Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenidos por Sol-Gel

A.M. FERNANDEZ¹, A.M. GUZMAN¹, E. VERA², J.E. RODRIGUEZ PAEZ¹

¹ Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos-CYTEMAC.
Universidad del Cauca (Colombia).

² Grupo de superficies, electroquímica y corrosión
UPTC / Tunja – Boyacá

El efecto de fotodegradación es ampliamente utilizado para la purificación del agua, acción que contribuye a la conservación y protección del medio ambiente; el óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores que pueden degradar contaminantes mediante procesos de oxidación, lo que lo hace apto para el tratamiento de aguas residuales. En este trabajo se conformaron recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por el método Sol-Gel, y se estudio la degradación que experimentaba una solución de azul de metileno al introducirle estos recubrimientos e iluminarlos con una radiación de $\lambda=365\text{nm}$ para activar su propiedad fotocatalítica. Los recubrimientos fueron caracterizados microestructuralmente utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS). Los resultados obtenidos de los ensayos de fotodegradación indican que los recubrimientos con una cantidad pequeña de silicio presentan un mayor efecto de fotodegradación indicando que el silicio puede generar puntos de anclaje que facilitan las reacciones de fotocatalisis. Por otro lado, la formación de centros activos, constituidos principalmente por carbono, también contribuyeron al desarrollo de estas reacciones.

Palabras clave: Recubrimientos; TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; Sol-Gel; fotocatalisis.

Photodegradation effect produced by TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coatings obtained by Sol-Gel.

Photodegradation effect is widely used for water purification this contributes to preservation and protection of environment. Titanium oxide, (TiO_2), is a compound that shows up this phenomenon. TiO_2 is a semiconductor which may degradate pollutants through of a oxidation process. It permit the treatment of the residual water. In this work we have conformed coatings of TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, utilized Sol-Gel method and investigated the degradation of the blue Methylene. For this, we introduced these coatings in the blue methylene solution which was illuminated with radiation of $\lambda=365\text{nm}$ to activate its photocatalist properties. The structures of the coatings were characterized using Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Keywords: Coatings; TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; Sol-Gel; photodegradation.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la conformación de recubrimientos funcionales es un tema de interés que atrae a profesionales de diferentes áreas, esto porque dichos recubrimientos presentan propiedades físicas que permiten una gran variedad de aplicaciones industriales; tal es el caso de los recubrimientos autolimpiantes cuya propiedad es una característica propia del sistema, debido a que contiene algún compuesto con propiedades fotocatalíticas. En el presente estudio se utilizó el dióxido de titanio (TiO_2) porque es un compuesto no tóxico, relativamente abundante y ampliamente estudiado que presenta el fenómeno de fotodegradación, efecto relacionado con la capacidad autolimpiante del sistema. El fenómeno fotoquímico básico es la absorción de la radiación por las partículas del foto catalizador. El dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción pues prácticamente no absorbe en el visible y sí en el ultravioleta, y en zonas próximas del espectro solar que poseen un contenido energético más elevado (1). Este óxido se puede modelar como un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una

banda de conducción (BC) con niveles energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas está relacionado con la radiación ultravioleta ya que del espectro solar es la que posee la suficiente energía como para excitar el catalizador, provocando la generación de pares electrón/hueco ($\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$): electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxido-reducción (redox) con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO_2 , agua e iones inorgánicos (2).

El par hueco/electrón activo puede: (a) reaccionar con el agua formando sobre la superficie del conductor radicales $\text{OH}^\cdot$, muy reactivos, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua y (b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos.

Por otro lado el fenómeno de fotosensibilización es utilizado en fotoquímica para generar moléculas en estado excitado o activado, es decir con exceso de energía, lo que hace que estas sean mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización

para producir oxígeno singlete (estado excitado del oxígeno molecular o 1O_2), mediante energía solar, permitiría el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas denominadas “limpias”, basadas en energías renovables aplicables a la desinfección de aguas. El proceso de fotosensibilización requiere de la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores, entre los que se destaca el azul de metileno (3).

Para estudiar el fenómeno de fotodegradación se conformaron películas de TiO_2 y TiO_2-SiO_2 , con diferentes concentraciones, sobre sustratos de vidrio. Los recubrimientos se conformaron por el método Sol-Gel, utilizando la técnica de inmersión-extracción “dip coating”. El sol se deposita sobre portaobjetos de vidrio y sobre un vidrio común de ventana, con un espesor de 3 mm, utilizando la técnica mencionada. Los recubrimientos obtenidos se trataron térmicamente para eliminar el solvente y favorecer su sinterización, luego se caracterizaron utilizando Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar el efecto de la relación [Ti/Si] y del tratamiento térmico sobre su microestructura. El fenómeno de fotodegradación se analizó introduciendo los recubrimientos obtenidos en una solución de azul de metileno, la cual se caracterizó periódicamente utilizando espectroscopia de UV-visible.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Conformación de los soles

Los soles estables de TiO_2 se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación del Tetrabutóxido de Titanio (TBT), $Ti(Obu)_4$, utilizando como acomplejante la Acetilacetona-AcacH para controlar la velocidad de hidrólisis del TBT; el disolvente empleado fue alcohol Etilico y agua destilada como solvente. Para conformar el sol, se mezcló inicialmente etanol y AcacH en continua agitación, durante 20 minutos, para garantizar homogeneidad del sistema; a la mezcla se le adicionó el TBT. Posteriormente, la solución obtenida se agitó durante 40 minutos, tiempo después del cual se adicionó el agua destilada y se reanuda la agitación por 120 minutos más; de esta forma se conformó el sol de titanio a utilizar en el estudio. En la tabla I se indican las cantidades, y la relación de concentraciones, de los reactivos utilizados para conformar soles estables de titanio.

TABLA I. CONCENTRACIONES MOLARES, PARA UNA SOLUCIÓN DE 50 ML, DE LOS DIFERENTES REACTIVOS UTILIZADOS PARA CONFORMAR LOS SOLES DE TI Y LAS RELACIONES RC=TI/ACACH ESTUDIADAS.

rc	TBT (M) (ml)	AcacH (M) (ml)	Agua (M) (ml)	Etanol (M) (ml)
0.5	0,013 10,98	0,025 6,45	0,019 0,84	12,005 31,72
1.0	0,013 10,98	0,013 3,23	0,019 0,84	10,896 34,95
2.0	0,013 10,98	0,006 1,61	0,019 0,84	12,559 36,56

A.M. Fernández et al.

Los soles estables de TiO_2-SiO_2 se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación tanto del TBT como del tetraetil ortosilicato, TEOS. El sol de Ti y el sol de Si, se conformaron por separado, utilizando para el sol de Ti el procedimiento mencionado anteriormente. Para obtener el sol de Si no se adiciona AcacH ya que el TEOS no se hidroliza tan rápido como el TBT. El agua y el etanol, empleados en toda la solución, se fraccionaron en partes iguales para los dos soles: mitad para obtener el sol de titanio y mitad para conformar el sol de sílice. Una vez conformados los sistemas por separado, se mezclaron manteniéndose en continua agitación durante 20 minutos más. En la tabla II se indican las proporciones, y cantidades, de los reactivos utilizados para conformar los soles de silicio- titanio.

TABLA II. CONCENTRACIONES MOLARES ESTUDIADAS PARA UNA SOLUCIÓN DE 50ML, DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS PARA CONFORMAR LOS SOLES DE TI-SI.

Ti/Si	TEOS (M) (ml)	TBT (M) (ml)	AcacH (M) (ml)	Agua (M) (ml)	Etanol (M) (ml)
70/30	0,004 2,31	0,009 8,29	0,009 2,43	0,020 0,91	0,013 3,05
90/10	0,001 0,93	0,012 10,00	0,012 2,92	0,020 0,88	0,012 35,26

A.M. Fernández et al.

2.2. Conformación y caracterización de los recubrimientos

Para garantizar una buena adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, se realizó una adecuada limpieza a sustratos de vidrio de 1 y 3 mm de espesor, utilizando para ello un baño de ultrasonido con agua destilada. Después se secaron empleando papel óptico y etanol.

Los soles estables conformados de TiO_2 y TiO_2-SiO_2 , se depositaron sobre los sustratos empleando el método de inmersión-extracción (dip coating). Cada sustrato se suspendió del eje del ascensor y se sumergió en el sol a una velocidad constante, se mantuvo inmerso durante 30 segundos y luego se extrajo a la misma velocidad con que fue introducido en la solución. Las velocidades a las que se realizó el proceso de inmersión-extracción del sustrato en los soles de interés fueron: $V_0=0,454$, $V_1=0,649$, $V_2=2,28$ (mm/seg).

Para los recubrimientos con dos (2) capas se procedió de manera similar, salvo que entre la primera y segunda inmersión se seco el recubrimiento a 80°C durante 1 hora.

Previamente se realizó un cuidadoso estudio de la evolución de la viscosidad de los soles, manteniendo los soles en un recinto con humedad controlada, a presión y temperatura ambiente, y midiendo periódicamente la viscosidad de los mismos utilizando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde para determinar los valores mas adecuados de este parámetro con el fin de obtener recubrimientos homogéneos y uniformes; los valores de viscosidad considerados fueron de 2,1 y 2.2 cP. Estos valores de viscosidad se encuentran en la zona intermedia de la curva viscosidad en función del tiempo. Los recubrimientos obtenidos, que se indican en la tabla III, se caracterizaron utilizando microscopia óptica, para analizar su homogeneidad y determinar sus posibles defectos, microscopia de fuerza atómica (MFA) para conocer su rugosidad, porosidad y tamaño de grano, y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición química y los posibles enlaces presentes en la superficie de la película.

La prueba de fotocatalisis se realizó siguiendo el proceso de la fotodegradación de una solución de azul de metileno 0.0035M. Este ensayo consistió en sumergir, en la solución de azul de metileno, el sustrato con su respectivo recubrimiento a analizar y se irradió el sistema con radiación de longitud de onda de 365 nm, 150 mW/cm². Al cabo de 5 minutos, se retiró el recubrimiento y se llenó una celda de cuarzo con esta solución; luego se colocó la celda de cuarzo que contenía la solución en el espectrofotómetro UV-visible marca Spectronic Genesys 5 y se obtuvo el espectro de absorción del sistema. Una vez tomado el espectro, se vació la solución nuevamente dentro de un recipiente de vidrio y se volvió a sumergir el recubrimiento en ella; el proceso se repitió cada 5 minutos. Se graficaron la variación de la banda de absorción entre 600 y 700nm, con el tiempo, y la adsorbancia normalizada, que se obtiene de la intensidad de estas bandas, también en función del tiempo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopía de fuerza atómica

En la figura 1 se muestran las imágenes obtenidas con MFA de la superficie de los recubrimientos conformados por Sol-Gel y tratados térmicamente, a diferentes temperaturas, para caracterizarlos. En la tabla IV se resumen las principales características microestructurales de las películas obtenidas en este trabajo.

Durante la sinterización de los recubrimientos se favorecen diferentes procesos difusionales que conducen al crecimiento del grano y a un cambio en la porosidad de la película, principalmente, condiciones que afectan la densificación de la capa de material depositada sobre el sustrato. En el sistema Ti/Acac=1/1, RTA11C1g-80 y RTA11C1g-500 (tabla IV), al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a que se

TABLA III. REFERENCIA Y ALGUNOS DATOS DE INTERÉS DE LOS RECUBRIMIENTOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO.

Referencia del recubrimiento	Relación Molar [Ti/Si] o [Ti/ Acac]	Numero de capas (tipo de sustrato)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)
RTA11C1g-80	[Ti/ Acac]: [1/ 1]	1 (grueso)	80
RTA11C1g-500	[Ti/ Acac]: [1/ 1]	1 (grueso)	500
RTA11C1d-450	[Ti/ Acac]: [1/ 1]	1 (delgado)	450
RTS91C1d-80	[Ti/Si]: [90/ 10]	1 (delgado)	80
RTS91C1d-400	[Ti/Si]: [90/ 10]	1 (delgado)	400
RTS91C1d-450	[Ti/Si]: [90/ 10]	1 (delgado)	450
RTS91C2g-80	[Ti/Si]: [90/ 10]	2 (grueso)	80
RTS91C2g-500	[Ti/Si]: [90/ 10]	2 (grueso)	500
RTS73C1d-350	[Ti/Si]: [70/ 30]	1 (delgado)	400
RTS73C1d-450	[Ti/Si]: [70/ 30]	1 (delgado)	450

A.M. Fernández et al.

Fig. 1- Imágenes obtenidas con MFA de la superficie de las muestras (a) RTA11C1g-80, (b) RTA11C1g-500, (c) RTS91C1d-80, (d) RTS91C1d-400, (e) RTS91C2g-80 y (f) RTS91C2g-500.

sometió el recubrimiento, se incremento el tamaño de grano, efecto que estuvo acompañado por una disminución en la porosidad; este resultado puso en evidencia el desarrollo de un proceso de densificación de la película.

Para el caso del sistema [Ti/Si]=[90/10] con una capa y sobre portaobjetos, RTS91C1d-80 y RTS91C1d-400 (tabla IV), el tamaño de grano no varió de manera apreciable, mientras

TABLA IV. INFORMACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS ESTUDIADAS. DATOS OBTENIDOS DE LOS RESULTADOS DE MFA.

	Tamaño Grano (nm)	Porosidad	Rugosidad promedio (nm)
Sustrato "d" (1 mm)	-	-	0,15
Sustrato "g" (3 mm)	-	-	0,108
RTA11C1g-80 *	70,8	16,47	0,0686
RTA11C1g-500 *	112	7,74	0,154
RTS91C1d-80 **	40,6	9,53	0,209
RTS91C1d-400 **	34,7	5,35	0,181
RTS91C2g-80 ***	46	12	0,346
RTS91C2g-500 ***	89,9	12	0,501

* Muestras del sistemas [Ti/ Acac = 1/ 1], una capa depositada sobre sustratos de 3 mm, y que fueron tratados a 80 y 500°C..

** Muestras del sistema [Ti:Si = 90/ 10], una capa depositada sobre sustratos de 1 mm, y que fueron tratadas a 80 y 400°C.

*** Muestras del sistema [Ti/Si = 90/ 10], dos capas depositadas sobre sustratos de 3 mm, y que fueron tratadas a 80 y 500°C.

A.M. Fernández et al.

que la porosidad sí disminuyo, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. En este caso, el transporte de masa favoreció más la eliminación de la porosidad que el crecimiento de los granos en la película, resultado que indica que se inhibió el crecimiento de los granos. Esto pudo ser ocasionado por la ubicación de especies químicas en los bordes de grano lo que disminuyó la movilidad de los bordes y por lo tanto el crecimiento del grano.

En el sistema $[\text{Ti}/\text{Si}] = [90/10]$ con dos capas y sobre vidrio ventana, RTS91C2g-80 y RTS91C2g-500 (tabla IV), el efecto del tratamiento térmico se ve reflejado en un aumento en el tamaño de grano sin modificación de la porosidad. Esto pone en evidencia que durante la sinterización prevaleció el efecto de "coarsening", no hay acercamiento entre los centros de los granos aunque si flujo de masa, o sea que la densificación de la película debe ser baja. Mientras en los dos sistemas anteriores, $\text{Ti}/\text{Acac} = 1/1$ y $[\text{Ti}/\text{Si}] = [90/10]$ una capa, sobre portaobjeto, debieron de predominar los fenómenos difusionales volumétrico y de borde de grano, en este último el más importante sería el de difusión superficial, como mecanismo de transporte de masa.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que para el proceso de sinterización de la película, y concretamente de su densificación, es importante considerar las características de la interfase película-sustrato, o película-película, para el caso de dos capas. En los sistemas de titanio, RTA11C1g-80 y RTA11C1g-500, el tratamiento térmico favoreció la densificación y la rugosidad de la película obtenida se aproximó a la del sustrato, ver tabla IV. En el caso de la deposición de una segunda capa, sistema titanio-silicio RTS91C2g-80 y RTS91C2g-500, no favorece el proceso de densificación a pesar de que hay un evidente aumento en el tamaño de grano. Por lo mencionado es necesario estudiar con mayor detalle los fenómenos de mojabilidad, ángulo de contacto y tensión superficial, en la interfase, para tener más información que se pueda utilizar para conformar recubrimientos mono y/o multicapas uniformes y homogéneos, con porosidad controlada.

Indudablemente, el tratamiento térmico a que se someten los recubrimientos deben promover procesos difusionales de transporte de masa que pueden favorecer el crecimiento de grano, reducción de la porosidad y por lo tanto la densificación de las películas, procesos que se deben controlar para garantizar recubrimientos con las características requeridas para su funcionalidad.

3.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

En este estudio se analizó la influencia de la presencia y concentración de silicio, a diferentes temperaturas, sobre la conformación y naturaleza de los enlaces presentes en el recubrimiento nanométrico, así como de los diferentes tipos de enlaces químicos que se pueden establecer entre Ti y el Si con los átomos vecinos.

Sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[90/10]$

En la figura 2 se ilustra una porción del espectro XPS, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti 2p_{1/2}, correspondiente a las muestras del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[90/10]$ con portaobjeto como sustrato, RTS91C1d-80 y RTS91C1d-400. En él se evidencia la presencia de un pico a 459.1 eV que se puede asociar a un enlace del tipo Ti-O-

Si (4), tanto para la muestra con tratamiento térmico como para la que no lo tiene; esto indica la presencia de especies copolimerizadas. Según la literatura (5, 6, 7), el desplazamiento del pico ubicado inicialmente a 458 eV, que se puede asociar al TiO_2 puro en fase anatasa, hacia energías ~ 460 eV (459.1 eV para este trabajo) indicaría una coordinación tetraédrica del titanio. Por otro lado, la presencia de los picos a 463.8 y 465.3 eV (figura 2(a)), relacionados con enlaces Ti-O, indicarían una estructura desordenada de la red de titanio con el catión en un ambiente coordinativo octaédrico, que al ser sometida a un tratamiento térmico, figura 2(b), presenta un nuevo pico a 464 eV relacionado, posiblemente con una estructura más ordenada permaneciendo el Ti en una coordinación similar (octaédrica).

Otra característica particular que presentan los espectros de la figura 2 es la presencia de enlaces Ti-C (461.5 eV), que se ven favorecidos con el tratamiento térmico. Por lo tanto, el tratamiento térmico facilitaría el rompimiento y la formación de nuevos enlaces así como los fenómenos difusionales que permiten el desplazamiento de los átomos para conformar estructuras más organizadas.

Fig. 2- Picos correspondientes al Ti2p de muestras del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[90/10]$ con porta-objetos como sustrato y tratadas a: (a) 80°C (RTS91C1d-80) y (b) 400°C (RTS91C1d-400).

Considerando los picos correspondientes al $\text{Ti}2p$, se puede concluir que en el recubrimiento pueden existir, a nivel superficial, enlaces Ti-OH , Si-O-Ti y Ti-O , en la muestra secada a 80°C , y Ti-C , Si-O-Ti y Ti-O en la película tratada a 400°C .

Analizando la presencia de silicio en la muestra sin tratamiento térmico, no se evidenció la existencia de este catión a nivel superficial. Esto se puede justificar si se considera la afinidad que tiene este catión con el sustrato (vidrio con matriz de silicio) lo que favorecería la cercanía del Si al vidrio. Para la muestra RTS91C1d-400 sí aparecen enlaces relacionados con el silicio, $\text{Si}2p$. En la figura 3, el pico a 99.7 eV se puede relacionar con la presencia de un silicio en "estado natural", enlace Si-Si (8). También el silicio estaría unido al titanio, mediante un oxígeno (Si-O-Ti), como lo indica la presencia del pico a 101.4 eV (9). El tratamiento térmico facilitaría que el silicio alojado, inicialmente, en el seno del sistema se desplace hacia la superficie a través de un proceso difusional.

Con base en el resultado obtenido, analizando el pico del $\text{Si}2p$, se reitera la presencia del enlace Si-O-Ti y la existencia de un enlace Si-Si ; en la muestra secada a 80°C este pico no está presente en su espectro de XPS indicando que no hay Si en la superficie.

Fig. 3- Picos correspondientes al $\text{Si}2p$ de la muestra del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[90/10]$ con porta-objetos como sustrato, tratados térmicamente a 400°C (RTS91C1d-400).

Sistema $[\text{Ti}/\text{Si}] = [70/30]$

Al considerar específicamente el pico del $\text{Ti}2p$ para determinar el efecto del tratamiento térmico, figura 4(a), se observa que la muestra tratada a 350°C está conformada, principalmente, por enlaces Ti-O tal que el ambiente coordinativo del titanio varía. Así, los picos a 456.2 y 457.6 eV indican un ambiente coordinativo octaédrico para el titanio (6) mientras que los ubicados a 462.3 , 463.8 y 465.4 eV ponen en evidencia un ambiente coordinativo tetraédrico (6). Además, el espectro indica que el titanio presenta dos estados de oxidación, ya que el pico a 456.2 eV se puede asociar a un compuesto del tipo $\text{Ti}^{4+}\text{Ti}^{2+}\text{O}_3$. Esta condición se puede justificar si se considera que, al tratar térmicamente el recubrimiento, se genera un ambiente reductor local, al salir el CO del sistema, lo que ocasionaría que el titanio cambie su estado de oxidación de $+4$ a $+2$. Estos enlaces Ti-O desaparecen al incrementar la

temperatura a 450°C , figura 4(b), favoreciéndose la formación de enlaces Ti-C en la superficie de la muestra. De igual manera, el pico a 465.4 eV , que se atribuye a enlaces Ti-O-Si (ver figura 4(a)), no se observa en el espectro de las muestras tratadas a altas temperaturas.

El pico correspondiente al $\text{Si}2p$, figura 5, da información complementaria importante sobre el comportamiento del sistema. Para la muestra tratada a 350°C , figura 5(a), los picos a 102 y 107 eV se pueden asociar a los enlaces Si-O e indican, además, que la estructura de esta red de sílice es amorfa (10). En cambio, al calentar la muestra a 450°C , figura 5(b), se observa una estructura más ordenada de la red de sílice al considerar los picos a $103,1$ y $103,7\text{ eV}$ que se pueden asociar, según la literatura (9, 11), a estructuras tipo cristobalita y cuarzo, respectivamente. Estos resultados indicarían que el oxígeno existente en la muestra RTS73C1d-350 , y unido al titanio, se enlazaría al silicio para conformar una estructura más organizada al tratar la muestra a mayor temperatura; a 350°C la red de sílice estaría desordenada y al elevar la temperatura se favorecerían los mecanismos de difusión del oxígeno y el silicio, permitiendo el ordenamiento de la misma, conformándose una estructura cristalina local.

Fig. 4- Picos correspondientes al titanio ($\text{Ti}2p$) de las muestras del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[70/30]$ con porta-objetos como sustrato y tratados térmicamente a: (a) 350°C (RTS73C1d-350) y (b) 450°C (RTS73C1d-450).

Fig. 5- Picos correspondientes al Si 2p de las muestras del sistema [Ti/Si]=[70/30] con porta-objetos como sustrato y tratadas térmicamente a: (a) 350°C (RTS73C1d-350) y (b) 450°C (RTS73C1d-450).

Fig. 6- Resultado de fotodegradación del azul de metileno utilizando un recubrimiento del sistema [Ti/Si]=[90/10] con porta-objetos como sustrato y tratado térmicamente a 400°C (RTS91C1d-400).

3.3 Fenómeno de fotodegradación

El efecto de fotodegradación de la solución de azul de metileno se analizó estudiando la evolución con el tiempo del espectro de absorbancia de la misma en el rango de 200 y 1000 nm de longitud de onda. Con los datos obtenidos se graficó

Fig. 7- Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos de los sistemas; (a) [Ti/ Acac]: [1/1], (b) [Ti/Si]=[90/10] y (c) [Ti/Si]=[70/30], conformados sobre un sustrato de vidrio de 1 mm.

el máximo de absorbancia del azul de metileno, ubicado en 665nm, en función del tiempo de exposición; la evolución de esta banda permitió determinar el comportamiento de cada uno de los recubrimientos estudiados para favorecer las reacciones de fotodegradación. En la figura 6 se muestra la evolución del máximo de absorbancia de la solución de azul de metileno al utilizar una película del sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[\text{90}/\text{10}]$ sobre portaobjetos y tratarla térmicamente a 400°C (RTS91C1d-400); se observa como la intensidad de las bandas disminuye al aumentar el tiempo de exposición, evidenciándose la degradación de la solución.

En la figura 7(a) se ilustra la fotodegradación del azul de metileno al utilizar como fotocatalizadores recubrimientos del sistema $[\text{Ti}/\text{Acac}]: [\text{1}/\text{1}]$, conformados sobre sustratos de vidrio de 1 mm. Para ello se grafico la variación de la absorción, normalizada, que presentó la solución de azul de metileno a 365 nm, en función del tiempo, considerando el efecto de los recubrimientos de interés (fotocatalizadores); se tomó como referente, para el análisis, la fotodegradación propia del azul de metileno sin fotocatalizador.

De igual forma se graficó la variación de la absorción, normalizada, en función del tiempo para los recubrimientos de titanio-silice de los sistemas $[\text{Ti}/\text{Si}]=[\text{90}/\text{10}]$ (figura 7(b)) y $[\text{Ti}/\text{Si}]=[\text{70}/\text{30}]$ (figura 7(c)). Analizando los resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos, utilizados como fotocatalizadores, se observó que el efecto de fotodegradación es menor cuando se utilizaron los recubrimientos con mayor concentración de sílice ($[\text{Ti}/\text{Si}]: [\text{70}/\text{30}]$). Por otro lado, la presencia de silicio en el sistema favoreció el proceso de fotodegradación tal como lo indican los resultados de la figura 8, donde se comparan los comportamientos de las películas representativas de cada uno de los sistemas estudiados tratados a 450°C . Por otro lado, el tratamiento térmico a que fueron sometidas las películas, salvo la que no contenía silicio, favoreció su acción fotocatalítica dependiendo de su composición, mayor para la tratada a 400°C para el sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[\text{90}/\text{10}]$ y la de 450°C para el sistema $[\text{Ti}/\text{Si}]=[\text{70}/\text{30}]$, esto debido, posiblemente, a la acción del carbono presente en los enlaces Ti-C que se forman en la superficie del recubrimiento.

Fig. 8- Fotodegradación de la solución de azul de metileno utilizando como fotocatalizadores recubrimientos con diferente composición, tratados a 450°C , conformados sobre un sustrato de vidrio de 1mm.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Es evidente el efecto de la microestructura del recubrimiento sobre la funcionalidad del mismo. Con relación a la microestructura, el tratamiento térmico favorece la presencia de estructuras mas ordenadas, tipo cuarzo o cristobalita, para aquellos que tienen una mayor concentración de silicio; además con el tratamiento se favorece la formación de enlaces tipo Ti-C. Por otro lado, los recubrimientos que contienen menor cantidad de silicio presentan un proceso de copolimerización, el cual se evidencia por la presencia de los enlaces Ti-O-Si en la película.

- La presencia de silicio favorece la acción fotodegradante del fotocatalizador, recubrimiento. El silicio, en una proporción adecuada, actúa como dopante lo que permitiría disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco que se generan en el TiO_2 y por lo tanto favorecería la formación del oxígeno singlete, $^1\text{O}_2$ en el sistema. Por otro lado, se formarían centros activos, constituidos principalmente por carbono (7), que contribuirían al desarrollo de las reacciones de fotocatalisis; estos efectos son importantes cuando se considera la funcionalidad autolimpiante del sistema ya que al incrementar la concentración del oxígeno singlete se favorece la oxidación de las especies que se quieren eliminar del medio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Proyecto COLCIENCIAS código 1109-06-17621. Agradecimientos especiales a la unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca y al laboratorio de Física del Plasma-Universidad Nacional - (Sede Manizales) por el análisis de MFA y de XPS, así como a la VRI- Unicauca por la administración de los recursos del proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. I. Antó, Capes primes fotodegradatives de TiO_2 anatasa sensibles a la llum visible aplicacions mediambientals., Tesis doctoral de programa de ciencia de materiales Universidad Autónoma de Barcelona. (2004).
2. J. M. Herrmann, Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, Capítulo 10 in Solar Safe Water. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia. pag.156 (2005).
3. D. García Fresnadillo, Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones, Capítulo 14 in Solar Safe Water. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia. (2005).
4. J. E Gonçalves, S. C Castro, A.Y Ramos, M. C.M. Alves, Y. Gushikem, X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol-gel method, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 114-116, 307-311 (2001).
5. D.C.M.Dutoit, U. Gobel, M. Schneider, A. Baiker. Titania-Silica Mixed Oxides V. Effect of Sol-Gel and Drying Conditions on Surface Properties. Journal of Catalysis, 164, 433-439 (1996).
6. E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method. Microporous and Mesoporous Materials, 67, 95-203 (2004).
7. Q. Wenxiu, Z. Sun, Y. L. Lam, Y. C. Chan and C. H. Kam. Effects of titanium content on properties of sol-gel silica-titania films via organically modified silane precursors. J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 471-476 (2001).
8. C. Kunz, E. E. Koch. Topics in applied physics, vol. 27, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York. (1979).
9. C.D.Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis. W. M. Riggs. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (end of book), (1997).

10. S. Meskinis, M. Andrukevicius, S. Tamulevicius, V. Kopunskas, K. Salpikas, J. Jankuskas, B. Ciziute, XPS Study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces. *Vacuum*, 80, 1007-1011 (2006).
11. C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. A. Six, H. F. Hillery, J. A. Taylor, T. G. Kinisky, W. T. Jansen. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21, 4, 933-944, (1982).

Recibido: 08.11.07

Aceptado: 20.05.08