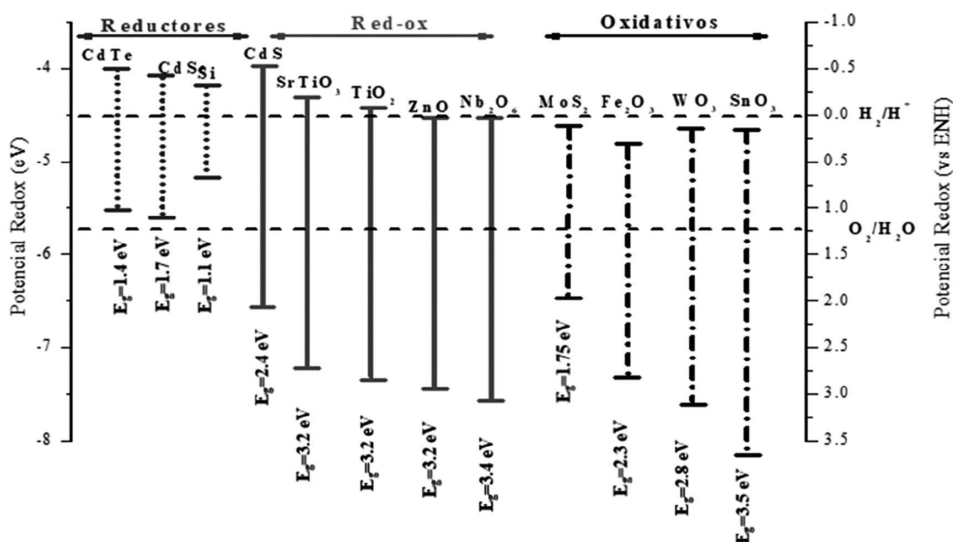


Figura 4. Diagrama energético para las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores y sus correspondientes energías de band gap

Lo anterior indica que existe un número limitado de semiconductores que se pueden utilizar para fotocatalisis, ya que, adicionalmente a las propiedades mencionadas anteriormente, deberían ser químicamente estables, presentar resistencia a la fotocorrosión, tener baja toxicidad, ser baratos, además de ser potencialmente escalables para su aplicación, e idealmente, ser fotoactivos con luz visible y del UV cercano, lo que significa que tengan un band gap menor a 3.0 eV para poder utilizar la luz solar. A continuación, se describen algunos de los materiales más usados en fotocatalisis.

2.1. Dióxido de Titanio (TiO₂)

Este óxido es un semiconductor ampliamente usado en fotocatalisis por sus propiedades, tales como alta estabilidad química, resistencia a la corrosión, no toxicidad y bajo costo (Gaya, 2014). Se encuentra en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más usadas para fotocatalisis.

Debido a su ancho de banda de 3.2 y 3.0 eV respectivamente, el TiO₂ se activa con luz UV (≤ 387 nm), lo que implica el uso de lámparas especiales con el con-

secuente consumo de energía eléctrica, lo que ha motivado que distintos grupos de investigación se han enfocado en modificar el TiO_2 para ampliar la región espectral en la cual el material absorbe luz, con el fin que poder usar la luz solar para su foto-activación.

Se ha reportado el uso de TiO_2 para degradar colorantes, fármacos y compuestos de productos de higiene personal en solución acuosa, con buenos resultados (Gaya, 2014). Se ha mostrado que las nanoestructuras de TiO_2 han resultado particularmente útiles, ya que su superficie es significativamente aumentada, además de exhibir propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas diferentes en comparación con el material en bulto, lo que ha permitido el desarrollo de fotocatalizadores con mejores rendimientos. Asimismo, variaciones en el método y las condiciones de síntesis de los nanomateriales, han permitido sintetizar nanoestructuras como nanotubos, nanohojas y nanopartículas, que también se han logrado modificar con otros óxidos metálicos, no metálicos e incluso con carbono en diferentes proporciones.

2.2. Óxido de Zinc (ZnO)

Este óxido semiconductor posee propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas adecuadas para fotocatalisis. Tiene un ancho de banda directo de 3.37 eV por lo que absorbe longitudes de onda ≤ 368 nm que corresponden al ultravioleta (UV), es estable químicamente, es relativamente fácil de sintetizar, su costo de producción es más bajo que el del TiO_2 hasta en un 75% (Ong, Ng & Mohammad, 2018). Sin embargo, el inconveniente principal de este material es la rapidez con la que se da la recombinación del par electrón-hueco.

Los nanomateriales basados en ZnO se han empleado en procesos fotovoltaicos, electrónicos y fotocatalíticos debido a su alta estabilidad, buena resistencia mecánica y gran volumen de movilidad de electrones. Los nanomateriales basados en zinc se han preparado con distintas técnicas tanto físicas como químicas, entre las que se incluyen la ablación láser, evaporación química, electroquímica, sol-gel, entre otros; a partir de los cuales se ha logrado sintetizar nanomateriales con diferentes morfologías: partículas esféricas y cilíndricas, nanoagujas, nanotubos y nanohojas (Ong, Ng & Mohammad, 2018; Pedanekar, Shaikh & Rajpure, 2020; Jiang, Liu, Cheng, Sun & Lin, 2013; Velasco & Ania, 2011; Litter, 2005).

Dopante	Método de síntesis	Molécula a degradar	Resultado	Ref.
Pd	Sol-Gel	Naranja de metilo	La remoción de NM mejora más de 18% que el del ZnO puro con un 3% at de dopante	Litter, 2005
Fe	Sol-Gel	2-clorofenol	El dopar las nanopartículas de ZnO con iones de Fe produce una fotodegradación más eficaz del 2-clorofenol en solución acuosa bajo luz visible del espectro solar.	Kanakaraju, Glass & Oelgemöller, 2018
C	Hidrotermal	Bisfenol A	El ZnO dopado con C al 4% exhibió una mayor actividad fotocatalítica que el fotocatalizador sin dopar	Martin, 2005
Al	Plasma spraying	Azul de metileno	La concentración de degradación del azul de metileno se redujo en un 4% con dopaje de Al	Seshan, 2002

Tabla 2. Aplicaciones de algunos fotocatalizadores de ZnO

En fotocatalisis, materiales basados en Zn se han estudiado en la degradación de diferentes moléculas, desde colorantes (verde de malaquita, amarillo 27, rodamina B, naranja de metilo, etc.), compuestos orgánicos (clorofenoles, etc.) y ciertos fármacos. Los resultados han variado en función del elemento con el que el óxido de Zn fue dopado y la morfología del material, en la Tabla 2, se muestran algunos ejemplos.

2.3. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)

Otro material semiconductor de banda prohibida directa, es el óxido de bismuto (Bi_2O_3), el cual tiene aplicaciones potenciales en fotocatalisis debido a que no es

tóxico y posee una energía de banda prohibida con valores entre 2.1 y 2.8 eV, lo cual lo hace fotoactivo con luz visible de hasta 590 nm, además de poseer un potencial de oxidación adecuado para generar radicales •OH. Debido a su bajo valor de banda gap el problema que presenta el B_2O_3 para su aplicación en fotocatalisis es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados (Brinker & Scherer, 1990).

Dopante	Método de síntesis	Molécula a degradar	Resultado	Ref.
Cu	Sol-Gel	Rodamina B	Cuando la relación molar de Cu / Bi es 5/500, la degradación de rodamina B alcanza el 96% , lo que supone un aumento del 15% con respecto a la de una película de Bi_2O_3 sin dopar.	Escobar-Alarcón & Camps-Carbajal, 2010
Fe	Hidrotermal	Naranja de Metilo	Los fotocatalizadores de $\beta-Bi_2O_3$ dopados con Fe con un contenido de 4% en moles mostraron la mayor actividad fotocatalítica para la fotodegradación de naranja de metilo (MO).	Granada, Cruz, Medina, Riascos, Perez, Lopera et al., 2009
Co	Hidrotermal	Azul de Metileno	El Bi_2O_3 dopado con cobalto exhibe una degradación del 97% después de 135 min en comparación con el 76,15% del Bi_2O_3 puro	Mattox, 2009
Au	Hidrotermal/ pulverización Catódica	Rodamina 6G	El Bi_2O_3 dopado con oro logra degradación del 86.58% en comparación con el 68.13% del Bi_2O_3 puro	Halbleiter

Tabla 3. Fotocatalizadores de Bi_2O_3 modificados

El Bi_2O_3 para aplicación en fotocatalisis se ha preparado con distintas técnicas, y se ha logrado obtener tanto Bi_2O_3 en nanopartículas o modificado con nanopartículas. Algunos de las aplicaciones que ha tenido el Bi_2O_3 para fotocatalisis se numeran en la Tabla 3, en donde se ha utilizado en la fotodegradación de distintos compuestos.

De forma general, estos oxidas metálicos han sido usados para diversas aplicaciones, sin embargo, una de las más relevantes es la fotocatalisis, ya que la necesidad de generar procesos limpios para la remediación de efluentes acuíferos es de gran importancia. A continuación, se bosquejará el proceso de degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa mediante fotocatalisis y como es que los semiconductores y sus diversas modificaciones son materiales que contribuirían a lograr el avance de tecnologías limpias.

3. Fotocatalisis

La fotocatalisis es el proceso en el cual un catalizador acelera una reacción química al ser irradiado con fotones con longitudes de onda correspondientes al menos a la energía de la brecha prohibida del semiconductor utilizado como fotocatalizador (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez & Ohtani, 2017). La fotocatalisis forma parte de un conjunto de procesos conocidos como *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)* que se basan en el uso de especies altamente reactivas, los radicales hidroxilo, que reaccionan con moléculas orgánicas contaminantes en una solución acuosa transformándolas en CO_2 y H_2O que son compuestos inofensivos al medio ambiente.

El proceso que se sigue para llevar a cabo la fotocatalisis se describe a continuación:

- a) **Absorción de fotones por el fotocatalizador:** Recordemos que un semiconductor posee una estructura electrónica de bandas por lo que la absorción de fotones por un semiconductor usado como fotocatalizador depende del ancho de banda prohibida (E_g) del material. La luz con energía mayor o igual al band gap del material proveerá energía al electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción dejando una carga positiva de la misma magnitud que la del electrón en la banda de valencia, a este par de cargas fotogeneradas se le conoce como par electrón-hueco (Figura 5A).

- b) **Migración del par electrón-hueco:** Una vez generado el par electrón-hueco, éstos se podrán mover en la banda de conducción y de valencia respectivamente y migrarán en el sólido semiconductor, si un hueco y un electrón se encuentran ya sea dentro del material (Figura 5B) o en la superficie (Figura 5C), al ser cargas de signo contrario, se recombinarán disipando su energía en forma de calor. Sin embargo, si son capaces de llegar a la superficie del material y este se encuentra inmerso en una fase acuosa, podrán interactuar con moléculas como el H_2O y el O_2 .
- c) **Formación de Radicales ($\bullet\text{OH}$ y O_2^\bullet):** Cuando el hueco interactúa con la molécula de agua (H_2O) la oxida generando el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Figura 5D), mientras que, si el electrón interactúa con moléculas de O_2 adsorbido en la superficie del semiconductor se reduce formando el radical superóxido (O_2^\bullet) (Figura 5E). El radical hidroxilo es altamente reactivo con la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, mientras que el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo.

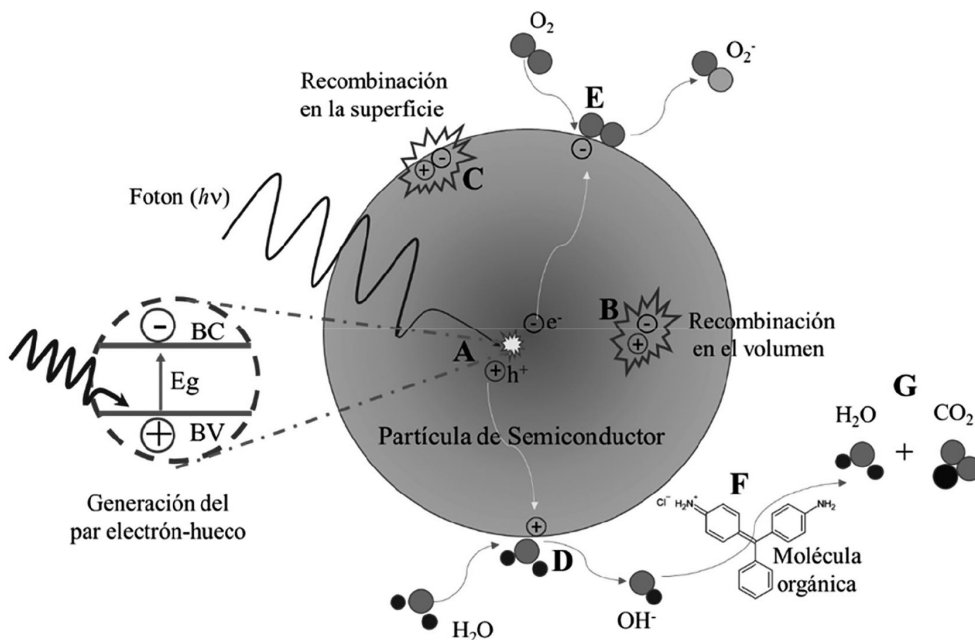


Figura 5. Diferentes procesos involucrados en la Fotocatalisis que llevan a la degradación de contaminantes orgánicos

- d) **Mineralización de contaminantes orgánicos:** El radical hidroxilo posee una naturaleza no selectiva y una alta reactividad por su gran potencial oxidante ($E^0 = +2.80$ V) sólo superado por el flúor ($E^0 = +3.30$ V), que reacciona con las moléculas orgánicas (Figura 5F) hasta convertirlas en CO_2 y H_2O , proceso conocido como mineralización completa (Figura 5G) (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez & Ohtani, 2017; Ameta, Solanki, Benjamin & Ameta, 2018; Escobar-Alarcón, Escobar-Alarcón, L., Pérez-Álvarez, J., Solís-Casados, Camps, E., Romero, S., & Jiménez-Becerril, 2013).

Considerando que la fotocatalisis degrada a las moléculas hasta mineralizarlas, es decir hasta convertirlas en CO_2 y H_2O los cuales son compuestos inocuos, es un proceso prometedor para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de moléculas de fármacos, colorantes, pesticidas entre otros. Sin embargo, entre los obstáculos que impiden la aplicación de esta técnica se pueden mencionar los siguientes:

- **Ancho de banda prohibida del semiconductor:** Lo ideal es que la activación del fotocatalizador se lleve a cabo con luz solar, en caso contrario se requerirían lámparas de luz UV que consumen energía eléctrica. Para lograr que la activación se lleve a cabo con luz solar, es necesario disminuir el ancho de banda de los semiconductores para que absorban fotones de la región visible del espectro electromagnético, lo que se puede lograr a través de su modificación con metales, no metales, acoplamiento de semiconductores, efectos plasmónicos entre otros.
- **Uso del semiconductor en el sistema de reacción:** En general, los fotocatalizadores se incorporan a los sistemas de reacción en forma de polvos, sin embargo, esto tiene diversos inconvenientes que afectan el rendimiento del catalizador, entre ellos se pueden mencionar: a) La dificultad de separación del material del efluente tratado, b) La aglomeración de las partículas que disminuye el área superficial del fotocatalizador, y c) La dispersión de la luz en todo el volumen de reacción. Es por esto que, con el fin de evitar estas dificultades, se ha optado por trabajar con películas delgadas, ya que, al contrario de los polvos, es muy fácil su extracción del medio acuoso tratado, se puede reusar de manera simple, el material inmovilizado imposibilita la aglomeración, se mantiene el área superficial expuesta y no se presenta el problema de la dispersión de la luz.

Ambos tópicos se explicarán en los siguientes apartados, en los cuales podremos observar como los nanomateriales, en particular las películas delgadas, han permitido la optimización de materiales para fotocatalisis.

4. Películas delgadas

Las películas delgadas son aquellos nanomateriales que se extienden a lo largo de dos direcciones (x e y) con dimensiones espaciales macroscópicas, pero su espesor (z) se encuentra en la escala nanométrica, se trata de una capa delgada de material soportada sobre un sustrato que tiene dimensiones mucho mayores al espesor de la capa como se ilustra en la Figura 6. En términos generales, pero sin ser específico, el espesor puede variar desde algunos nanómetros hasta algunas centenas de nanómetro, aunque en algunos casos puede ser de hasta algunas micras (Pérez-Alvarez, Solís-Casados, Romero & Escobar-Alarcón, 2014).

Las películas delgadas se utilizan para modificar las propiedades superficiales de un material, con el fin de mejorar la funcionalidad de un sistema, recientemente las aplicaciones nanotecnológicas han encontrado un nicho importante de desarrollo con las películas delgadas (Solís-Casados, Escobar-Alarcón, Arrieta-Castañeda & Haro-Poniatowski, 2016).

Los desarrollos tecnológicos que involucran películas delgadas se han incrementado exponencialmente en los últimos años gracias a la facilidad de modificar las propiedades microestructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas, entre otras, del material a partir del método de depósito de las películas. Es por ello que es importante establecer adecuadamente el método de síntesis para la aplicación específica.

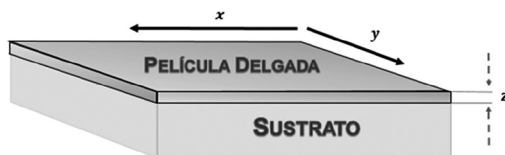


Figura 6. Se ilustra el concepto de película delgada

4.1. Métodos de Preparación de Películas Delgadas

Los métodos para preparar películas delgadas se clasifican en dos grupos; métodos químicos, que se caracterizan porque un precursor es depositado sobre el sustrato y mediante una reacción química el recubrimiento queda adherido químicamente a él; y por otro lado, están los métodos físicos en las que el material se libera de una fuente y se deposita sobre el sustrato por medio de procesos mecánicos, termodinámicos o electromecánicos (Pérez-Alvarez, Solís-Casados, Romero & Escobar-Alarcón, 2014). Todos los procesos tienen ventajas y desventajas, y como se mencionó anteriormente, la aplicación va a establecer cuál es el mejor método para emplear. A continuación, se describirán algunas técnicas utilizadas para la obtención de películas delgadas.

4.1.1. Métodos químicos

Los métodos químicos han sido ampliamente utilizados para depositar películas delgadas debido a algunas ventajas intrínsecas que ofrecen, como bajo costo, áreas de depósito grandes, depósitos uniformes, entre otras. Entre estas, podemos mencionar a la técnica de sol-gel, el depósito por baño químico, el depósito de capas atómicas y el depósito químico en fase vapor. A continuación, describiremos someramente la técnica de sol-gel para preparar películas delgadas. Esta técnica se basa en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y la condensación, las cuales se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y en algunos casos se utiliza un catalizador; La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, la cual puede ser catalizada utilizando un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, que son suspensiones que contienen partículas de tamaño inferior a 100 nm; estos soles serán la solución precursora para depositar las películas delgadas, lo que se puede hacer de dos maneras:

- a) Depósito por giro, en este caso la solución precursora se deposita sobre el sustrato que se desea recubrir, por ejemplo vidrio, el cual se coloca sobre un disco horizontal que al girar a alta velocidad, típicamente miles de revoluciones por minuto, produce la película delgada. El proceso consta de cuatro etapas: depósito del sol sobre el sustrato, giro, eliminación de exceso y evaporación. En la etapa de giro, el líquido fluye radialmente hacia afuera por la fuerza centrífuga, mientras que en la etapa de frenado el exceso de líquido sale

del sustrato en forma de gotas. El espesor de las películas se controla mediante la velocidad angular, la viscosidad del sol, el número de capas depositadas y la cantidad de sol, principalmente, la Figura 7 muestra esquemáticamente el proceso descrito. Como un paso adicional, la película depositada se somete a un tratamiento térmico para eliminar los restos de material orgánico y para favorecer y controlar la estructura cristalina del material depositado.

- b) Depósito por inmersión, como su nombre lo indica, consiste en introducir el sustrato en el sol, obtenido como la primera fase del proceso de sol-gel, posteriormente, se extrae de la solución precursora. Durante el proceso la capa límite se divide en dos: la capa interior se adhiere al sustrato, mientras que la capa exterior regresa al líquido como se ilustra en la Figura 8. Los parámetros principales que afectan el espesor de la película son la viscosidad de la solución, el tiempo de inmersión y el número de ciclos, de manera similar al caso de depósito por giro, una vez obtenida la película se somete a un tratamiento térmico para eliminar los restos de material orgánico y para favorecer y controlar la estructura cristalina del material depositado. Algunas ventajas de este método son su simplicidad experimental, buen control del espesor, baja incorporación de impurezas y, sobre todo, es una técnica amigable con el medio ambiente y no requiere equipos sofisticados.

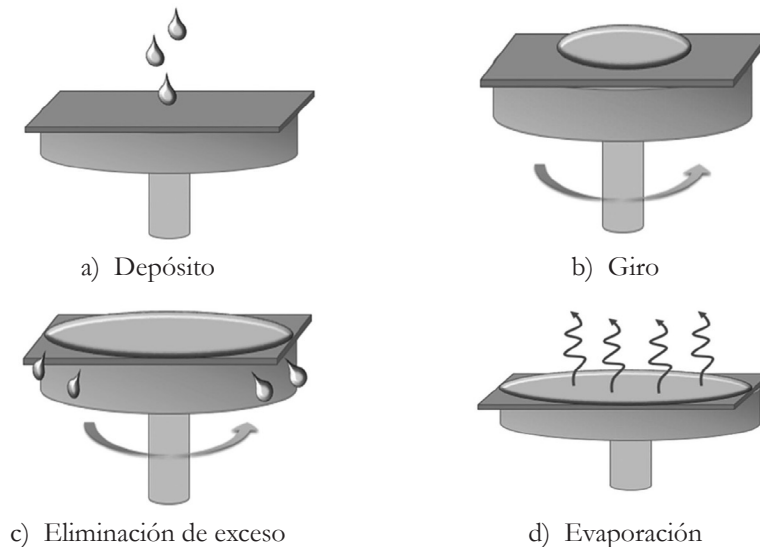


Figura 7. Diferentes etapas del proceso de depósito por giro para preparar películas delgadas

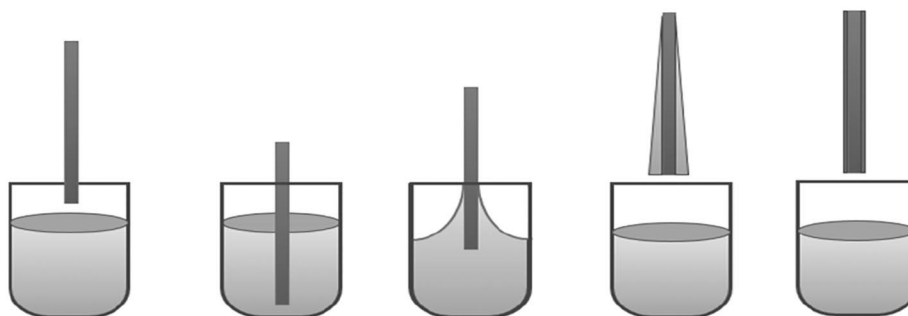


Figura 8. Etapas del proceso de depósito por inmersión

4.1.2. Métodos físicos

Estos métodos han sido ampliamente utilizados durante varias décadas para preparar películas delgadas, teniendo como ventaja importante que en algunos casos los precursores son atómicos, iónicos o moleculares, lo que tiene repercusiones importantes en el material depositado. Entre los métodos físicos, podemos mencionar a la ablación láser, la pulverización catódica o sputtering y la evaporación, que puede ser térmica iónica o electrónica. A continuación, se describirán brevemente la ablación láser y la pulverización catódica.

4.1.2.1. Ablación láser

La técnica de ablación con láser se ha empleado ampliamente en los últimos años, resultando muy útil para el depósito de óxidos en forma de película delgada, incluso con una composición compleja. Está basada en la remoción de una porción de material de la superficie de un sólido utilizando pulsos láser de alta potencia que se enfocan sobre la superficie del sólido alcanzando densidades de potencia del orden de MW e incluso mayores. Como resultado de la interacción de la radiación láser con la materia, inicialmente el material se funde, luego se evapora y forma un plasma que se expande en dirección perpendicular a la superficie del blanco, para posteriormente condensarse sobre un substrato formando una película delgada. Este proceso típicamente se lleva a cabo en alto vacío a presiones del orden de 10^{-5} Torr, aunque se puede trabajar en atmósferas inertes o reactivas a alta presión. Como blanco se puede usar prácticamente cualquier sólido, metales, semiconductores, aislantes y polímeros. Entre las ventajas de esta

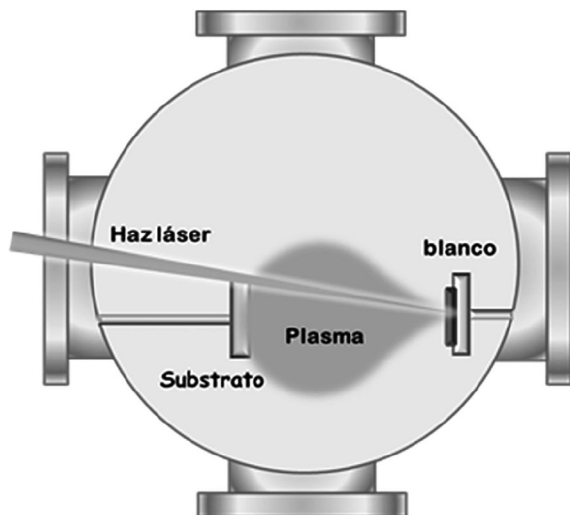


Figura 9. Arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser

técnica, cabe destacar la presencia de iones y otras especies excitadas con alta energía cinética, típicamente de decenas a cientos de eV, así como su alta densidad de plasma que da como resultado materiales con propiedades superiores en comparación con las películas depositadas utilizando otras técnicas. Además, su versatilidad para combinarse con otras técnicas de depósito, así como utilizar configuraciones combinando varios plasmas de ablación la hacen adecuada para la síntesis de nuevos nanocompuestos que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones potenciales. Las variables a considerar en el proceso de depósito de películas a partir de ablación láser son la fluencia (energía por unidad de área), la duración y repetición del pulso y la longitud de onda; respecto a la configuración del sistema se incluye la distancia blanco-sustrato, la temperatura del sustrato y la presión de la cámara, ya que variaciones de éstas generan diferencias de morfología, tamaño de grano, especies formadas, entre otros. La Figura 9 muestra un esquema del arreglo experimental para producir películas delgadas por ablación láser en que es evidente su simplicidad conceptual.

4.1.2.2. Pulverización Catódica (sputtering)

Otro método para preparar películas delgadas de varias composiciones es la técnica de pulverización catódica o sputtering. El proceso de pulverización consiste

en usar iones energéticos con carga positiva, típicamente de argón, para bombardear el blanco que se usa como fuente de material para formar la película delgada. De manera más específica, el material a depositar, el blanco, actúa como cátodo y los iones del plasma que se produce, por ejemplo, mediante un campo eléctrico erosionarán el material catódico a través de procesos colisionales de transferencia de energía. La Figura 10 muestra un plasma de titanio producido mediante sputtering erosionando un blanco de Ti de alta pureza con iones argón. Las partículas expulsadas después del bombardeo se depositan sobre un sustrato colocado frente al cátodo en la cámara de vacío. Sus principales ventajas son una alta tasa de depósito, buena uniformidad y control de las propiedades de las películas a través de una fácil variación de los parámetros de depósito como potencia de la descarga, presión de trabajo, distancia blanco-sustrato y tiempo de depósito. Esto permite fabricar películas con mejores propiedades en comparación con otros procesos de depósito físico en fase vapor. La pulverización catódica se considera una técnica muy poderosa que se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones, incluso a escala industrial.

Finalmente es importante mencionar que la preparación de películas delgadas utilizando sistemas de depósito basados en plasma representa una ruta innovado-

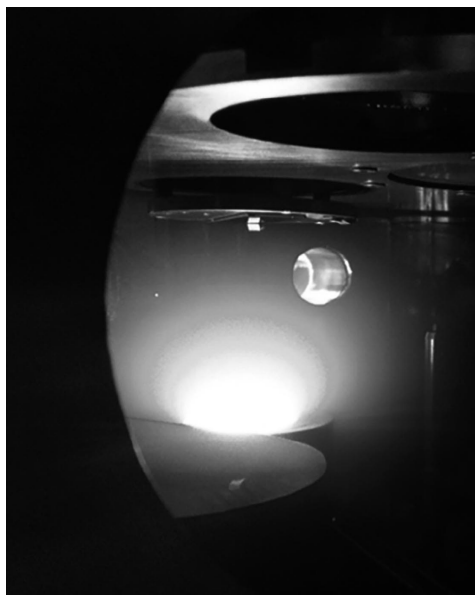


Figura 10. Plasma de titanio producido por pulverización catódica

ra para preparar materiales a escala nanométrica, nanomateriales, con aplicaciones potenciales en diferentes campos de investigación científica, como energías renovables, fotocatalisis y tratamiento de aguas por mencionar algunas.

5. Modificaciones al TiO_2 para mejorar su respuesta fotocatalítica

Como se mencionó anteriormente, entre los principales obstáculos para mejorar el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 están la energía con la que se activa el fotocatalizador y la tasa de recombinación del par electrón-hueco. Esto ha motivado la investigación sobre como modificar los semiconductores para obtener fotocatalizadores más eficientes. Para este propósito se ha propuesto principalmente el dopaje (con metales y no metales), el acoplamiento de semiconductores, el uso de efectos plasmónicos, entre otros.

5.1. Dopado con metales y no metales

El dopaje se define como la introducción de impurezas en un material para la modificación de propiedades específicas como las propiedades eléctricas y ópticas, la estructura y la morfología.

En fotocatalisis, el agregar impurezas a un semiconductor puro puede resultar en la reducción de la banda prohibida al introducir estados cerca de la banda de valencia o la de conducción. De forma general, el añadir dopantes metálicos dan lugar a nuevos niveles energéticos por debajo de la banda de conducción que promueve la fotoexcitación con luz de mayor longitud de onda. Por otro lado, los no metales crean niveles energéticos por encima de la banda de valencia, ya sea por hibridación de orbitales entre el no metal y el oxígeno del TiO_2 o por la sustitución de sitios de oxígeno por el no metal, los cuales disminuirán el ancho de banda del material.

También se ha reportado que incorporar nanopartículas metálicas en una matriz semiconductor hara que actúen como trampas de electrones, evitando la recombinación del par e^-/h^+ , lo que promoverá un aumento en la actividad fotocatalítica.

5.2. Acoplamiento de semiconductores

El acoplamiento de semiconductores es otro método para mejorar las propiedades del TiO_2 para aplicaciones en fotocatalisis, el cual consiste en acoplar generalmente dos semiconductores con anchos de bandas diferentes. Específicamente, se busca que los electrones de la banda de conducción del primer semiconductor con E_g pequeña que se activa con longitudes de onda largas, migren a la banda de conducción del segundo semiconductor con E_g mayor; es decir, la eficiencia mejora al darse una transferencia vectorial de electrones y huecos de un semiconductor a otro.

6. Ejemplos de fotocatalizadores usados en la degradación de moléculas orgánicas

En esta sección abarcaremos algunos ejemplos de nanomateriales basados en TiO_2 desarrollados por el grupo de investigación UAEM-ININ con aplicaciones potenciales en fotocatalisis para la degradación de moléculas orgánicas presentes en solución acuosa. Las formulaciones mencionadas en este apartado fueron evaluadas en la degradación fotocatalítica del colorante verde de malaquita y de fármacos como el naproxeno y el paracetamol.

6.1. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Molibdeno

En el grupo de investigación se ha dopado y modificado TiO_2 con metales de transición como Co, Fe, Zn, Ag, Ni y Pd, logrando la reducción de la energía de banda prohibida a valores tan bajos como 2.3 eV. Otros estudios se han llevado a cabo modificando TiO_2 con otros metales, lantánidos, no metales, metaloides como Bi, Eu, N, B respectivamente, logrando que algunos de estos tengan respuesta fotocatalítica con luz visible.

A manera de ejemplo, se muestra el caso de películas delgadas de TiO_2 modificadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de trióxido de molibdeno en solución, desde 86 hasta 1092 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Las nanopartículas de MoO_3 se obtuvieron mediante ablación láser en medio líquido, ablacionando polvo de MoO_3 suspendido en isopropanol. La mezcla de polvo y alcohol se irradió con el haz desenfocado de un láser de Nd: YAG que emite en la línea fundamental

(1064 nm). El tiempo de irradiación fue de 5 min y la energía por pulso láser fue de 80 mJ. Mediante este proceso se produce la fragmentación de las partículas de MoO_3 reduciéndolas de tamaño hasta escala nanométrica obteniéndose soluciones coloidales con un color azul. Estas soluciones fueron incorporadas en soles preparados por el método de sol-gel usando isopropóxido de titanio, ácido nítrico e isopropanol, que fueron usados como soluciones precursoras para depositar películas delgadas mediante la técnica de depósito por giro. Las películas obtenidas se trataron térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$, para obtener TiO_2 cristalino y eliminar los residuos orgánicos en las mismas. Las películas delgadas obtenidas después del tratamiento térmico se caracterizaron utilizando diferentes técnicas como la microscopía electrónica de barrido para observar la morfología superficial; espectroscopía Raman, para determinar la microestructura de los materiales depositados; espectroscopías Ultravioleta-Visible y fotoluminiscente para determinar sus propiedades ópticas; la evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo utilizándolas como fotocatalizador para la degradación del colorante verde de malaquita.

Como primer paso se caracterizaron las nanoestructuras en los coloides obtenidos; los resultados de espectroscopía Raman, mostraron las características vibracionales correspondientes al MoO_3 policristalino, por lo tanto, las nanoestructuras incorporadas al TiO_2 serán nanoestructuras de MoO_3 .

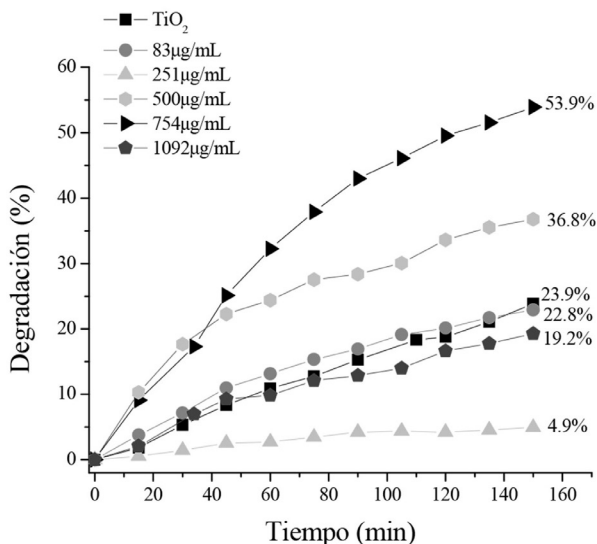


Figura 11. Porcentaje de Degradación de películas de TiO_2 modificadas con molibdeno

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las películas obtenidas tienen una morfología superficial homogénea la cual a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas de MoO_3 en la solución precursora, se observa la presencia de estructuras laminares que corresponden a las nanoestructuras de MoO_3 .

Los resultados de la espectroscopía Raman mostraron espectros con bandas en 143, 195, 396, 517, 640 cm^{-1} características de la fase cristalina anatasa del TiO_2 , no se detectaron señales debidas a las nanoestructuras de trióxido de molibdeno debido a la baja cantidad de estas en el depósito.

Los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia, indican que la incorporación de nanoestructuras de trióxido de molibdeno a las películas delgadas disminuye notablemente la intensidad de la señal fotoluminiscente al aumentar la concentración de tales nanoestructuras, lo cual se asocia a la disminución en la rapidez de recombinación de los pares electrón-hueco. La energía de banda prohibida, determinada a partir de los espectros de transmitancia medidos por UV-Vis, muestra una ligera disminución al incrementarse la concentración de nanoestructuras de trióxido de molibdeno.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas preparadas se estudió en la reacción de degradación del verde de Malaquita. Se trabajó con 25 mL de solución del colorante con una concentración de 10 $\mu\text{mol/L}$, utilizando películas de 1 cm^2 , las cuales se irradiaron con una fuente de luz UV (254 nm). El seguimiento a la reacción se llevó a cabo siguiendo la intensidad de la banda de absorción característica del colorante con máximo en 617 nm. Los resultados se muestran en la Figura 11. Se observa que la muestra con una concentración de nanopartículas correspondiente a 754 $\mu\text{g/mL}$ de nanoestructuras de trióxido de molibdeno alcanzo hasta el 53.9% de degradación después de 150 min de reacción. A pesar de que no se observa una correlación clara entre grado de degradación y carga de nanoestructuras de trióxido de molibdeno, es claro que esta última tiene un efecto en el grado de degradación el cual cambia hasta en 2 veces.

6.2. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Zn

Se han preparado películas delgadas de TiO_2 con diferentes contenidos de Zn utilizando una configuración de depósito híbrida en que se combinan un plasma

producido por ablación láser con un plasma generado por pulverización catódica asistida con magnetrón.

El material base, TiO_2 , se depositó usando un plasma producido ablacionando un blanco de TiO_2 de alta pureza utilizando el tercer armónico de un láser de Nd:YAG emitiendo en 355nm a una fluencia de 4.5 J/cm^2 . El Zn se incorporó en la titania usando un plasma producido por sputtering asistido por magnetrón a potencias de 20 W usando gas argón a presiones de trabajo de 3×10^{-3} Torr. Para variar el contenido de Zn en los depósitos, se varió el tiempo total de depósito de Zn desde 6 hasta 30 min, lo que resultó en contenidos de Zinc de 3.6 a 17.4 % at. Se estudió el efecto de la cantidad de Zn incorporado en el TiO_2 sobre la composición química, estructura cristalina, propiedades ópticas y respuesta fotocatalítica.

La caracterización estructural mediante espectroscopía Raman revela la formación de la fase rutilo de TiO_2 que, conforme el contenido de Zn aumenta, cambia a titanatos de Zn como ZnTi_3O_8 y ZnTiO_3 . La energía de banda prohibida de las películas aumentó de 3 a 3.5 eV al incrementarse el contenido de zinc. La emisión fotoluminiscente se corre al azul a medida que el contenido de Zn aumenta. Se observa un desplazamiento al azul en buen acuerdo con el aumento en el valor de la banda prohibida del material.

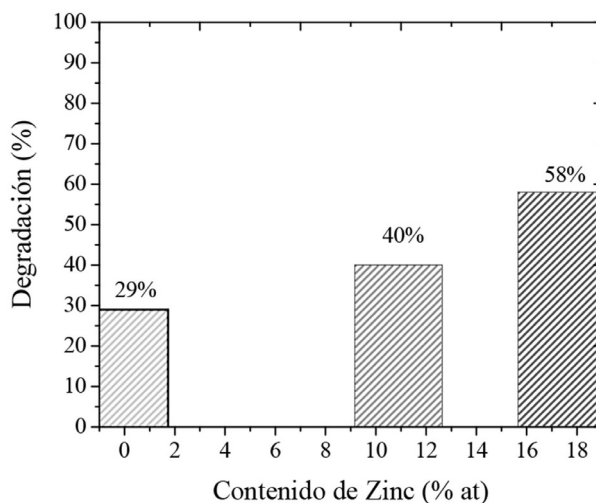


Figura 12. Porcentaje de degradación de Verde de Malaquita con fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Zn

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se eligieron las películas que mostraron una mayor y menor intensidad de fotoluminiscencia, ya que este es un indicador de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. En general se observó que las películas con 17.4 y 10.9 % at. de Zn alcanzaron una conversión del 58 y 40 % respectivamente, en comparación con la película de TiO_2 que logró sólo una conversión del 20 %, como se observa en la Figura 12. En general, la modificación del material con Zn generó una mayor respuesta fotocatalítica del orden del 100 % al incorporar Zn lo que resulta en disminuir la tasa de recombinación del par electrón-hueco.

6.3. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Co

El último ejemplo presenta el caso de dióxido de titanio modificado con cobalto utilizando dos plasmas de ablación láser en una configuración de haces cruzados con el fin de mejorar su rendimiento catalítico. Específicamente, se ha reportado que la incorporación de Co genera estados adicionales en el band gap, modificando la estructura electrónica del material, lo que lo podría hacer sensible a radiación de mayores longitudes de onda.

En este caso se depositaron películas delgadas con diferentes contenidos de cobalto sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente utilizando la técnica de ablación láser. Se produjeron dos plasmas cruzados mediante la ablación simultánea de blancos de TiO_2 y Co en vacío. Para variar el contenido de cobalto en las películas, la energía cinética promedio de los iones del plasma de cobalto se varió de 36 a 789 eV, manteniendo las mismas condiciones de plasma de TiO_2 .

Las películas fueron caracterizadas con diferentes técnicas: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Visible. Con XPS se determinó que el contenido de Co en las películas varía entre 1.2 y 5.1 % atómico. Por otro lado, el análisis de los espectros de las regiones de Ti y Co, indican la presencia de enlaces Ti-Co-O y Ti-O, correspondientes a CoTiO_3 y TiO_2 en fase rutilo, que indican que se tiene una mezcla de titania y titanato de cobalto.

La caracterización por espectroscopía Raman confirmó que las películas delgadas están conformadas por TiO_2 en fase cristalina rutilo y por titanato de cobalto, encontrándose que el contenido de éste último se incrementa con el incremento en la cantidad de Co. Respecto a las propiedades ópticas, se determinó el ancho de banda

de los materiales encontrándose una disminución del ancho de banda prohibida, de 2.9 hasta 2.0 eV, lo cual lo hace susceptible de ser excitado con luz de hasta 600 nm.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se investigó en la degradación de tres moléculas orgánicas distintas, el colorante verde de malaquita y los fármacos diclofenaco y naproxeno. Los experimentos se llevaron a cabo irradiando con luz de dos longitudes de onda, 254 y 404 nm. Se trabajó con 25 mL de solución y 1 cm² de fotocatalizador.

En los tres casos se dio seguimiento a la reacción a través de la disminución de las correspondientes bandas de absorción de cada molécula orgánica en 619, 275 and 331 nm, para verde de malaquita, diclofenaco y naproxeno respectivamente. En todos los casos se observó que la modificación con Co aumentaba el porcentaje de degradación, siendo el material con 2.8 % atómico de Co el de mejor resultado. Para el verde de malaquita, se logró degradación de hasta 96 % en comparación con 66 % del material sin dopar, con diclofenaco y naproxeno se alcanzaron degradaciones de alrededor del 50 %, 20 % más que el material sin modificar, como se observa en la Figura 13. En general, el resultado del dopaje con cobalto mostró que la modificación del material logró aumentar el porcentaje de degradación de las diferentes moléculas probadas en este estudio.

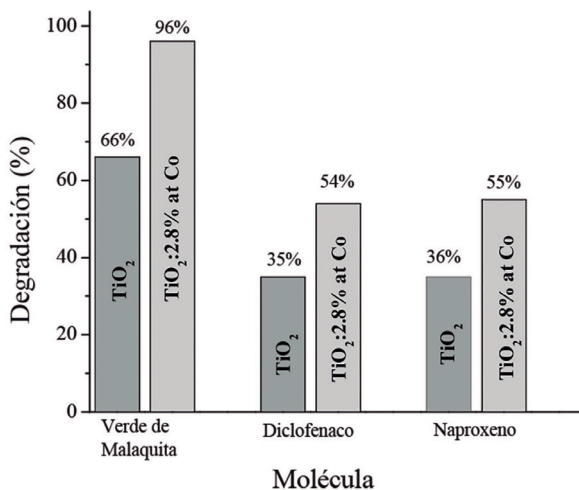


Figura 13. Porcentaje de degradación de verde de malaquita, diclofenaco y naproxeno con fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Co

Referencias

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta, S. C. *Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Ed. Academic Press.
- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (2001). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. En *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Ed. Blesa.
- Cela-Conde, C. J., & Ayala, F. (2018). Tools made us human. The role of technology in the biological and social evolution of the homo genus. *Sociol. y Tecnociencia*, 8, 1-25. <https://doi.org/10.24197/st.2.2018.1-25>
- Escobar-Alarcón, L., & Camps-Carbajal, E. (2010). Películas delgadas de alta dureza preparadas por plasmas producidos por láser. *Boletín la Soc. Mex. Física*, 24, 165-171.
- Escobar-Alarcón, L., Pérez-Álvarez, J., Solís-Casados, Camps, E., Romero, S., & Jiménez-Becerril, J. (2013). Preparation of Co:TiO₂ thin films by crossed-beam pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 110(4), 909-913. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7195-9>
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Ed. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 270, 110906. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
- Granada, D. A., Cruz, B., Medina, M. H., Riascos, H., Perez, F. A., Lopera, W. J. et al. C. (2009). Efecto de la fluencia del láser sobre películas delgadas La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ preparadas por deposición de láser pulsado. *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, S1(3), 999-1005.

- Halbleiter. Semiconductor Technology from A to Z: Fundamentals. [https://www.halbleiter.org/pdf/en/Semiconductor Technology/Semiconductor Technology from A to Z.pdf](https://www.halbleiter.org/pdf/en/Semiconductor%20Technology/Semiconductor%20Technology%20from%20A%20to%20Z.pdf)
- Jiang, H. Y., Liu, J., Cheng, K., Sun, W., & Lin, J. (2013). Enhanced visible light photocatalysis of Bi₂O₃ upon fluorination. *J. Phys. Chem. C*, 117, 20029-20036. <https://doi.org/10.1021/jp406834d>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 219, 189-207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Litter, M. I. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environ. Photochem. Part II*, 2, 325-366. <https://doi.org/10.1007/b138188>
- Martin, P. M. (2005). *Deposition technologies for films and coatings*. Noyes, Park Ridge, NJ.
- Mattox, D. M. (2009). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00008-3>
- National Nanotechnology Initiative (2001). *JNCI Journal of the National Cancer Institute*, 93, 1837-1837. <https://doi.org/10.1093/jnci/93.24.1837>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J. & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *An. en Química*, 12, 45-59.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 536-551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Pedaneekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Curr. Appl. Phys.*, 20, 931-952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>
- Pérez-Alvarez, J., Solís-Casados, D. A., Romero, S. & Escobar-Alarcón, L. (2014). Photocatalytic degradation of malachite green dye and pharmaceuticals using

- Co:TiO₂ thin films. *Adv. Mater. Res.*, 976, 212-216. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.976.212>
- Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition. Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition.* <https://doi.org/10.1201/9781482269680>
- Solís-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Arrieta-Castañeda, A., & Haro-Poniatowski, E. (2016). Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. *Mater. Chem. Phys.*, 172, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.002>
- University of Cambridge. (2021). Direct and Indirect Band Gap Semiconductors. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>
- Vajtai, R. (2013). *Springer handbook of nanomaterials. Springer Handbook of Nanomaterials.* <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>
- Velasco, L. F., & Ania, C. O. (2011). Materiales de Carbono en fotocatalisis. *Bol. Grup. Español Carbón*, 21, 2-6.

