



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE TiO_2 Y $TiO_2-Al_2O_3$ PARA
APLICACIONES DE AUTOLIMPIEZA”***

Tesis

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

Presenta:

I.Q. Edgar Barajas Ledesma.

Asesor: Dra. Ma. Eugenia Contreras García.

Co-asesor: Dra. María Ilya Espitia Cabrera.

Morelia, Mich., Febrero de 2010.



DEDICATORIA

A Dios por haberme otorgado el don tan maravilloso de la vida, y por darme a la familia que tengo.

A mi madre, **Rosa María Ledesma Mora**, porque no he conocido hasta hoy a una mejor persona que ella; porque siempre me ha brindado todo su amor y apoyo, por ser padre y madre al mismo tiempo. Porque con sus consejos y ayuda, he sabido salir adelante.

Siempre me expresa lo orgullosa que se siente de mí, y yo sólo puedo decir que todo lo que he logrado hasta ahora ha sido gracias a ella. No hay palabras para expresar todo el amor que siento hacia mi madre. ¡Gracias por estar en mi vida!

A mis hermanos: **Rodrigo y Gabriela**, por su apoyo cuando los he necesitado, por hacerme saber que cuento con ellos siempre y en todo momento. Por ser mis mejores amigos. Por hacerme ver cuando algo no lo estoy haciendo con mi máximo esfuerzo,

Hemos compartido todo en nuestras vidas: alegrías, tristezas, éxitos... esta tesis, que es un logro más obtenido, también es para ellos.

A mi sobrina, **Vania Isabel**, porque desde hace un año y medio, todos esperábamos con mucha alegría el día de su nacimiento. Hoy me ha brindado mucho más de lo que ella ni siquiera se puede imaginar, por ser una luz para todos nosotros, por hacerme reír siempre, y por sentir el cariño puro e inocente que sólo un niño de su edad puede transmitir.

Este logro, es sólo el comienzo de muchos más, y que siempre les dedicaré a Dios y a mi familia.



AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la **Dra. María Eugenia Contreras García**, por su apoyo brindado durante mis estudios de maestría, por los conocimientos que siempre se preocupó por transmitirme, así como por los consejos y recomendaciones que siempre me hizo para llevar a cabo un proyecto de investigación de la mejor forma posible. No pude haber elegido a un asesor mejor a mi llegada al IIM. Por ello, le estoy profundamente agradecido.

A mi co-asesora, la **Dra. Ilya Espitia Cabrera** (Facultad de Ingeniería Química, UMSNH), por sus sabias recomendaciones y apoyo que siempre se preocupó en brindarme durante toda la maestría, y porque junto con la Dra. Contreras, siempre estuvo al tanto del proyecto asignado. Siempre me hizo saber que podía confiar en ella para cualquier duda, o problema que se me presentara. Muchas gracias por su confianza y apoyo.

A mis profesores de maestría: Dr. Víctor Hugo López, Dr. Rubén Torres, Dra. Sandra Bribiesca, Dra. Athenea Aguilar, Dra. María Eugenia Contreras, Dr. Juan Zárate Medina, Dr. Gerardo Rosas, por todos los conocimientos que lograron transmitirme y que siempre me serán de mucha utilidad.

A los técnicos del instituto: Ing. Francisco Solorio (MEB), Dr. Ariosto Medina (MET), Sra. Vicky (DRX), M. en C. Remedios (IR), porque con su apoyo técnico logré obtener las imágenes que se incluyeron en la presente tesis.


Al Dr. Mauricio Ortiz (Facultad de Físico Matemáticas- UMSNH), por su apoyo técnico en la obtención de espectros de absorbancia y transmitancia, que fueron básicos para poder determinar los valores de las brechas de energía prohibida de la titanía en los tres sistemas analizados.

Al Dr. Alejandro Bravo Patiño (CMEB-UMSNH), por su interés en colaborar en este proyecto y por permitirme realizar todos los experimentos necesarios durante todo el tercer semestre. Sus enseñanzas en biología fueron cruciales para poder realizar las pruebas de actividad fotocatalítica de las películas analizadas.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán (CINVESTAV-Querétaro), porque desde un inicio, estuvo en la mejor disposición para colaborar en este proyecto. Por su valiosa ayuda en enseñarme a utilizar el equipo de sputtering, así como el microscopio de fuerza atómica. Con su apoyo fue posible preparar los sustratos recubiertos con titanio, empleados en la deposición electroforética, así como las imágenes de MFA incluidas en la presente tesis.

Al Dr. Javad Mostaghimi (MIE- University of Toronto), por otorgarme una beca para cubrir los gastos de caracterización de muestras, y que de esta forma, fue posible que realizara mi estancia de investigación en su departamento, durante el cuarto semestre.





A los técnicos de la Universidad de Toronto: Dr. Sal Boccia (MEB), Dr. Rana Sodhi (XPS), Dr. Neil Coombs (MET) y Dr. Srebi Petrov(DRX), porque con su gran apoyo técnico, se lograron obtener imágenes y resultados que se incluyen en esta tesis.

A la maestra Lorena García, alumna de doctorado de la Dra. María Eugenia, porque al inicio de mi maestría me orientó y apoyó sobre el tema.

Al M. en C. Héctor Orozco, por facilitarme material y equipo del laboratorio de cerámicos, del IIM.

Al Dr. José Lemus Ruiz, director de este instituto, por aceptarme para poder estudiar la maestría aquí, y porque siempre me hizo saber que como alumno podía contar con su apoyo como profesor.

A los revisores de mi tesis: Dra. María Eugenia Contreras, Dra. Ilya Espitia, Dra. Sandra Bribiesca, Dra. Athenea Aguilar, Dr. Juan Zárate y Dr. Rubén Torres, por su tiempo y porque con todas las recomendaciones y correcciones realizadas, pude mejorar mi tesis.

Finalmente, quiero agradecer a CONACYT, por la beca otorgada durante la maestría y que de esta forma me permitió enfocarme en mis estudios y en el desarrollo de mi tema de tesis.



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	5
OBJETIVOS	6
HIPÓTESIS	6
CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES	7
1.2. FOTOCATÁLISIS	8
1.2.1. Fundamentos	9
1.3. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA TITANIA	11
1.4. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA ALÚMINA	12
1.5. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LA TITANIA Y DE LA ALÚMINA	13
1.5.1. Titania	13
1.5.2. Alúmina	14
1.6. DEFECTOS EN MATERIALES CERÁMICOS	15
1.6.1. Defectos atómicos puntuales	15
1.6.2. Impurezas en cerámicos	16
1.6.3. Formación de compuestos no estequiométricos	16
1.7. APLICACIÓN DE TiO ₂ EN FOTOCATÁLISIS	18
1.8. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS	22
1.8.1. Pulverización catódica (sputtering)	22
1.8.2. Deposición electroforética (EPD)	24
1.9. SECADO DE PELÍCULAS CERÁMICAS	27
1.9.1. Período a velocidad constante	28
1.9.2. Punto crítico	29
1.9.3. Primer período de velocidad descendente	30
1.9.4. Segundo período de velocidad descendente	30
1.10. MÉTODO DE LAS TRANSICIONES INDIRECTAS	31
1.11. MICROBIOLOGÍA	34
1.11.1. Célula animal	34
1.11.2. Bacteria	34
1.11.3. Estructuras extracelulares	35
1.11.4. <i>E. coli</i>	37
1.11.4.1. Cepa XL1Blue de la <i>E. coli</i>	38
1.11.5. Cultivos	38
1.11.5.1. Medio de cultivo Luria Bertani (L.B.)	39
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	41
2.1. CIENCIA DE MATERIALES	41
2.1.1. MATERIAS PRIMAS	41
2.1.2. DEPOSICIÓN DE Ti SOBRE VIDRIO MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA	41
2.1.3. PREPARACIÓN DE SOLES PRECURSORES DE TiO ₂ Y Al ₂ O ₃	42
2.1.4. DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3 ²	43
2.1.4.1. Diseño experimental factorial 3 ^k para los sistemas T, A1 y A2	44
2.1.5. DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD)	45

2.1.6. TRATAMIENTO TÉRMICO	46
2.1.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	47
2.2. MICROBIOLOGÍA	51
2.2.1 PREPARACIÓN DE CULTIVOS DE E. COLI Y PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS	51
2.2.1.1. Preparación de medio para cultivos líquidos (medio L.B.)	51
2.2.1.2. Preparación de medio para cultivos sólidos, en caja petri	51
2.2.1.3. Cultivos de la cepa XL1 blue de la bacteria <i>E. coli</i>	52
2.2.1.4. Preparación de preinóculo	52
2.2.1.5. Experimentos para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas	53
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1. CARACTERIZACIÓN, MEDIANTE MEB DEL SUSTRATO	57
3.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DEL SUSTRATO	58
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA T, MEDIANTE MEB	59
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA A1, MEDIANTE MEB	62
3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA A2, MEDIANTE MEB	66
3.6. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA T	71
3.7. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA A1	72
3.8. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA A2	73
3.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE ENTRADA EN CADA VARIABLE DE RESPUESTA PARA EL SISTEMA T	74
3.10. ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3^k PARA EL SISTEMA A1	76
3.11. ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3^k PARA EL SISTEMA A2	77
3.12. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEJORES MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS MEDIANTE DRX	78
3.12.1. Muestra T5 del sistema T	78
3.12.2. Muestra 3A1 del sistema A1	79
3.12.3. Muestra 9A2 del sistema A2	80
3.13. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE XPS	81
3.13.1. Muestra T5 del sistema T	81
3.13.2. Muestra 3A1 del sistema A1	82
3.13.3. Muestra 9A2 del sistema A2	84
3.14. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MET	87
3.14.1. Muestra T5 del sistema T	87
3.14.2. Muestra 3A1 del sistema A1	89
3.14.3. Muestra 9A2 del sistema A2	90
3.15. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MEB	91
3.15.1. Muestra T5 del sistema T	91
3.15.2. Muestra 3A1 del sistema A1	94

3.15.3. Muestra 9A2 del sistema A2	97
3.16. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MFA	100
3.16.1. Muestra T5 del sistema T	100
3.16.2. Muestra 3A1 del sistema A1	102
3.16.3. Muestra 9A2 del sistema A2	105
3.17. MEDICIÓN DE ABSORBANCIA PARA LAS MEJORES MUESTRAS DE LOS TRES SISTEMAS Y DETERMINACIÓN DEL BAND-GAP EMPLEANDO EL MODELO DE LAS TRANSICIONES INDIRECTAS	108
3.17.1. Muestra T5 del sistema T	108
3.17.2. Muestra 3A1 del sistema A1	110
3.17.3. Muestra 9A2 del sistema A2	114
3.18. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS MEJORES PELÍCULAS PARA LOS TRES SISTEMAS, EN LA ELIMINACIÓN DE COLONIAS DE <i>E. coli</i>	116
3.18.1. Muestra T5 del sistema T	116
3.18.2. Muestra 3A1 del sistema A1	119
3.18.3. Muestra 9A2 del sistema A2	121
3.18.4. Comparación de la actividad fotocatalítica para los tres sistemas	123
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	126
Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro	129
Referencias Bibliográficas	130
ANEXOS	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Proceso fotocatalítico en un semiconductor	10
Figura 1.2. Reacciones fotocatalíticas y actividad fotocatalítica de la titania	11
Figura 1.3. Estructura cristalina de la titania (para rutilo y anatasa)	13
Figura 1.4. Diagrama para la pulverización catódica	23
Figura 1.5. Celda para EPD	25
Figura 1.6. Método de las transiciones indirectas	32
Figura 1.7. Estructura de una bacteria	35
Figura 1.8. Paredes celulares bacterianas	36
Figura 1.9. <i>E. coli</i>	37
Figura 2.1. Equipo para deposición por sputtering	42
Figura 2.2. Diseño experimental 3^k para cada sistema	44
Figura 2.3. Tratamiento térmico de las muestras sinterizadas	47
Figura 2.4. Diagrama de la metodología experimental para la parte de ciencia de materiales	50
Figura 2.5. Diagrama de flujo resumiendo la metodología para la parte correspondiente a microbiología	56
Figura 3.1 Imágenes de MEB, de la película de titanio depositada sobre el sustrato	57
Figura 3.2 Difractograma de la película depositada sobre el sustrato mediante sputtering	58
Figura 3.3a. Imágenes de MEB a 200 x	60
Figura 3.3b. Imágenes de MEB a 200 x	61
Figura 3.4a. Imágenes de MEB a 200 x	64
Figura 3.4b. Imágenes de MEB a 200 x	65
Figura 3.5a. Imágenes de MEB a 200 x	68
Figura 3.5b. Imágenes de MEB a 200 x	69
Figura 3.6. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema T	71
Figura 3.7. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema A1	72
Figura 3.8. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema A2	73
Figura 3.9. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema T	74
Figura 3.10. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la transmisión de luz, para el sistema T	75
Figura 3.11. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema A1	76
Figura 3.12. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema A2	77
Figura 3.13. Difractograma de la muestra T5, correspondiente al sistema T	78
Figura 3.14. Difractograma de la muestra 3A1, correspondiente al sistema A1	79
Figura 3.15. Difractograma de la muestra 9A2, correspondiente al sistema A2	80
Figura 3.16. Espectro de XPS de la muestra T5, correspondiente al sistema T	81

Figura 3.17. Picos correspondientes al silicio, oxígeno y titanio, del espectro de XPS, para la muestra T5	82
Figura 3.18. Espectro de XPS de la muestra 3A1, correspondiente al sistema A1	83
Figura 3.19. Picos correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y titanio, del espectro de XPS, para la muestra 3A1	84
Figura 3.20. Espectro de XPS de la muestra 9A2, correspondiente al sistema A2	85
Figura 3.21. Picos correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y titanio, del espectro de XPS, para la muestra 9A2	86
Figura 3.22. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra T5, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier	87
Figura 3.23. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra T5, correspondiente a los planos indicados para la anatasa. (b) Transformada de Fourier	88
Figura 3.24. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra 3A1, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier	89
Figura 3.25. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra 9A2, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier	90
Figura 3.26. Imágenes de MEB, de la muestra T5 (a) 10000x y (b) 50000x	91
Figura 3.27. Mapeo mediante EDS, de la muestra T5: a) imagen a 200x, b) Mapeo de titanio, c) Mapeo de oxígeno	92
Figura 3.28. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra T5	93
Figura 3.29. Imagen de MEB, de la muestra T5, a 150 000x, mostrando el espesor de la película	93
Figura 3.30. Imágenes de MEB, de la muestra 3A1 (a) 10000x y (b) 50000x	94
Figura 3.31. Mapeo mediante EDS, de la muestra 3A1: a) imagen a 200x, b) Mapeo de oxígeno, c) Mapeo de titanio, d) Mapeo de aluminio	95
Figura 3.32. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra 3A1	96
Figura 3.33. Imagen de MEB, de la muestra 3A1, a 150 000x, mostrando el espesor de la película	96
Figura 3.34. Imágenes de MEB, de la muestra 9A2 (a) 10000x y (b) 50000x	97
Figura 3.35. Mapeo mediante EDS, de la muestra 9A2: a) imagen a 200x, b) Mapeo de oxígeno, c) Mapeo de titanio, d) Mapeo de aluminio	98
Figura 3.36. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra 9A2	99
Figura 3.37. Imagen de MEB, de la muestra 9A2, a 150 000x, mostrando el espesor de la película	99
Figura 3.38. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra T5	100
Figura 3.39. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra T5, vista en 3D	101
Figura 3.40. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra T5	102
Figura 3.41. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 3A1	103
Figura 3.42. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 3A1, vista en 3D	103

Figura 3.43. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra 3A1	104
Figura 3.44. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 9A2	105
Figura 3.45. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 9A2, vista en 3D	106
Figura 3.46. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra 9A2	107
Figura 3.47. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra T5	108
Figura 3.48. Determinación del band-gap para la muestra T5	110
Figura 3.49. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra 3A1	111
Figura 3.50. Determinación del band-gap para la muestra 3A1	113
Figura 3.51. Niveles energéticos para un semiconductor (a) Intrínseco, (b) Tipo p	113
Figura 3.52. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra 9A2	114
Figura 3.53. Determinación del band-gap para la muestra 9A2	115
Figura 3.54. Gráfica del crecimiento de colonias de <i>E. coli</i> en función del tiempo, para la muestra T5, irradiada con luz UV	118
Figura 3.55. Gráfica del crecimiento de colonias de <i>E. coli</i> en función del tiempo, para la muestra 3A1, irradiada con luz visible	121
Figura 3.56. Gráfica del crecimiento de colonias de <i>E. coli</i> en función del tiempo, para la muestra 9A2, irradiada con luz visible	123
Figura 3.57. Gráfica del crecimiento de colonias de <i>E. coli</i> en función del tiempo, para los tres sistemas	124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Áreas de aplicación de la fotocatalisis	4
Tabla 1.1. Polimorfos de la titania	14
Tabla 2.1. Claves para los tres sistemas a desarrollar	43
Tabla 2.2. Valores de las variables de entrada para los sistemas T, A1 y A2	44
Tabla 2.3. Clave de cada experimento para los sistemas T, A1 y A2	45
Tabla 3.1. Calificación de las 9 muestras del sistema T, en base a la morfología	62
Tabla 3.2. Calificación de las 9 muestras del sistema A1, en base a la morfología	66
Tabla 3.3. Calificación de las 9 muestras del sistema A2, en base a la morfología	70
Tabla 3.8. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra T5	116
Tabla 3.9. Promedio de los valores de CFU's, para la muestra T5	117
Tabla 3.10. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra T5	117
Tabla 3.11. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra 3A1	119
Tabla 3.12. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra 3A1	120
Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra 9A2	122
Tabla 3.14. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra 9A2	122
A1. Tabla 3.4. Morfologías obtenidas para el sistema T	139
A1. Tabla 3.5. Transmitancias obtenidas para el sistema T	143
A2. Tabla 3.6. Morfologías obtenidas para el sistema A1	145
A3. Tabla 3.7. Morfologías obtenidas para el sistema A2	146

RESUMEN

Los resultados de la síntesis y caracterización de películas de TiO_2 (titania) y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (titania –alúmina) obtenidas mediante pulverización catódica (sputtering) y deposición electroforética, son presentados en el presente trabajo. En el sistema mixto se emplearon dos composiciones de alúmina: 10 y 20 % mol, respectivamente. Por lo tanto, se tuvieron tres sistemas: sistema T (100% titania), sistema A1 (10% alúmina) y sistema A2 (20 % alúmina).

Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio Corning^R. En los tres sistemas se llevó a cabo un diseño experimental factorial 3^k. Para el secado de las películas, se empleó una técnica de secado a temperatura ambiente por una hora, para un posterior sinterizado en mufla a 500°, 600° y 700 °C por dos horas.

La caracterización de la nanoestructura de las películas obtenidas, se llevó a cabo mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), que permitió determinar las fases obtenidas de ambos óxidos; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), que permitió establecer la morfología de las partículas que forman la película, así como los espesores; Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), para el análisis nanoestructural y cristalográfico de las películas; Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), que determinó la topografía y rugosidad de las películas; Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), que permitió determinar la composición de las películas, además de los tipos de enlaces químicos asociados con cada muestra, así como las valencias de los elementos en cada uno de los compuestos; espectrofotometría UV-vis, para conocer la transmitancia y absorbancia de las películas en el rango UV-vis del espectro electromagnético; con esto, y empleando el modelo de las transiciones indirectas, se logró la determinación de los valores de banda de energía prohibida de la titania, para los tres sistemas. Además se llevó a cabo la

caracterización del comportamiento fotocatalítico de las películas en la eliminación de la cepa XL1 blue de la bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*).

Los resultados obtenidos mostraron que sí se logró reducir la brecha de energías prohibidas de la titania, cuando ésta se dopó con alúmina. Además, los mejores resultados en la degradación de *E. coli*, fueron para el sistema A1, siendo irradiada la película con luz visible.

INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos más relevantes en el diseño de catalizadores es el de la influencia sobre la actividad y selectividad catalíticas por parte de la conformación de la textura nanoestructurada de éstos, ya que dicha textura determina la fluidez del intercambio másico por difusión y/o térmico de reactantes y productos durante la reacción catalítica [1].

El proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador adquiere gran importancia ya que, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, en sí, constituye un claro ejemplo de tecnología sustentable. La fotocátalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

Las rutas de síntesis convencionales para la obtención de nanopartículas en sistemas de óxidos mixtos, tales como: precipitación, sol-gel, hidrotérmicas, etc., tienen un pobre control sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores. Al formar películas nanoestructuradas, el área superficial específica disponible para la reacción crece significativamente y las condiciones para el desempeño del fotocatalizador en la reacción, pueden diseñarse a través del control de los parámetros de depósito.

La fotocátalisis [2-30] es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollarán reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidando hasta convertirlas en especies menos

complejas. Esta reducción en la complejidad molecular, generalmente, se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando.

La tecnología fotocatalítica es relativamente nueva (1970) [24- 28]. En la reacción fotocatalítica interviene: un catalizador, un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía, que puede ser de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz; y el medio en que se lleva a cabo puede ser gas, líquido o sólido.

Esta tecnología tiene muchas aplicaciones, la mayoría de ellas enfocadas a procesos amigables con el medio ambiente, como ejemplo de éstas podemos citar la degradación fotocatalítica de contaminantes, de diversos tipos, como plaguicidas, metales pesados, residuos tóxicos, peligrosos y la eliminación de microorganismos patógenos, como algunas cepas de la bacteria *E. coli*, como se muestra en la tabla 1 [31- 33].

Tabla 1. Áreas de aplicación de la fotocatalisis [32]

PROPIEDAD	CATEGORIA	APLICACION
AUTOLIMPIEZA	Materiales para construcciones residenciales y edificios	Exteriores, componentes de baños y cocinas, superficies plásticas, materiales de construcción papel translúcido para ventanas, para lámparas fluorescentes, señales de tráfico y reflectores, ropa para hospital y uniformes, spray para carros.
LIMPIEZA DEL AIRE	En interiores	Limpiar el aire de habitaciones, aire acondicionado equipado con fotocatalizador para limpieza de interiores en fábricas.
	En exteriores	En concretos para paredes de túneles
PURIFICACION DE AGUAS	Agua para beber	En ríos, lagos y en tanques de almacenamiento
	Otros	En tanques para alimentar peces, en aguas residuales de tipo industrial
AUTO-ESTERILIZADORES	Hospitales	Azulejo de salas de operación, para catéteres médicos.

La posibilidad de emplear rutas de síntesis de materiales para la obtención de una mezcla homogénea de nanocristales de titania y titania-alúmina, obtenidos por rutas químicas asistidas por corriente eléctrica, como es la electrofóresis, representan un reto altamente atractivo para la ingeniería molecular de estos materiales novedosos. A la fecha, se tienen muy pocos reportes del sistema mixto titania-alúmina. [34, 35]

La obtención de fotocatalizadores para los tres sistemas (T, A1 y A2), empleando las rutas de depósito de películas por métodos físicos y fisico-químicos, es el objetivo principal de esta investigación.

JUSTIFICACIÓN

La utilización de dos métodos de depósito: pulverización catódica (sputtering) y electrofóresis, permite el control nanoestructural de las películas formadas. Mediante Sputtering, el depósito de titanio metálico, a nivel atómico, permitirá tener un sustrato conductor y, al mismo tiempo, servirá como precursor de la titania, sobre el cual, se procederá a hacer los depósitos de alúmina mediante deposición electroforética (EPD), técnica que dará como resultado la obtención de películas de titania y titania-alúmina. De esta forma, se obtendrán diferentes funcionalidades en las películas, desde películas con propiedades de autolimpieza (fotocatalíticas), películas semiconductoras, fotocatalíticas, en el sistema mixto; hasta películas con propiedades semiconductoras con transparencia óptica.

Actualmente, las investigaciones se centran en hacer que la titania sea activa al ser irradiada con luz visible. El probar la actividad fotocatalítica de las películas obtenidas con la bacteria *E. coli*, empleando la metodología experimental que se describe en el capítulo 3, no se ha reportado antes. Por otro lado, la *E. coli*, es quizás el organismo procarionte más estudiado por el hombre, ya que se trata de una bacteria que se encuentra generalmente en los intestinos de animales —incluido el humano— y por ende en las aguas negras.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Emplear rutas de síntesis química de materiales para la obtención de películas delgadas en los sistemas: titania pura y en los dos mixtos (titania-alúmina), obtenidas por la combinación de pulverización catódica y deposición electroforética, para aplicaciones de autolimpieza.

Objetivos específicos:

- 1.- Sintetizar películas delgadas de titania y titania-alúmina que puedan emplearse en procesos fotocatalíticos.
- 2.- Establecer las condiciones óptimas del proceso de deposición electroforética para la fabricación de películas delgadas.
- 3.- Evaluación de la mejor película para cada sistema, en la degradación de la bacteria *E. coli*, y determinación de la muestra con la mejor actividad fotocatalítica.

HIPÓTESIS

La obtención de películas delgadas nanoestructuradas del sistema mixto titania- alúmina, mediante rutas de síntesis química, mejorará el comportamiento fotocatalítico de la titania para aplicaciones de autolimpieza. Por otra parte, las películas dopadas con alúmina serán mejores en la eliminación de la bacteria *E. coli*, que aquéllas que no se dopen, porque el aluminio (proveniente de la alúmina) hará que se reduzca la banda prohibida (band-gap) de la titania, y así presentará actividad fotocatalítica en el rango visible del espectro electromagnético.

CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente capítulo, se presentan los antecedentes sobre todo lo relacionado con el tema de investigación: síntesis de películas delgadas, técnicas empleadas en la deposición de películas, generalidades sobre semiconductores, estructuras de los óxidos empleados, diseño experimental factorial. Además, se presenta un apartado dedicado a biología, para explicar desde qué es una bacteria hasta en qué consiste un medio de cultivo.

1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

Al estudiar la naturaleza de los materiales conductores, semiconductores y aislantes, se establece que:

- Los materiales aislantes se caracterizan por poseer una banda prohibida (band gap) muy ancha, la cual impide el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción.
- En los materiales semiconductores, la banda prohibida es mucho menos ancha que en los aislantes. Por lo general, a 0° K los materiales semiconductores se comportan como aislantes. Pero a medida que aumenta la temperatura aumenta su capacidad de conducción, ya que este aporte de energía sirve para que los electrones puedan saltar de la banda de valencia a la de conducción. El ancho de la banda prohibida condiciona la energía que debe aportarse a los electrones para que pasen de la banda de valencia a la de conducción. Al saltar de la banda de valencia a la de conducción, los electrones dejan un hueco. Por lo tanto, se establecen dos corrientes: una producida por los electrones situados en la banda de conducción y otra originada por los huecos (en el proceso de recombinación).

Los semiconductores intrínsecos son puros, en los que la conducción se debe al aumento de electrones en la banda de conducción originado por la temperatura. Los portadores de carga son los electrones y los huecos. Los semiconductores intrínsecos no

presentan impurezas en su estructura, y están constituidos únicamente por el elemento tetravalente semiconductor (del grupo IV de la tabla periódica): silicio o germanio puro.

Los semiconductores extrínsecos contienen impurezas. Si en una red cristalina se introducen átomos de impureza, aparecen estados de energía o bandas auxiliares en el interior de la banda prohibida. Estos nuevos niveles contribuyen a la conducción. Para obtenerlos se recurre al dopaje o impurificación del semiconductor con elementos pentavalentes (como el fósforo) o trivalentes (como el aluminio). La presencia de estas impurezas se traduce en el aumento del número de portadores de carga [28].

1.2. FOTOCATÁLISIS

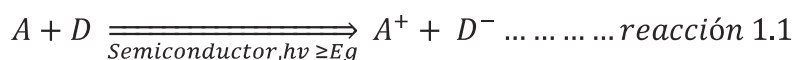
El estudio de la fotocatalisis heterogénea mediante el empleo de semiconductores ha tenido un crecimiento imponente en los últimos veinte años, que se ilustra con la gran cantidad de artículos, patentes, libros y, sobre todo, aplicaciones comerciales.

En el campo de las tecnologías de oxidación avanzada, la fotocatalisis se considera como uno de los métodos más promisorios para el control ambiental. También se ha investigado la fotodisociación del agua, la fotoextracción de metales, la fotodestrucción de células biológicas, la autolimpieza de superficies y la síntesis de compuestos orgánicos.

En general, la fotocatalisis heterogénea tiene sus cimientos en tres áreas: teoría de semiconductores (bandas energéticas, reacciones redox sobre superficies irradiadas, preparación y caracterización de semiconductores), cinética química (transferencia de masa, adsorción, reacción en la fase adsorbida, desorción) y fotoquímica (fotoexcitación, rendimiento cuántico, fotorreactores) [27 - 30].

1.2.1. Fundamentos

El proceso en el que la luz y un catalizador —semiconductor— llevan a cabo o aceleran una reacción química se conoce como fotocatalisis. La IUPAC (siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define la fotocatalisis como “una reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o un sustrato” [36]. El término fotocatalisis, sin embargo, se reemplaza frecuentemente por el de fotosensibilización; este proceso consiste en la alteración fotoquímica de una especie química como resultado de la absorción inicial de la irradiación por otra especie química conocida como fotosensibilizador. En fotocatalisis heterogénea (empleando semiconductores), la energía no se almacena, sino que la reacción se acelera gracias a un proceso operado con fotones. El proceso global de la fotocatalisis heterogénea se puede expresar de la siguiente manera:



Donde: A y D son sustratos aceptores y donadores de electrones, y A⁺ y D⁻ los correspondientes estados oxidados o reducidos, E_g = energía de banda prohibida del semiconductor.

Si el cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción 1.1 es positivo, el proceso global se denomina fotosíntesis, si el cambio es negativo, entonces es un ejemplo de fotocatalisis [36]. Los semiconductores (por ejemplo: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS) actúan como sensibilizadores del proceso redox inducido por luz, ya que, debido a su estructura electrónica, contienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de fotones de energía (hν) mayor que E_g, promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e⁻) y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (h⁺). Posteriormente se lleva a cabo un conjunto de reacciones sucesivas y competitivas después de la fotoexcitación, es decir, bloqueo y recombinación de los portadores de carga (electrones y huecos), formación de enlaces entre los portadores

de carga y los reactantes adsorbidos (intermediarios) y reacciones de descomposición de los intermediarios para liberar los productos [37- 42], tal y como se muestra en la figura 1.1.

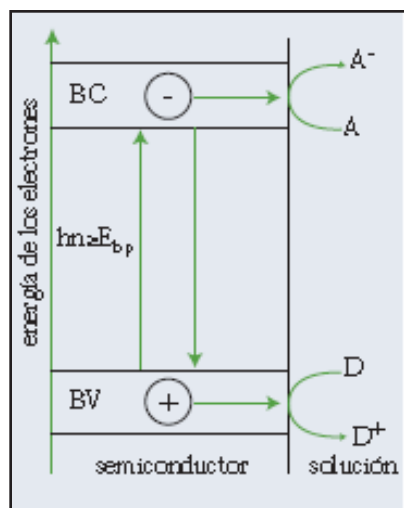


Figura 1.1. Proceso fotocatalítico en un semiconductor [36].

Si se toma como referencia la reacción 1.1 y se considera que el contaminante orgánico es la especie A y el oxígeno la especie D, cuando se ponen en contacto con un semiconductor y luz, se lleva a cabo la oxidación total, que produce bióxido de carbono, agua y ácidos minerales diluidos (si es que hay un átomo de azufre, nitrógeno o cloro en el contaminante). El dióxido de titanio se ha convertido en el fotocatalizador tradicional de una gran variedad de reacciones (degradación de alcanos, alquenos, aromáticos, pesticidas, detergentes y colorantes) debido a su elevada estabilidad y poder oxidante [43]. Una representación esquemática de este proceso se ilustra en la figura 1.2.

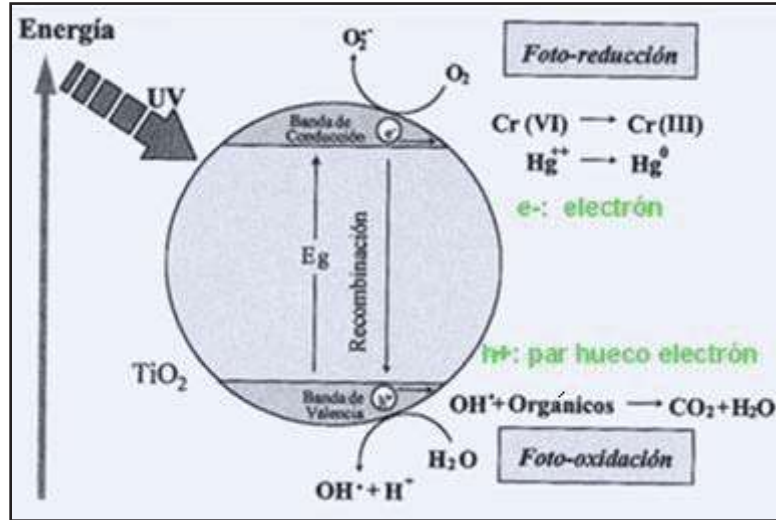


Figura 1.2. Reacciones fotocatalíticas y actividad fotocatalítica de la titania [36].

1.3. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA TITANIA

La principal aplicación del óxido de titanio es para reacciones fotocatalíticas. La fotoactividad del TiO_2 es bien conocida actualmente y hay diversas evidencias de su eficiencia para degradar moléculas contaminantes. El TiO_2 es un semiconductor cuya energía de banda prohibida es de 3.2 y 3 eV para sus fases cristalinas, anatasa y rutilo, respectivamente, así que los procesos fotocatalíticos se logran irradiándolo con luz ultravioleta (con energía del orden de 3.26 eV), que exceda esta energía. El objetivo de muchas investigaciones actualmente, es lograr estos procesos usando luz visible, para esto ha sido investigado este mismo semiconductor dopado con metales de transición (en la mayoría de los casos). Si el dopaje se realiza con un elemento trivalente (elementos del grupo III, que sólo tienen tres electrones en la última capa), la estructura que se obtiene se denomina semiconductor tipo p. Al introducir impurezas de esta índole es como si en realidad se aportaran huecos, puesto que se originará un defecto de electrones. Como el semiconductor es un elemento tetravalente, al elemento impurificador trivalente le faltará un electrón para realizar la covalencia con el semiconductor; por lo tanto, habrá un hueco

en la banda de valencia disponible para establecer la conducción. Las impurezas crean una banda suplementaria: el llamado nivel de energía aceptor.

Adicionalmente, el tamaño de grano tiene una fuerte influencia sobre esta eficiencia, pues cuando disminuye el tamaño de grano se aumenta la razón área superficial/volumen, incrementándose el contacto con la sustancia a degradar, y aunque la energía del ancho de banda aumenta cuando disminuye el tamaño de los nanocristales, se ha observado que para la titania éste se mantiene aproximadamente estable hasta tamaños de 3 nm, aproximadamente, así que la presencia de nanocristales no dificulta el corrimiento al rojo del ancho de banda de energía prohibida [42].

1.4. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA ALÚMINA

La alúmina es un óxido semiconductor que presenta propiedades ópticas y propiedades catalíticas convencionales, no-fotocatalíticas, de gran aplicación, es además un cerámico considerado de alta tecnología con amplias aplicaciones como material estructural debido a sus buenas propiedades mecánicas. En cuanto a sus propiedades catalíticas se pueden encontrar un gran número de referencias, entre las que podemos citar algunas, como los sitios ácidos intrínsecos en su superficie, que ha sido validado en la reacción de deshidratación de alcoholes. Por otro lado, γ -alúmina es la fase catalítica más utilizada comercialmente en la reacción de Clausius, teniendo en cuenta que la alúmina puede quimisorber el H_2S . Así mismo, la superficie de la alúmina activada con tratamiento térmico a 670 °K, usualmente la γ y la η -alúmina poseen tanto sitios ácidos como básicos. Su presencia ha sido demostrada por la fuerte adsorción de moléculas ácidas y básicas. Las reacciones en las que la alúmina es activa son: disociación del enlace H-H, reacciones de isomerización, reacciones de deshidratación de alcoholes, dehidrohalogenación, hidratación, deaminación, entre otras [44]. La alúmina es un catalizador ampliamente utilizado aprovechando su gran área superficial, su actividad catalítica en diferentes reacciones y sus excelentes propiedades como soporte.

1.5. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LA ALÚMINA Y DE LA TITANIA

1.5.1. Titania

El óxido de titanio (IV) TiO_2 , se presenta en la naturaleza en tres formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y bruquita (estructura ortorrómbica). El óxido de titanio (IV) rutilo y el óxido de titanio (IV) anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El óxido de titanio (IV) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El óxido de titanio (IV) es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

En el rutilo y anatasa, se tiene una estructura hexagonal compacta desordenada (h.c.p) de iones oxígeno (O^{2-}) con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por iones titanio (Ti^{4+}). El número de coordinación para el titanio en la celda unitaria es de 6 y para el oxígeno de 3, esto se puede observar en la figura 1.3. La distancia entre Ti-Ti en la anatasa es de 3.79 \AA vs 2.96 \AA del rutilo. Mientras que la distancia entre Ti-O es más corta que en el rutilo ($1.963\text{-}1.980 \text{ \AA}$ en anatasa vs. $1.949\text{-}1.980 \text{ \AA}$ en el rutilo) [42].

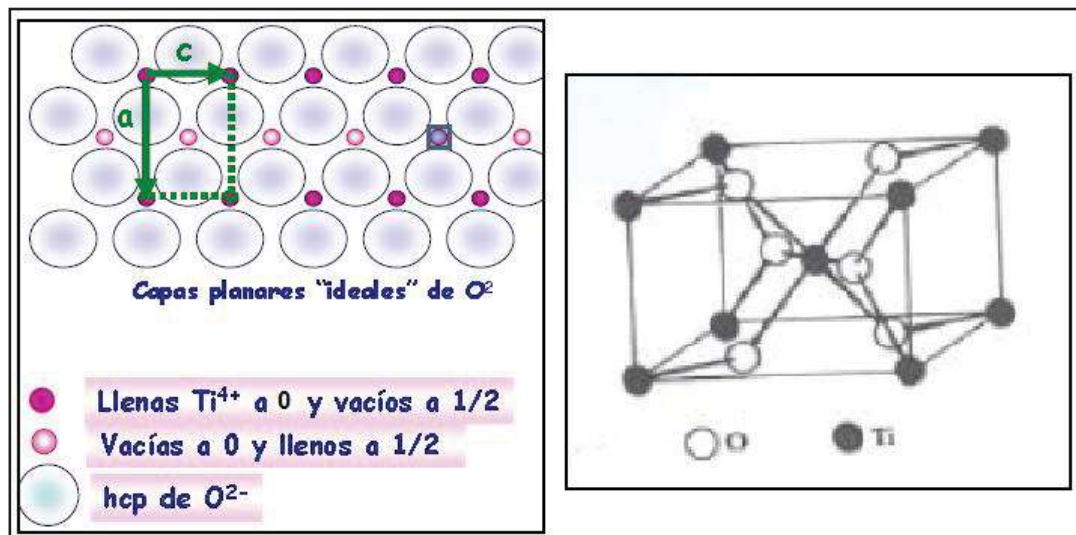


Figura 1.3. Estructura cristalina de la titania (para rutilo y anatasa) [42].

Estas diferencias de la red estructural causan diferentes densidades de masa y de estructura de bandas electrónicas entre las dos fases de la titania.

La estructura cristalina del rutilo es tetragonal, con constantes de red: $a=4.594\text{Å}$, $c=2.959\text{Å}$ [45].

En la tabla 1.1, se resumen las propiedades de las tres fases de la titania.

Tabla 1.1. Polimorfos de la titania [46 – 47]

Propiedad	Rutilo	Anatasa	Bruquita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
No. TiO ₂ /celda unitaria	2	4	8
Volumen de celda unitaria, nm ³	0.03122	0.03407	0.03211
Densidad verdadera, kgm ⁻³	4250	3895	4133
Índice de refracción	2.72	2.52	2.63
Band-gap, eV	3.05	3.25	2.20
Transformaciones de fase	Rutilo a líquido: a 1825 °C.	Anatasa a rutilo: de 400 - 1100°C	Bruquita a anatasa: de 400- 500°C. Bruquita a rutilo: de 500- 600 °C

1.5.2. Alúmina

Las estructuras de alúmina basadas en un empaquetamiento hexagonal compacto son representadas por las fases α (trigonal), κ (ortorrónica), y χ (hexagonal). Recientemente, se han identificado, por varios autores [42], algunas fases monoclinicas de alúmina: θ' , θ'' y λ .

Las diferencias en las secuencias de transformación de fases dependen de la estructura de los precursores de alúmina. Los rangos de temperatura de estabilización, dados en las diferentes etapas de transición son aproximados y dependen, entre otras cosas, del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales precursores, y la historia térmica siguiente. Todas estas fases de alúmina son reproducibles y estables a temperatura ambiente, pero la secuencia de transformaciones de fase son irreversibles.

Los hidróxidos de aluminio (HA) y los oxihidróxidos de aluminio (OHA) son, generalmente, las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas, cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son derivados de aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores.

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del cristal, grado de cristalinidad y temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de micro-porosidad en la fase precursora. Se ha mostrado que la temperatura de formación de la fase alfa-alúmina puede variar en un intervalo de temperatura muy amplio, en tanto que su temperatura de sinterización oscila entre 1450 y 1600°C.

1.6. DEFECTOS EN MATERIALES CERÁMICOS

A continuación se presentan brevemente algunos de los defectos más comunes que se presentan en materiales cerámicos.

1.6.1. Defectos atómicos puntuales

En los compuestos cerámicos pueden existir defectos atómicos que involucran a los átomos disolventes. Tal como ocurre en los metales, pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los materiales cerámicos contienen iones de

dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en el NaCl pueden existir átomos intersticiales y vacantes de Na y átomos intersticiales y vacantes de Cl.

Un tipo de defecto está formado por una vacante catiónica y un catión intersticial, esto se denomina un *defecto de Frenkel*.

Otro tipo de defecto encontrado en materiales AX (A = catión, X = anión), es un par vacante catiónica-vacante aniónica conocido como *defecto de Schottky*. Este efecto debe visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa [48].

1.6.2. Impurezas en cerámicos

Puesto que hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá al átomo disolvente que sea más similar en comportamiento eléctrico; si el átomo de impureza forma normalmente un catión en un material cerámico, lo más probable es que sustituya al catión disolvente. Por ejemplo, en el cloruro sódico, las impurezas iónicas Ca^{2+} y O^{2-} sustituirán probablemente a los iones Na^+ y Cl^- , respectivamente.

Para que en el estado sólido haya una solubilidad apreciable de los átomos de impurezas sustitucionales, los tamaños iónicos o la carga deben ser casi iguales a los de los iones disolventes. Si una impureza iónica tiene una carga distinta de la del ion disolvente al cual sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga de manera que la electroneutralidad del sólido se mantenga. Una manera de conseguirlo es mediante la formación de defectos puntuales de la red: vacantes iónicas o iones intersticiales de ambos tipos [48].

1.6.3. Formación de compuestos no estequiométricos

Un compuesto no estequiométrico es una sustancia de composición variable pero que mantiene, esencialmente, la misma estructura básica. Por ejemplo, a 1000 °C la composición de la wüstita (nominalmente, FeO) puede variar desde $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ hasta $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$, y

en este intervalo de composición se mantienen los picos principales de la estructura de la sal gema. Conforme va variando la composición se produce una modificación gradual del tamaño de la celda unitaria, observándose algunas reflexiones de rayos X anchas y débiles adicionales, pero la estructura esencial sigue siendo la misma.

T. Burg, *et. al.* [49], discuten el efecto de la sinterización en la microestructura de cerámicos de TiO_2 , así como en la formación de defectos. El procedimiento experimental incluye la precipitación de polvos de TiO_2 , obtenidos por adición de agua a una mezcla de isopropóxido de titanio (99.999% de pureza) y etanol, secado, prensado y sinterizado. Los procedimientos de prensado aplicados incluyen prensado isostático en frío y prensado isostático en caliente. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB), fueron analizadas en términos del efecto del procesamiento aplicado en la microestructura. El procedimiento incluye la sinterización a 1688 K y subsecuente prensado isostático en caliente, resultando en una máxima densificación.

Las propiedades eléctricas del TiO_2 se ven afectadas por la microestructura, así como por las condiciones de sinterización. El control de las variables durante la sinterización como son presión, temperatura y atmósfera, conduce a obtener microestructuras diferentes. La sinterización requiere procesos de transporte de masa a través del volumen del material y los límites de grano de un material involucrando transporte de defectos de red. Deducen que en su estudio el TiO_2 no es un compuesto estequiométrico y es altamente iónico, por lo tanto, tiene un transporte de masa relativamente más rápido a través de difusión iónica.

T. Nakajima, *et. al.* [50], estudiaron el TiO_2 y concluyen que es un compuesto no estequiométrico, el cual muestra una deficiencia en la sub-red de oxígeno. Por lo tanto, su fórmula puede ser escrita como TiO_{2-x} , donde x indica que no es estequiométrico. Esta característica afecta directamente las propiedades de la titania, como son la conductividad eléctrica y la fotosensibilidad, entre muchas otras.

1.7. APLICACIÓN DE TiO₂ EN FOTOCATÁLISIS

Actualmente, la titania es ampliamente conocida por sus propiedades en fotocatalisis. Desde los años 70's, que se descubrieron dichas propiedades, las investigaciones se han enfocado en hacer que se reduzca la brecha de energías prohibidas de la titania, para que pueda ser activa al ser irradiada con luz solar (dentro del rango visible del espectro electromagnético). En este apartado, se discuten algunos aspectos importantes sobre este tema.

J. Xu, *et. al* [5], demostraron la acción biocida del TiO₂, basada en la interacción de un microorganismo patógeno en contacto con una partícula del sólido semiconductor irradiado con luz UV. El microorganismo fue *Entamoeba Hystolítica*, que se colocó sobre la superficie del recubrimiento de TiO₂ (fase anatasa). Posteriormente, la superficie del fotocatalizador fue irradiada por 5 minutos, logrando eliminar los microorganismos. Esto se produjo por la formación de huecos electrónicos altamente oxidantes.

K. T. Meilert, *et. al.*[6], prepararon algodón con TiO₂ para proceso de auto-limpieza. El examen fotocatalítico consistió en estudiar la descomposición de manchas originadas por café, maquillaje y vino. Se concluyó que este material se puede utilizar en la industria textil especializada y en la industria de la salud.

H. Z. Abdullah, *et. al.* [7], en su investigación, estudiaron el uso del TiO₂ en un amplio rango de aplicaciones, que dependen de su propiedad fotocatalítica. Una de las aplicaciones más accesibles del TiO₂ es como recubrimiento de superficies destinadas para propósitos de autolimpieza.

L. Sheppard y J. Nowotny [8], discuten el efecto de la selección de materiales y las estructuras de las celdas, en el buen desempeño de las celdas solares. El TiO₂ presenta las propiedades funcionales más prometedoras, y por lo tanto, es el candidato más importante para ser empleado en fotoelectrodos.

El aumento de la contaminación ambiental, así como la emisión de gases del efecto invernadero, se ha incrementado, lo cual ha originado cambios climáticos.

Una parte esencial en la generación de hidrógeno usando energía solar es el fotoelectrodo semiconductor, el cual consiste en un semiconductor tipo “n”. La exposición de este semiconductor a la luz resulta en una ionización intrínseca sobre el band-gap, produciendo la formación de un par electrón-hueco:

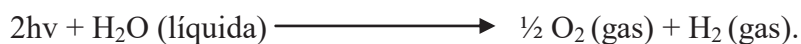


Donde los caracteres: ‘ y * denotan las cargas negativa y positiva, respectivamente, de acuerdo con la notación Kroger-Vink.

G. J. Wilson y G. D. Will [9], discuten la oxidación de contaminantes orgánicos en un ambiente acuoso. Oxígeno gaseoso migra hacia el fotoánodo y el hidrógeno migra hacia el cátodo, a través del circuito interno (electrolito), donde la reducción de iones hidrógeno a hidrógeno gaseoso tiene lugar:



La reacción global del proceso fotoelectroquímico, es como sigue:



M. J. L. Muñoz, *et. al.* [11] probaron el fotocatalizador de TiO₂ en las reacciones de fotodegradación del hexaferrocianato, se utilizó una concentración de fotocatalizador de 0.5 gr / L, encontrando este fotocatalizador 8 veces más activo que el catalizador comercial de Degussa.

En 1972, Fujishima y Honda [24-28] fueron los primeros en reportar exitosamente la separación del agua en oxígeno e hidrógeno, usando TiO_2 como fotoánodo. Este resultado fue obtenido en presencia de luz artificial. Sin embargo, en 1975, la separación del agua fue demostrada exitosamente utilizando TiO_2 en presencia de luz solar, logrando una modesta eficiencia de conversión del 0.4%. Este nivel bajo de eficiencia es debido al amplio band-gap del TiO_2 , y su subsecuente pobre absorción de luz visible. De ahí, se han hecho muchos esfuerzos para incrementar la sensibilidad del fotocatalizador con la luz visible.

Las nanopartículas de titania en su fase anatasa, son una muy buena opción para fabricar recubrimientos poderosos para la eliminación de bacterias dañinas para el ser humano. Se han preparado series de pigmentos de nano y micropartículas de dióxido de titanio en fase anatasa y rutilo con diferentes densidades, tamaño de partícula y área superficial. Los recubrimientos conteniendo 2–5% en peso de alúmina o alúmina y sílica son satisfactorios para propósitos generales como recubrimientos. Si se requiere una mayor resistencia al clima, los pigmentos son depositados con una mayor cantidad de estos compuestos, alrededor de 7–10% en peso. El uso de nanopartículas fotocatalíticas de titania en el desarrollo de recubrimientos para aplicaciones de autolimpieza, así como superficies microbiológicas, se demostró en este estudio [33].

S. Sugihara y L. R. Sheppard [51], discuten el desarrollo y estudio de recubrimientos de TiO_2 . Se han encontrado diversas aplicaciones alternativas ambientalmente amigables del TiO_2 , incluyendo:

- (a) Recubrimientos para autolimpieza, en construcciones.
- (b) Recubrimientos antisépticos.
- (c) Recubrimientos antiempañantes en vidrios.

Las propiedades de autolimpieza de los recubrimientos de titania pueden ser atribuidas a uno de dos efectos. Descomposición fotocatalítica y a la superhidrofilicidad:

(1) La descomposición fotocatalítica: con luz UV, se lleva a cabo la formación de cargas fotogeneradas, resultando en la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en la superficie del TiO_2 . Este efecto ocurre por las propiedades altamente oxidantes de los huecos generados. Sin embargo, los electrones fotogenerados, también participan en las reacciones de descomposición.

(2) Superhidrofilicidad: con la luz UV, la superficie del polvo de TiO_2 se vuelve pobre en oxígeno. Ya que las vacancias de oxígeno aumentan la adsorción de moléculas de agua, la afinidad de la superficie con el agua llega a ser muy alta y la superficie se vuelve extremadamente hidrofílica. Consecuentemente, con la inversión en agua (y con la presencia de luz UV), los contaminantes presentes en la superficie del TiO_2 son desplazados por moléculas de agua.

F. Gordillo, *et. al.* [52], comprobaron que es posible hacer que el fotocatalizador TiO_2 (fase anatasa) sea activo con luz visible. Fue incorporado nitrógeno en las películas de TiO_2 durante el crecimiento por sputtering reactivo. En esta técnica de deposición física en fase vapor (PVD) de películas, en lugar de utilizar una atmósfera inerte (como argón), emplearon una combinación de gases: nitrógeno y oxígeno.

M. K. Nowotny, *et. al.* [53], analizaron la conductividad eléctrica de TiO_2 . En este reporte, la aplicación del modelo de desorden de defectos, permite determinar la conductividad eléctrica de componentes relacionados con electrones, pares electrón-hueco e iones. La determinación de las relaciones empíricas entre la conductividad eléctrica y la actividad del oxígeno puede ser utilizada para predecir el efecto de las condiciones experimentales en las propiedades semiconductoras y fotocatalíticas del TiO_2 .

1.8. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS

Existe un gran número de métodos para obtener películas delgadas, como químicos, físicos, o una combinación de ambos. En este apartado sólo se discuten dos de estos métodos, que son los que se emplearon: la pulverización catódica o sputtering, que corresponde a la deposición física en fase vapor; y la deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés), que consiste en la deposición de películas asistida por corriente eléctrica.

1.8.1 Pulverización catódica (sputtering)

Una de las técnicas más versátiles para obtener propiedades superficiales mejoradas es a través del depósito de películas delgadas, lo cual permite mantener inalteradas las del resto del material sobre el cual se depositó. Una de las técnicas más conocidas para este fin es la de PVD (Physical Vapour Deposition), la cual permite obtener depósitos nanométricos de distintos materiales como metales, semiconductores, cerámicos, etc., sobre cualquier tipo de sustrato. Esta técnica se fundamenta en la formación de vapor del material que se pretende depositar en capa delgada, para ello el material en forma de sólido es sometido a procesos energéticos de calentamiento que lo llevan hasta la evaporación. Para un control en el depósito de las películas y evitar contaminación por partículas o elementos diferentes al que se pretende depositar, este se realiza en un ambiente de baja presión o vacío, la evaporación se hace a presiones del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que, estas partículas viajan directamente desde la fuente de evaporación hasta el sustrato. En las técnicas de evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos.

En la deposición por pulverización catódica [54-58], el material es removido en forma de átomos o moléculas de un blanco sólido por un bombardeo de iones energéticos y depositado como capas atómicas sobre un sustrato. Con la aplicación de un alto voltaje ya sea corriente directa (DC) o de radiofrecuencia (RF) entre el blanco (cátodo) y el sustrato (ánodo), los electrones energéticos emitidos por el blanco forman iones en el gas de

procesamiento, típicamente argón de 1 a 100 mTorr de presión. Bajo estas condiciones, se forma un plasma en el espacio entre el blanco y el sustrato, el campo eléctrico acelera los iones de argón del plasma hacia la superficie del blanco, desprendiendo en el impacto átomos o moléculas con una energía similar que se depositan sobre la superficie del sustrato, dando origen a la formación de la película delgada (figura 1.4).

Algunas de las aplicaciones las podemos encontrar en recubrimientos antirreflectivos en lentes y láseres, recubrimientos anticorrosivos, etc. Es también posible depositar materiales compuestos por pulverización catódica, utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

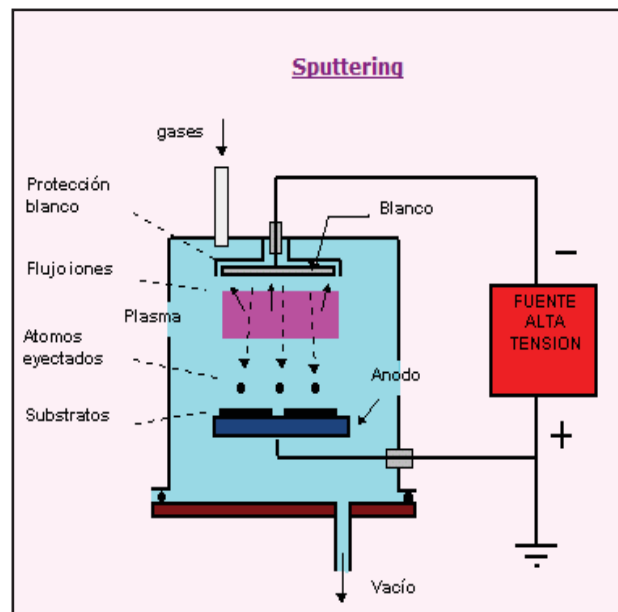


Figura 1.4. Diagrama para la pulverización catódica [54].

1.8.2 Deposición Electroforética (EPD)

Existen varias formas de preparar recubrimientos y películas cerámicas sobre sustratos, entre las cuales figuran: rociado por plasma al vacío, deposición química en fase vapor (como sputtering), deposición física en fase vapor, sol-gel por inmersión y electrodeposición. Dentro de este último proceso hay dos métodos electroforético y electrolítico.

La EPD de materiales cerámicos se lleva a cabo mediante electroforesis, en donde, las partículas se mueven hacia el sustrato por la aplicación de un campo eléctrico [59-70]. El equipo de depositación por electroforesis no requiere fuertes inversiones, ya que consta de una celda electroforética que consiste en un recipiente en el que se introducen la suspensión o solución precursora y los electrodos. Generalmente, se utilizan dos electrodos, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo o sustrato sobre el cual se deposita el material; en algunos casos, se utilizan electrodos de referencia para mantener el control de las propiedades eléctricas, siendo importante mantener los electrodos paralelos y siempre a la misma distancia para mantener constante la geometría del sistema. De esta forma se asegura que en el volumen de solución haya un campo eléctrico homogéneo (figura 1.5).

En general, las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente, esta carga superficial en una suspensión acuosa depende, del pH del medio. La superficie de la partícula coloidal que se obtiene puede estar cargada positivamente o negativamente. Las partículas coloidales están cargadas positivamente a bajos valores de pH, al incrementar el valor del pH se reduce la magnitud de la carga positiva superficial en los soles. La fuerza repulsiva entre las partículas se reduce y el sol coagula para formar un gel.

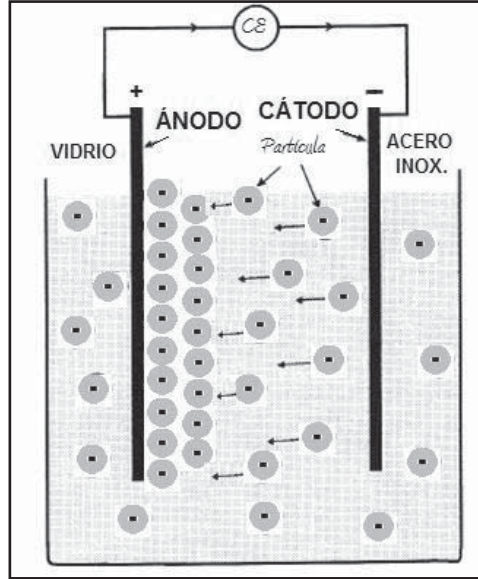
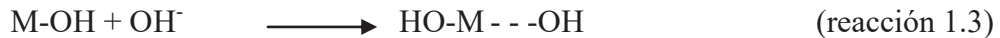


Figura 1.5. Celda para EPD [70].

La carga de las partículas coloidales depende del medio en que se encuentren, en medio ácido las partículas se cargan así:



En medio básico las partículas se cargan así:



Alrededor de la partícula cargada se crea una doble capa eléctrica iónica según establece la teoría de Helmholtz y Stern. Esta teoría propone que la partícula cargada superficialmente genera un potencial superficial ψ_s , debido a lo cual, atrae iones de signo contrario o contraiones. Los contraiones rodean la partícula formando una monocapa fuertemente adherida a la superficie de la misma, que recibe el nombre de capa rígida, alrededor de esta monocapa se crea una nube de iones de ambos signos que crea la capa difusa, en la que la concentración de contraiones va decreciendo al aumentar la distancia a

partir de la superficie de la partícula. La estabilidad electroquímica de las partículas viene determinada por la acción de la interacción partícula-líquido (doble capa) y partícula-partícula (interacción entre las dos dobles capas desarrolladas por las partículas). Las especies que se forman durante el proceso de gelificación en el electrodo de trabajo pueden ser óxidos, hidróxidos o complejos poliméricos los cuales son depositados y posteriormente, mediante tratamiento térmico, se convierten en los óxidos correspondientes.

Las reacciones químicas más importantes que se llevan a cabo en la celda electroforética incluyen la reducción del agua y la formación de moléculas de oxígeno.

Principales reacciones catódicas:



Principales reacciones anódicas:



Estas reacciones producen los iones hidroxilos necesarios para la hidrólisis.

El proceso de obtención de películas por electrosíntesis se lleva a cabo mediante depositación catódica o anódica, vía hidrólisis de los iones metálicos o complejos que se precipitan al estar en medio básico electro-generado en las inmediaciones del electrodo. El

interés en las películas preparadas por EDP se debe a que estas películas se obtienen con un espesor muy uniforme y la velocidad de depósito es constante [70].

Kenji Takahashi, *et. al.* [69], prepararon películas de fenilsilsesquioxano con titanía. Las partículas fueron preparadas por el método sol-gel. Las películas se obtuvieron por deposición electroforética, empleando un voltaje de 4.4 V durante 5 min. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 450 °C, por dos horas. Se consiguieron películas transparentes; las partículas depositadas fueron esféricas.

Partho Sarkar y Patrick S. Nicholson [70], en su trabajo discuten los mecanismos que se llevan a cabo durante la deposición electroforética, así como la cinética de la deposición. Ellos definen la deposición electroforética (EPD) como una combinación de dos procesos. El primero, la electroforesis, que es el movimiento de las partículas por la acción de una corriente eléctrica. Las partículas con carga negativa tenderán a migrar hacia el ánodo, mientras que las partículas con carga positiva lo harán hacia el cátodo. El segundo proceso, la deposición, que es la aglomeración de partículas para producir una masa densa.

1.9. SECADO DE PELÍCULAS CERÁMICAS

El proceso de secado de un material cerámico puede ser dividido en muchas etapas. En este apartado, se mencionan los períodos durante el secado de cerámicos, mencionando los aspectos más importantes de cada uno.

Al principio el cuerpo se encoge una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la interfase líquido-vapor permanece en la superficie del cuerpo.

La segunda etapa comienza cuando el cuerpo se vuelve tan rígido para encogerse que el líquido permanece en su interior, dejando poros llenos de aire cerca de la superficie. Aún cuando el aire invade los poros, una película continua de líquido mantiene el flujo

hacia el exterior, así que la evaporación continúa aumentando desde la superficie del líquido. Eventualmente, el líquido llega a estar aislado, y el secado puede proceder sólo por evaporación del líquido del cuerpo y por la difusión del vapor hacia el exterior.

1.9.1. Período a velocidad constante

La primera etapa de secado es llamada el período a velocidad constante (CRP), porque la velocidad de evaporación por unidad de área de la superficie de secado es independiente del tiempo. La velocidad de evaporación es muy cercana a aquella de un “plato de líquido”, la velocidad puede diferir ligeramente, dependiendo de la textura de la superficie. Por ejemplo, como en el secado de una cama de arena, el agua tiende a seguir las formas de las partículas, así que el área húmeda es mayor que en un área plana de la superficie del cuerpo, y la velocidad de evaporación es correspondientemente mayor. El potencial químico, μ , del líquido en la película adsorbida es igual al que está por debajo del menisco cóncavo, de otra forma el líquido fluiría de uno hacia el otro para balancear el potencial.

Parece razonable concluir que la superficie del líquido debe estar cubierta con una película de líquido, debido a que la velocidad disminuiría con el encogimiento del cuerpo si la evaporación ocurrida fuera sólo del menisco. La evaporación causa el enfriamiento de un volumen de líquido, pero la reducción de temperatura provoca una velocidad de evaporación más baja y menos enfriamiento. Cuando se alcanza el equilibrio, la temperatura del líquido es llamada *temperatura de bulbo húmedo*, T_w . La superficie exterior del cuerpo secándose está a la temperatura de bulbo húmedo durante el CRP.

Para geles derivados de alcóxidos, la presión de vapor debe mantenerse alta para evitar un secado rápido, así la temperatura de la muestra se mantiene próxima a la temperatura ambiental. La tensión en el líquido es mantenida por la fase sólida, la cual, por lo tanto, lleva a la compresión. Si la estructura es complicada, como en geles derivados de alcóxidos, las fuerzas de compresión causan la contracción en el líquido. Como el secado continúa, la estructura llega a ser más rígida, porque nuevos enlaces se están formando, la porosidad disminuye, y la tensión en el líquido se eleva correspondientemente. Por ello,

durante el CRP, el encogimiento del gel es igual al volumen de líquido evaporado, el menisco permanece en la superficie exterior.

1.9.2. Punto crítico

La etapa donde termina el primer período a velocidad constante y el encogimiento del cuerpo cerámico se detiene, se define como el punto crítico.

Como el gel se encoge, la tensión en los poros se incrementa, pero la presión de vapor del líquido en los poros disminuye de acuerdo a:

$$P_v = P_0 \exp\left(-\frac{PV_m}{R_g T}\right) \dots\dots\dots \text{ecuación..1.8}$$

Donde: V_m es el volumen molar del líquido, P es el esfuerzo a la tensión en el líquido (la presión, $P_L = -P$ tiene el signo opuesto).

El encogimiento se detiene en el punto crítico, el cual puede ser definido en términos de la fracción del volumen de la fase sólida, ρ_c , o porosidad, $1 - \rho_c$. La evaporación más allá del punto crítico necesariamente crea poros insaturados. El cuerpo saturado es translúcido o transparente debido a la similitud en los índices de refracción del líquido y del sólido, pero el índice más bajo del aire causa la dispersión de la luz. Esto no es comúnmente visible en geles derivados de alcóxidos, debido a que los poros son muy pequeños.

Algunos autores interpretan el punto crítico como el momento en el que las partículas comprimiendo al gel primero hacen contacto, suponiendo que una película de líquido separa las partículas inicialmente y que la película se vuelve más delgada cuando procede el secado. Durante el secado el aumento en la presión de capilaridad obliga a las partículas a reordenarse en estructuras más compactas, lo cual es inicialmente fácil debido a lo flexible de la estructura. Como el encogimiento procede, las partículas llegan a estar tan juntas para reordenarse que el encogimiento para. Por ello, el punto crítico podría ocurrir mucho después de que las partículas hacen contacto o podría ocurrir a pesar de la presencia

de una película de líquido entre las partículas si ellas estuviesen empaquetadas en un arreglo lo suficientemente rígido para ignorar la presión de capilaridad.

1.9.3. Primer período de velocidad descendente

En el *primer período de velocidad descendente* (FRP1), la velocidad de evaporación disminuye y la temperatura en la superficie se eleva sobre la temperatura de bulbo húmedo. El líquido en los poros cercanos a la superficie permanece en la condición funicular, así existen caminos continuos a través de los cuales el flujo se puede llevar a cabo. La mayor parte de la evaporación aún ocurre en la superficie exterior, la superficie permanece por debajo de la temperatura ambiente, y la velocidad de evaporación es sensible a la temperatura ambiental y a la presión de vapor.

El flujo de fluido en el FRP1 fue originalmente atribuido a la difusión del líquido, pero ahora se ha comprendido que el flujo es mantenido por el gradiente en el esfuerzo capilar, P_c . La evaporación ocurre en la superficie exterior porque la presión de vapor es menor aquí que en el interior de los poros relativamente “húmedos”. Por lo tanto, el líquido funicular fluye hacia la superficie exterior, donde la tensión en el líquido es más elevada.

1.9.4. Segundo período de velocidad descendente

El exterior del cuerpo no llega a ser completamente secado de inmediato, porque el líquido continúa fluyendo hacia el exterior; en tanto que el flujo de líquido es comparable a la velocidad de evaporación, la condición funicular es preservada. Sin embargo, como la distancia del exterior al frente de secado se incrementa, el gradiente en la presión de capilaridad disminuye y, por lo tanto, se lleva a cabo el flujo. Eventualmente (si el cuerpo es lo suficientemente rígido) llega a ser tan pequeño que el líquido cerca del exterior del cuerpo es aislado en pequeñas regiones (es decir, entra en la condición pendular), así, el flujo hacia la superficie se detiene y el líquido es removido del cuerpo sólo por difusión de su vapor.

En esta etapa, se dice que el secado entra en el *segundo período de velocidad descendente* (FRP2), donde la evaporación ocurre en el interior del cuerpo. La temperatura de la superficie se aproxima a la temperatura ambiental, y la velocidad de evaporación llega a ser menos sensible a las condiciones externas (temperatura, humedad, etc.). La baja difusión del vapor a través del gel resulta en una abrupta caída en la velocidad de secado cuando comienza el FRP2.

1.10. MÉTODO DE LAS TRANSICIONES INDIRECTAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA BANDA DE ENERGÍAS PROHIBIDAS (BAND- GAP) DE LA TITANIA A PARTIR DE MEDICIONES DE ABSORBANCIA

Una parte muy importante es la determinación experimental de los valores de las bandas de energía prohibida de la titania, para los tres sistemas, basadas en las mediciones experimentales de absorbancias. Por ello, se empleará el método de las transiciones indirectas, que se describe a continuación.

Los valores más precisos de la banda prohibida de energía se obtienen por absorción óptica [52, 71- 74]. En la figura 1.6a, el umbral de la absorción óptica continua a la frecuencia ω_g determina el salto de energía $E_g = \hbar \cdot \omega_g$. En los procesos de absorción directa el cristal absorbe un fotón y se forma el par electrón - hueco. En los procesos de absorción indirecta, Figura 1.6b, el mínimo de la banda prohibida de energía de la estructura de bandas lleva consigo electrones y huecos separados por un vector de onda k_c . En este caso, una transición directa de un fotón a la energía de brecha mínima, no puede satisfacer los requisitos de conservación del vector de onda, porque los vectores de onda del fotón son despreciables frente a k_c , en los valores de la energía que interesan (≈ 1 eV).

Pero si en el proceso se crea un fonón de vector de onda K y frecuencia Ω , entonces se tiene:

$$k(\text{fotón}) = k_c + K \approx 0; \hbar \cdot \omega = E_g + \hbar \cdot \Omega \dots \dots \dots \text{ecuación 1.9.}$$

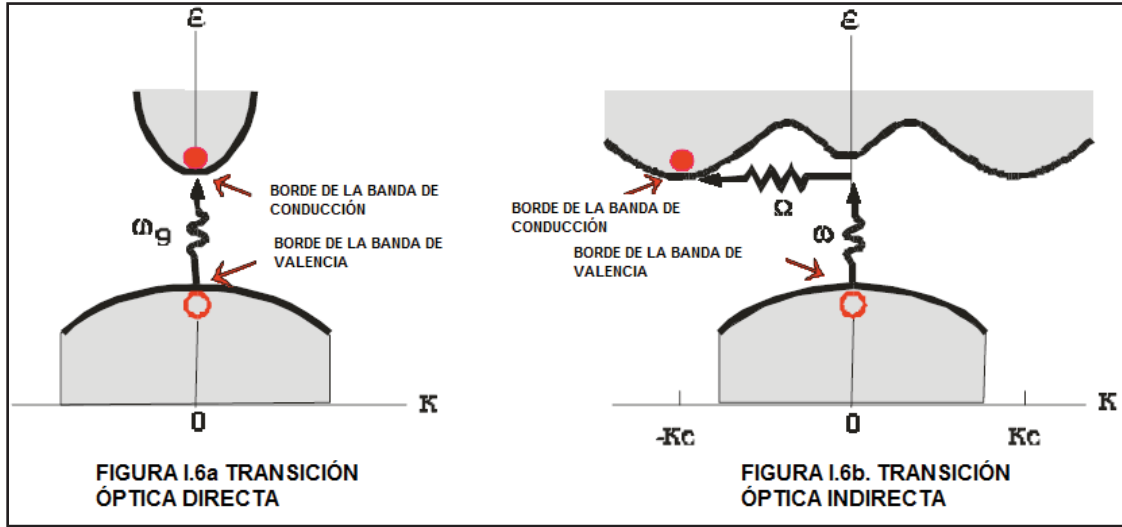


Figura 1.6. Método de las transiciones indirectas.

Como lo exigen las leyes de conservación, la energía del fonón, $\leftarrow.\Omega$, será en general mucho menor que E_g : un fonón, aunque tenga un gran vector de onda, es una fuente poco costosa de momento, ya que las energías características de los fonones son pequeñas ($\approx 0,02$ a $0,05$ eV) en relación con la banda prohibida de energía. Si la temperatura es tan elevada que el fonón necesario ya se ha excitado térmicamente en el cristal, es posible que se tenga también un proceso de absorción de fotón. La banda prohibida puede también deducirse de la dependencia de la conductividad con la temperatura o de la concentración de portadores en la zona intrínseca, pero únicamente las medidas ópticas determinan si la banda prohibida es directa o indirecta. Es sabido que para semiconductores puros, como el Si y Ge, los bordes de banda están conectados por una transición indirecta. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, para el caso de una transición óptica indirecta, se tiene que:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A_i(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{ecuación 1.10}$$

Donde:

α es la absorbancia, unidades arbitrarias.

$h\nu$ es la energía del fotón, eV. $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J.

A_i es un parámetro independiente de la energía del fotón, para las transiciones respectivas, eV.

E_g es la brecha de energía prohibida (band- gap), eV, que es el parámetro que se desea determinar.

La determinación de $h\nu = E$, se hace utilizando la siguiente ecuación:

$$h\nu = E = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots \text{ecuación 1.11.}$$

Donde:

E = energía del fotón, eV.

h = constant de Planck = 6.34×10^{-34} J*s.

c = velocidad de la luz en el vacío = 2.998×10^8 m/s.

λ = longitud de de onda, m.

Por lo tanto, la ecuación (1.10) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$(\alpha E)^{1/2} = A_i(E - E_g) \dots \dots \dots \text{ecuación 1.12.}$$

Si se grafica $(\alpha E)^{1/2}$ vs E , E_g puede determinarse como la intersección a $(\alpha E)^{1/2} = 0$, en la gráfica correspondiente por extrapolación de una región aparentemente lineal [52].

1.11. MICROBIOLOGÍA

En este apartado, se tratará lo referente a la parte microbiológica, en la que se describe brevemente lo que es una célula animal, bacteria, los diferentes tipos de membranas celulares y los medios de cultivo que se emplearon.

1.11.1. Célula animal

Una célula animal es un tipo de célula eucariota de la que se componen muchos tejidos en los animales. La célula animal se diferencia de otras eucariotas, principalmente de las células vegetales, en que carece de pared celular y cloroplastos, y que posee vacuolas más pequeñas. Debido a la ausencia de una pared celular rígida, las células animales pueden adoptar una gran variedad de formas, e incluso una célula fagocitaria puede de hecho rodear y engullir otras estructuras. Está dividida en 12 partes: membrana celular, mitocondria diminuta, cromatina, lisosoma, aparato del golgi, citoplasma, nucleoplasma, núcleo, nucleolo, centriolos, ribosoma y membrana plasmática.

1.11.2. Bacteria

El término "*bacteria*" se refiere a todos los microorganismos procariotas, es decir, aquéllos sin núcleo celular diferenciado [85].

Las bacterias son organismos relativamente sencillos. Sus dimensiones son muy reducidas, unos 2 μm de ancho por 7-8 μm de longitud en la forma cilíndrica (bacilo) de tamaño medio; aunque son muy frecuentes las especies de 0,5-1,5 μm . Carecen de un núcleo delimitado por una membrana aunque presentan un nucleoide, una estructura elemental que contiene una gran molécula circular de ADN. El citoplasma carece de orgánulos delimitados por membranas y de las formaciones protoplasmáticas propias de las células eucariotas. En el citoplasma se pueden apreciar plásmidos, pequeñas moléculas circulares de ADN que coexisten con el nucleoide, contienen genes y son comúnmente usados por las bacterias en la conjugación. El citoplasma también contiene vacuolas

(gránulos que contienen sustancias de reserva) y ribosomas (utilizados en la síntesis de proteínas). Una membrana citoplasmática compuesta de lípidos rodea el citoplasma y, al igual que las células de las plantas, la mayoría posee una pared celular, que en este caso está compuesta por peptidoglicano (mureína). Algunas bacterias, además, presentan una segunda membrana lipídica (membrana externa) rodeando a la pared celular. El espacio comprendido entre la membrana citoplasmática y la pared celular (o la membrana externa si esta existe) se denomina espacio periplásmico. Algunas bacterias presentan una cápsula y otras son capaces de evolucionar a endosporas, estadios latentes capaces de resistir condiciones extremas. Entre las formaciones exteriores propias de la célula bacteriana destacan los flagelos y los pili (figura 1.7) [85].

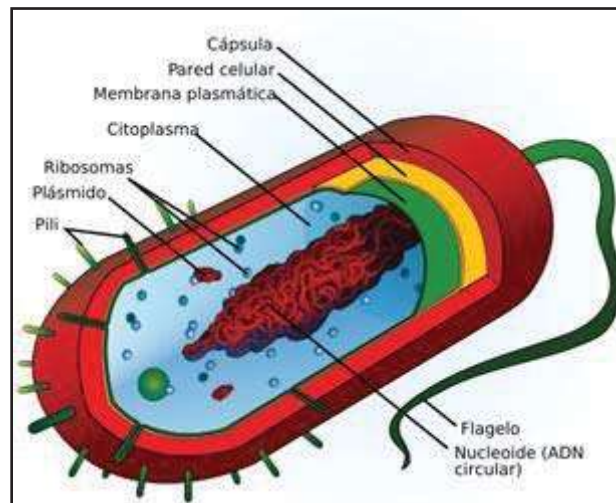


Figura 1.7. Estructura de una bacteria [85].

1.11.3. Estructuras extracelulares

Las bacterias disponen de una pared celular que rodea a su membrana citoplasmática. Las paredes celulares bacterianas están hechas de peptidoglicano (llamado antiguamente mureína). Esta sustancia está compuesta por cadenas de polisacárido enlazadas por péptidos inusuales que contienen aminoácidos D. Las paredes celulares bacterianas son distintas de las que tienen plantas y hongos, compuestas de celulosa y quitina, respectivamente. El

antibiótico penicilina puede matar a muchas bacterias inhibiendo un paso de la síntesis del peptidoglicano [86].

Existen dos diferentes tipos de pared celular bacteriana denominadas Gram-positiva y Gram-negativa, respectivamente [86]. Estos nombres provienen de la reacción de la pared celular a la tinción de Gram, un método tradicionalmente empleado para la clasificación de las especies bacterianas. Las bacterias Gram-positivas tienen una pared celular gruesa que contiene numerosas capas de peptidoglicano en las que se inserta ácido teicoico. En cambio, las bacterias Gram-negativas tienen una pared relativamente fina, consistente en unas pocas capas de peptidoglicano, rodeada por una segunda membrana lipídica (la membrana externa) que contiene lipopolisacáridos y lipoproteínas. La mayoría de las bacterias tienen paredes celulares Gram-negativas. Estas diferencias en la estructura de la pared celular dan lugar a diferencias en la susceptibilidad antibiótica. Por ejemplo, la vancomicina puede matar solamente a bacterias Gram-positivas y es ineficaz contra patógenos Gram-negativos, tales como *Haemophilus influenzae* o *Pseudomonas aeruginosa*. Dentro del filo Actinobacteria cabe hacer una mención especial al género *Mycobacterium*, el cual, si bien se encuadra dentro de las Gram positivas, no parece serlo desde el punto de vista empírico, ya que su pared no retiene el tinte. Esto se debe a que presentan una pared celular poco común, rica en ácidos micólicos, de carácter hidrófobo y ceroso y bastante gruesa, lo que les confiere una gran resistencia (figura 1.8).

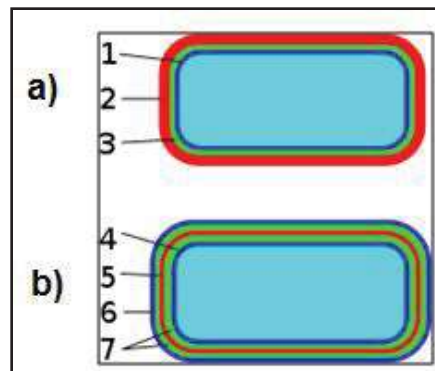


Figura 1.8. Paredes celulares bacterianas. a) Bacteria Gram positiva. 1-membrana citoplasmática, 2-pared celular, 3-espacio periplásmico. b) Bacteria Gram negativa. 4-membrana citoplasmática, 5-pared celular, 6-membrana externa, 7-espacio periplásmico [86].

1.11.4. *E. coli*

Es quizás el organismo procarionte más estudiado por el ser humano, se trata de una bacteria que se encuentra generalmente en los intestinos animales y por ende en las aguas negras. Fue descrita por primera vez en 1885 por Theodore von Escherich, bacteriólogo alemán, quién la denominó *Bacterium coli*. Posteriormente la taxonomía le adjudicó el nombre de *Escherichia coli*, en honor a su descubridor. Ésta y otras bacterias son necesarias para el funcionamiento correcto del proceso digestivo. Además produce vitaminas B y K. Es un bacilo que reacciona negativamente a la tinción de Gram (gram-negativo), es anaeróbico facultativo, móvil por flagelos que rodean su cuerpo (figura 1.9) [85- 90].

Es una bacteria utilizada frecuentemente en experimentos de genética y biotecnología molecular.



Figura 1.9. *E. coli* presenta unas 100-200 fimbrias que utiliza para adherirse a las células epiteliales o al tracto urogenital [90].

Aunque la mayoría de las cepas de la *E. coli* son inocuas y viven en los intestinos de los seres humanos y animales saludables, algunas cepas (como la O157:H7) producen una potente toxina y pueden ocasionar enfermedades graves como el Síndrome urémico hemolítico.

Mariana A. Rivero *et. al.*, [31], estudiaron el síndrome urémico hemolítico (SUH), que es un desorden multisistémico caracterizado por presentar insuficiencia renal aguda, anemia hemolítica microangiopática y trombocitopenia. Constituye la principal causa de insuficiencia renal aguda y la segunda causa de insuficiencia renal crónica y de trasplante

renal en niños en Argentina. Actualmente, Argentina presenta el registro más alto de SUH en todo el mundo, con aproximadamente 420 casos nuevos declarados anualmente y una incidencia de 12.2/100 000 niños menores de 5 años de edad. Se reconocen múltiples agentes etiológicos, aunque se considera a la infección por *Escherichia coli* enterohemorrágica (EHEC) como la principal etiología de SUH. La gran mayoría de brotes epidémicos y casos esporádicos en humanos se han asociado con el serotipo O157:H7, aunque otros serotipos han sido también aislados, y éstos son un subgrupo de *E. coli* verocitotoxigénico (VTEC).

1.11.4.1. Cepa XL1 Blue, de la *E. coli*

Es una cepa de *E. coli* ampliamente utilizada en el laboratorio de biología molecular debido a que tiene mutaciones artificiales que la hacen apropiada para el trabajo con plasmidios recombinantes (mutaciones *endA1*, *recA*, *hsdR*) y permite la selección de recombinantes por alpha complementación (mutaciones *lacIq* y *Z.M15*). *Z.M15* es una mutación en el gen *LacZ* que hace se exprese la enzima Beta-galactosidasa sin la subunidad alpha [91-93].

Plasmidio pUC19 de esta cepa: se puede decir que es uno de los plasmidios más usados. Contiene el gen de resistencia a ampicilina.

1.11.5. Cultivos

Un cultivo es el crecimiento de poblaciones microbianas de forma controlada en un medio artificial.

Un cultivo según su composición química puede ser:

- Sintéticos: Tiene una composición química definida.
- Complejos: su composición es no conocida, no sirve para purificar los compuestos, pero en ellos puede crecer cualquier microorganismo. (Por ejemplo: caldo glucosado). Según el

estado físico del medio, los cultivos pueden ser: líquidos, sólidos, semisólidos. Depende de si el agar es más o menos gelatinoso. El agar es un compuesto formado por agarosa que es un polímero de galactosa al 70% y de agarpectina al 30%. Es sólido cuando existe el 1.5-2% de agar, semisólido cuando la concentración es de 0.15-0.4% y es líquido cuando hay menos del 0.15% de agar.

1.11.5.1. Medio de cultivo Luria Bertani (L. B.)

Este medio se utiliza sobre todo para crecimiento de bacterias. También se conoce como Caldo de Luria o Caldo de Luria-Bertani.

Las formulaciones de los medios Luria Bertani han sido un estándar de la industria para la cultivación de *E. coli* desde los años 50. La fórmula original fue diseñada por Giuseppe Bertani y publicada en 1951 [94- 96].

Hay varias formulaciones comunes de dicho medio. Aunque son diferentes, comparten generalmente una composición algo similar de los ingredientes usados para promover crecimiento, incluyendo el siguiente:

- Péptidos.
- Vitaminas (como vitamina B)
- Oligoelementos (por ejemplo: nitrógeno, sulfuro, magnesio)
- Minerales

Los péptidos se proporcionan por medio de la adición de triptona. Las vitaminas y ciertos oligoelementos son proporcionados por el extracto de levadura. Los iones del sodio para el transporte y el equilibrio osmótico se proporcionan por el cloruro de sodio.

Para la preparación de LB, se deben mezclar en agua destilada los siguientes componentes y agitar completamente:

-
- Triptona.
 - Extracto de levadura.
 - Cloruro de sodio.

Además, el pH debe mantenerse entre 7.5- 8 (por lo general no hace falta agregar hidróxido de sodio para esto, pero de ser necesario, se debe hacer si se tiene un pH ligeramente ácido).

CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describirá la parte experimental del trabajo de investigación. Esta se dividió en dos partes: ciencia de materiales, y microbiología. La parte inicial de ciencia de materiales, es la correspondiente a las materias primas. Posteriormente, se explica el diseño experimental empleado para los tres sistemas estudiados (100% titania, 90 % titania- 10 % alúmina, y 80% titania- 20% alúmina). También, se explica a detalle el procedimiento para sintetizar las películas y finalmente, la parte correspondiente a microbiología, para probar la actividad fotocatalítica de las películas.

2.1. CIENCIA DE MATERIALES

2.1.1 MATERIAS PRIMAS

Los precursores orgánicos utilizados para la síntesis de los soles fueron: $Ti(O-nBu)_4$ y $Al(O-sBu)_3$ (Aldrich). El pH de las soluciones durante la síntesis fue ajustado con $NH_4(OH)$ (Fisher Chemicals).

Como solventes se emplearon alcohol etílico y agua desionizada.

Es muy importante mencionar, que se emplearon ambos butóxidos cuando se prepararon los soles para los dos sistemas mixtos. En el caso del sistema 100% titania, solamente se empleó el butóxido de titanio.

2. 1.2. DEPOSICIÓN DE TITANIO SOBRE VIDRIO MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Sobre el vidrio Corning^R se depositó una película de Ti metálico mediante pulverización catódica (sputter modelo INTERCOVAMEX TE12P , sistema de deposición con campana de Pyrex de 12” x 12 “, base en acero inoxidable, sistema de bombeo turbomolecular, medidor de vacío pirani digital, presión mínima de 2×10^{-6} Torr, CINVESTAV Querétaro, figura 2.1). Las condiciones de depósito por sputtering fueron 100 W durante 5 minutos, para todas las muestras.



Figura 2.1. Equipo para deposición por sputtering.

2. 1. 3. PREPARACIÓN DE SOLES PRECURSORES DE TiO_2 Y Al_2O_3

(a) Preparación de sol precursor de TiO_2 .

- 1.- El butóxido de titanio y etanol se mezclan, en agitación constante por una hora.
- 2.- Se prepara una solución acuosa del hidróxido de amonio, 4% en peso de NH_4OH . Esta solución se debe agregar a la solución del paso 1. Se debe mantener la agitación constante por dos horas más.
- 3.- Una vez transcurridas las dos horas, se ha formado el sol, con una concentración 0.001 M de butóxido de titanio.

(b) Preparación de sol precursor de $TiO_2-Al_2O_3$.

- 1.-. Los butóxidos de titanio y aluminio, así como el etanol se mezclan, en agitación constante por una hora. Para el sol que se empleará para el sistema A1, se agregaron 10% mol de butóxido de aluminio y 90% mol de butóxido de titanio. Para el sol que se empleará en el sistema A2, se agregaron 20% mol de butóxido de aluminio y 80% mol de butóxido de titanio.

2.- Se prepara una solución acuosa del hidróxido de amonio, 4% en peso de NH_4OH . Esta solución se debe agregar a la solución del paso 1. Se debe mantener la agitación constante por dos horas más.

3.- Una vez transcurridas las dos horas, se ha formado el sol, con una concentración 0.001 M de ambos butóxidos.

2.1.4 DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3^2

El diseño 3^2 , consta de dos factores (o dos variables), con tres niveles cada uno. Como hay $3^2 = 9$ combinaciones de tratamientos o nueve experimentos), existen 8 grados de libertad entre ellas, Los efectos principales A y B tienen dos grados de libertad cada uno, y la interacción AB tiene cuatro grados de libertad.

Para la deposición electroforética de los soles preparados, se hizo un diseño experimental factorial 3^2 para cada uno de los tres sistemas en cuestión, como se muestra en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Claves para los tres sistemas a desarrollar.

TiO₂	Al₂O₃	Clave del sistema
100 %	0 %	T
90%	10 %	A1
80%	20%	A2

Para cada uno de los tres sistemas, se hizo un diseño experimental factorial 3^k , como se ilustra en la figura 2.2.

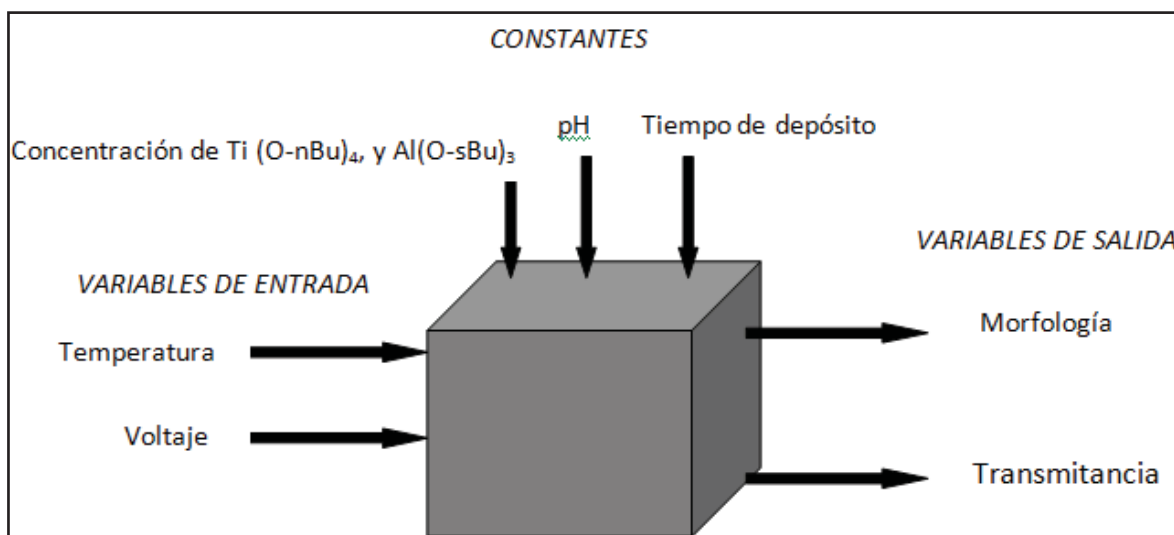


Figura 2.2. Diseño experimental 3^k para cada sistema.

2. 1. 4.1 Diseño experimental factorial 3^k para los sistemas T, A1 y A2.

En la tabla 2.2, se muestran los valores de las variables para los tres sistemas (que serán las mismas).

Tabla 2.2. Valores de las variables de entrada para los sistemas T, A1 y A2.

VARIABLE	CLAVE	NIVEL BAJO (-1)	NIVEL MEDIO (0)	NIVEL ALTO (+1)
Voltaje (V)	V	4	5	6
Temperatura de sinterización(°C)	t	500	600	700

En la tabla 2.3, se muestran las claves para cada uno de los experimentos para los tres sistemas.

Tabla 2.3. Clave de cada experimento para los sistemas T, A1 y A2.

Temperatura	Voltaje	Clave del experimento, sistema T	Clave del experimento, sistema A1	Clave del experimento, sistema A2
+1	+1	T1	1 A1	1 A2
+1	0	T2	2 A1	2 A2
+1	-1	T3	3 A1	3 A2
-1	+1	T4	4 A1	4 A2
-1	0	T5	5 A1	5 A2
-1	-1	T6	6 A1	6 A2
0	+1	T7	7 A1	7 A2
0	0	T8	8 A1	8 A2
0	-1	T9	9 A1	9 A2

2.1.5. DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD)

Para llevar a cabo la depositación de las películas se utilizó el vidrio con Ti metálico (preparado en el paso 2.1.2) como ánodo y una placa de acero inoxidable como cátodo (véase figura I.5), ambos electrodos conectados a una fuente de poder (Lambda LA-300), y a las condiciones de operación (intensidad de corriente y tiempo) descritas previamente.

El pH al cual se lleva a cabo la depositación electroforética, indicará si el vidrio con Ti metálico será empleado como ánodo o como cátodo. Ya que en un sol con pH ácido, predominará la concentración de H^+ , lo cual hará que las partículas tiendan a migrar al electrodo con carga negativa (cátodo). Por el contrario, en un sol con pH básico, predominará la concentración de OH^- , lo cual hará que la depositación de la película se lleve a cabo en el ánodo. El pH al cual se trabajó en la depositación de las películas fue de 10.

2.1.6. TRATAMIENTO TÉRMICO

(a) Para muestras sinterizadas a 500°C

La temperatura comienza en 25° C, con una rampa de calentamiento de 5°/min, hasta alcanzar 200°C, permaneciendo a esta temperatura por media hora, para evitar que se formen fracturas en la película si la temperatura se eleva continuamente hasta los 500°C. Posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma rampa de calentamiento, hasta llegar a 500°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C (figura 2.3 (a)).

(b) Para muestras sinterizadas a 600°C

La temperatura comienza en 25° C, con una rampa de calentamiento de 5°/min, hasta alcanzar 300°C, permaneciendo a esta temperatura por una hora; posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma rampa de calentamiento, hasta llegar a 600°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C (figura 2.3 (b)).

(c) Para muestras sinterizadas a 700°C

La temperatura comienza en 25° C, con una rampa de calentamiento de 5°/min, hasta alcanzar 500°C, permaneciendo a esta temperatura por una hora; posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma rampa de calentamiento, hasta llegar a 700°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C (figura 2.3 (c)).

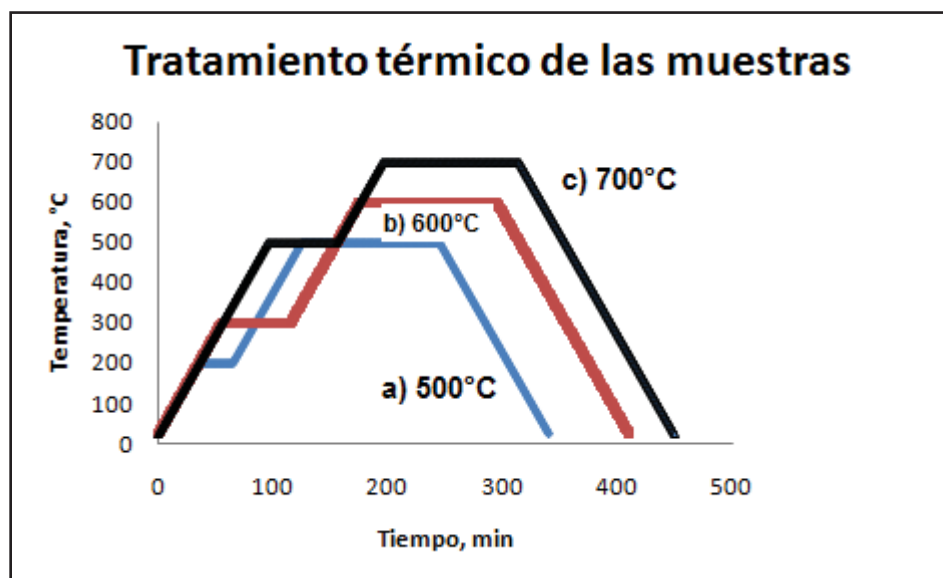


Figura 2.3. Tratamiento térmico de las muestras sinterizadas a: a) 500°C, b) 600°C, y c) 700°C.

2.1.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA), difracción de rayos X, difracción fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectrofotometría UV- vis, y se probó la actividad fotocatalítica de las películas para los tres sistemas, mediante la eliminación de la cepa XL1 blue de la *E. coli*.

(a) *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Mediante microscopía electrónica de barrido (imágenes de bajas ampliaciones: equipo marca JEOL modelo JSM- 6400, IIM- UMSNH; para imágenes de altas ampliaciones y determinación de espesores, equipo marca HITACHI S-4500, Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto), fue posible establecer la morfología de las partículas que forman las películas, así como los espesores de las mismas. Las composiciones químicas elementales fueron determinadas mediante estudios de microanálisis (EDS) en el microscopio electrónico de barrido.

(b) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante microscopía electrónica de transmisión (microscopio marca PHILIPS, IIM-UMSNH), se logró el análisis nanoestructural y cristalográfico de las películas. Para la preparación de la muestra, se tomó una cantidad muy pequeña de polvo para cada uno de los tres sistemas y se dispersó en alcohol isopropílico mediante ultrasonido por 5 minutos; después se colocó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón, se secó y se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis.

(c) Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Mediante esta técnica (equipo marca DIMENSION 3100, Digital Instruments, CINVESTAV- Querétaro) se determinó la topografía y rugosidad de las películas.

(d) Difracción de rayos X

Para todas las muestras analizadas, se empleó un difractómetro de rayos X (marca SIEMENS D5000, Department of Chemistry, University of Toronto), operando a 50 kV/35 mA. Se usó una fuente $\text{CuK}\alpha$, combinada con un detector de estado sólido KeveX, para la eliminación de la radiación CuK . Los datos experimentales fueron colectados en modo lento (ss: $0.02^\circ/\text{t}$: 2.5s por paso) en un rango de $10^\circ - 60^\circ$ (2-theta). Se determinó la fase presente de la titania.

(e) XPS

Las muestras analizadas por XPS, se llevaron a cabo en un equipo con un tamaño de haz de 400 μm (marca THERMO SCIENTIFIC K-Alpha XPS, Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto), la fuente para XPS se corrió a 150 eV por paso. Se determinaron las energías de enlace asociadas con ambos óxidos: titania y alúmina. Fue posible determinar con precisión cuál era la composición estequiométrica

(f) Espectrofotometría UV-vis

Mediante espectrofotometría UV-vis (espectrómetro UV- vis, marca PERKIN-ELMER, Lambda 35, FCFM-UMSNH), con una longitud de onda de 200 a 900 nm, fue posible conocer la transmitancia de las películas, así como su absorbancia. Con los valores de absorbancia, y empleando el método de las transiciones indirectas, fue posible determinar los valores de las brechas de energía para muestras de los tres sistemas.

(g) Actividad fotocatalítica de las películas

Se llevó a cabo como se explica en la metodología experimental, correspondiente a la parte de *microbiología*. Se seleccionaron las películas que dieron los mejores resultados al ser caracterizadas por las técnicas anteriores; se eligió una película para cada uno de los tres sistemas.

La metodología para la síntesis y posterior caracterización de las películas, se resume en la figura 2.4.

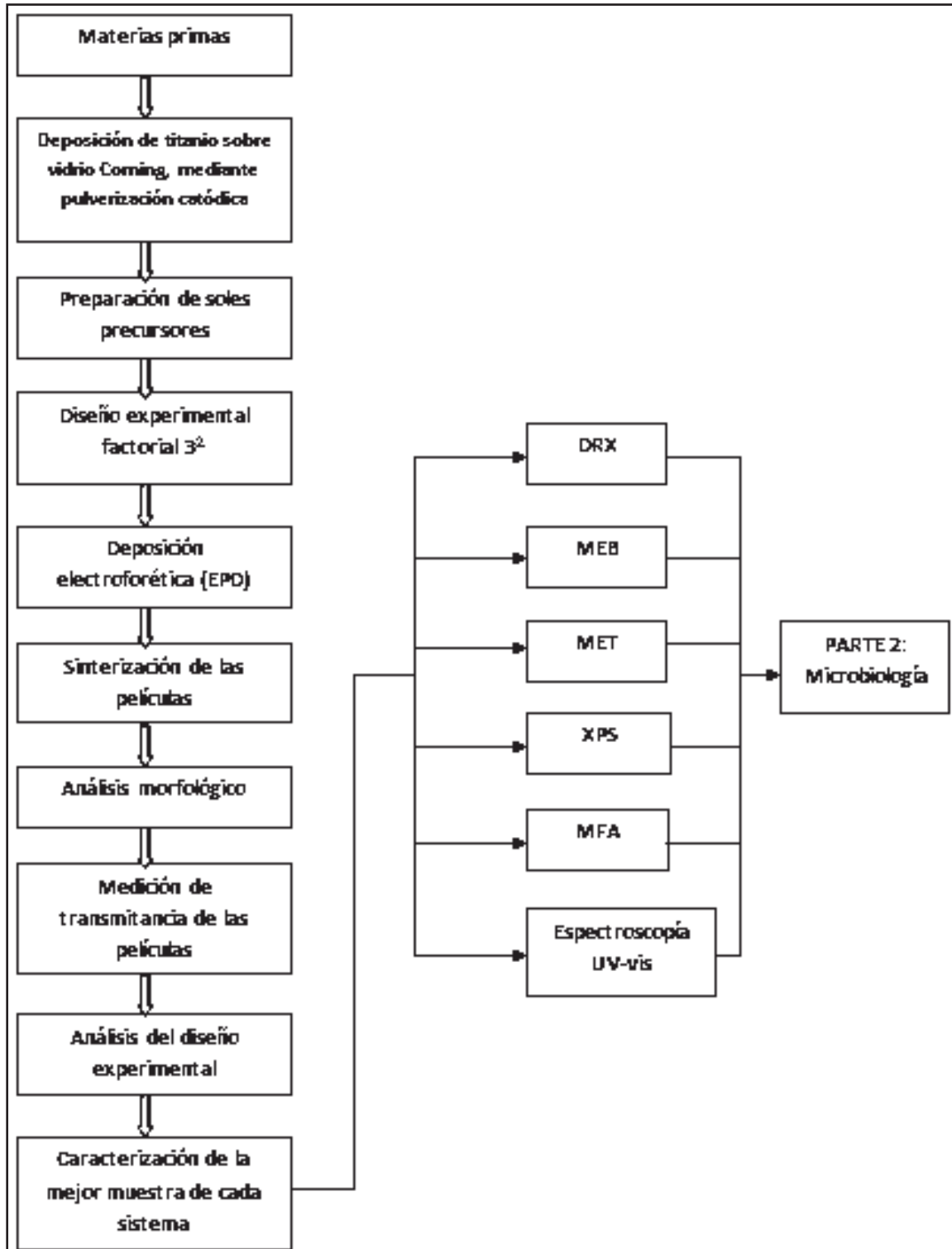


Figura 2.4. Diagrama de la metodología experimental para la parte de ciencia de materiales.

2.2. MICROBIOLOGÍA

En esta parte, se explica la metodología que se siguió, para poder realizar las pruebas de actividad fotocatalítica de las tres mejores muestras para los tres sistemas (una muestra por cada sistema).

2.2.1 PREPARACIÓN DE CULTIVOS DE E. COLI Y PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS

Primero se realizó la preparación de dos medios ricos en nutrientes (que favorecen el crecimiento bacteriano), el primero para hacer la preparación de cultivos en medio líquido, y el segundo para los cultivos en medio sólido en cajas petri.

2.2.1.1. Preparación de medio para cultivos líquidos (medio L.B.)

Para preparar 1 litro, se necesitan las siguientes cantidades:

Extracto de levadura	5.0 gr
Triptona	10.0 gr
NaCl	10.0 gr

Los componentes anteriores se disolvieron en 800 ml de agua destilada, se ajustó el pH en un rango de 7.5-8 con NaOH (si es necesario), aforar a 1 litro con agua destilada, y esterilizar.

2.2.1.2. Preparación de medio para cultivos sólidos, en caja petri

Para preparar 1 litro, se necesitan las siguientes cantidades:

Extracto de levadura	5.0 gr
Triptona	10.0 gr
NaCl	10.0 gr
Agar bacteriológico	5.0 gr

Posteriormente, se disuelven los contenidos anteriores en 795 mL de agua destilada, y se aforan a 1 L. Una vez hecho esto, se deben verter aproximadamente 20 mL de la solución anterior en cada caja petri. Las cajas petri ya estarán listas para hacer cultivos posteriores.

2.2.1.3. Cultivos de la cepa XL1 blue de la bacteria *E. coli*

Todo el manejo y cultivo de bacterias se debe hacer en condiciones de esterilidad. Para ello, se debe trabajar en campana de flujo laminar (marca LAB TECH, CMEB-UMSNH). Se debe encender la lámpara de luz UV durante 15 minutos.

Los cultivos de la cepa XL1 blue de la *E. coli*, fueron hechos en cajas petri. Como se trató de cultivos en medio sólido, las cajas petri fueron colocadas en una incubadora (marca SHEL-LAB, modelo 1545, CMEB-UMSNH) a 37°C durante 18 hrs.

Una vez transcurrido este tiempo, las dos cajas deben ser mantenidas en refrigeración hasta el momento de usarlas.

2.2.1.4. Preparación de preinóculo

Para la preparación del preinóculo se llevaron a cabo los pasos siguientes (todo se hizo en condiciones de esterilidad, en la campana de flujo laminar):

- 1) Se tomaron 3 tubos estériles de plástico de 25 mL.
- 2) Se tomó el frasco con L.B. del refrigerador, y se introdujo en agua tibia hasta que éste se encontrara a temperatura ambiente. Así mismo, una caja petri conteniendo cultivos de la cepa XL1 Blue debe ser tomada del refrigerador también.
- 3) A cada tubo se le adicionaron 3 mL de L.B.
- 4) Unas pinzas de acero inoxidable deben ser introducidas en alcohol etílico absoluto, y luego llevadas a la flama del mechero hasta que se calienten al rojo (para esterilizarlas).

-
- 5) Con éstas se toma un palillo de madera y se pica una de las colonias de *E coli*, que han crecido previamente en la caja petri. El palillo se introduce en uno de los tubos.
 - 6) El tubo se tapa, etiqueta y se lleva a una incubadora con agitación (marca ORBIT, CMEB-UMSNH), a 37 °C por 18 horas y a 200 rpm.
 - 7) El procedimiento se repite para el segundo y tercer tubos. La única diferencia del tercer tubo con respecto a los dos primeros, es que en este no se pica ninguna colonia de *E. coli*, sino que se introduce el palillo limpio únicamente. Esto para tener un tubo “control” y ver si los palillos estaban estériles o si se contaminaron con algún microorganismo diferente. Se espera que el tubo control no presente turbiedad en su contenido, sino que se vea transparente (del mismo color y apariencia que el medio L.B.). De no ser así, todo el procedimiento se debe repetir con palillos nuevos.

2.2.1.5. Experimentos para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas

(a) Preparación de inóculos

Para poder probar la actividad fotocatalítica de las películas, para los tres sistemas, se preparó un inóculo para cada una, así como un cuarto para comparación. Nuevamente, se trabajó en condiciones de esterilidad, usando la campana de flujo laminar.

Los cuatro inóculos se prepararon siguiendo los mismos pasos. La única diferencia fue que en el cuarto no se introdujo ningún vidrio con recubrimiento.

Los pasos que se siguieron fueron:

- 1) Se tomaron cuatro matraces de 100mL y se etiquetaron con los nombres de las tres películas, correspondientes a cada sistema. El cuarto matraz se etiquetó como “sin vidrio”.

-
- 2) La película correspondiente al sistema de titania pura, primero se irradió 15 min con luz UV (equipo marca STRAITAGENE, UV Stratalinker 2400, con $\lambda = 220$ nm, CMEB-UMSNH) antes de ser introducida en el inóculo, ya que la luz UV por sí sola destruye la membrana de las bacterias. Si no se hacía de esta manera no se podría conocer el efecto de las películas de titania, además, de no ser así, no quedaría descartada cualquier posibilidad de que las bacterias se hubiesen muerto por efecto de la luz UV. Las películas correspondientes a los sistemas del 10 y 20 % de alúmina, fueron colocadas bajo una lámpara de luz visible, para ser irradiadas por 15 minutos, antes de ser introducidas a los inóculos correspondientes.
 - 3) A los cuatro matraces se agregaron 28 mL de medio L.B. más 200 μ L de preinóculo. Todos los matraces fueron introducidos en hielo para evitar reducir el crecimiento bacteriano, antes de colocar los vidrios con los recubrimientos.
 - 4) Posteriormente se introdujeron los vidrios en los tres matraces correspondientes.
 - 5) Los cuatro tubos se llevaron a la incubadora con agitación a 37 °C, 18 horas y a 200rpm.
 - 6) Cada media hora se tomó una alícuota de 0.5 μ L de cada uno de los cuatro inóculos, comenzando con el tiempo cero, al inicio del experimento.

***(b) Preparación de diluciones 1:5000 y cultivos para cuantificar las UFC's
(Unidades Formadoras de Colonias)***

Las diluciones 1: 5000 se hicieron en base a experimentos previos, en los que se analizó a qué dilución se podían cuantificar de forma más clara y precisa las UFC's. Los pasos que se siguieron son (siempre en condiciones de esterilidad):

- 1) Tomar cuatro tubos estériles de plástico de 10 mL, y etiquetarlos. Tomar también 24 cajas petri del refrigerador y etiquetarlas. Se toman cuatro tubos para cada tiempo, es decir: se tomaron 6 alícuotas de 0.5 μ L con una micropipeta, por cada inóculo, y fueron cuatro, lo que da un total de 24 alícuotas y 24 tubos.

-
- 2) Cada alícuota se agregó a cada tubo conteniendo 2.5 mL de medio L.B. Se agitaron manualmente, y se tomaron 20 μ L de la mezcla, con una micropipeta.
 - 3) Los 20 μ L de la mezcla se agregaron con una micropipeta, a una caja petri, en forma de gota. Esto se hizo por duplicado, es decir, dos gotas por cada tiempo y por cada inóculo.
 - 4) Todas las cajas petri se llevan a la incubadora sin agitación a 37 °C, por 18 horas.
 - 5) Una vez transcurrido ese tiempo, todas las cajas se retiran de la incubadora y se procede a la cuantificación de las UFC's.

NOTA: la incubación con agitación se emplea sólo para cultivos en medio líquido.

La metodología para la parte microbiológica, se resume en la figura 2.5.

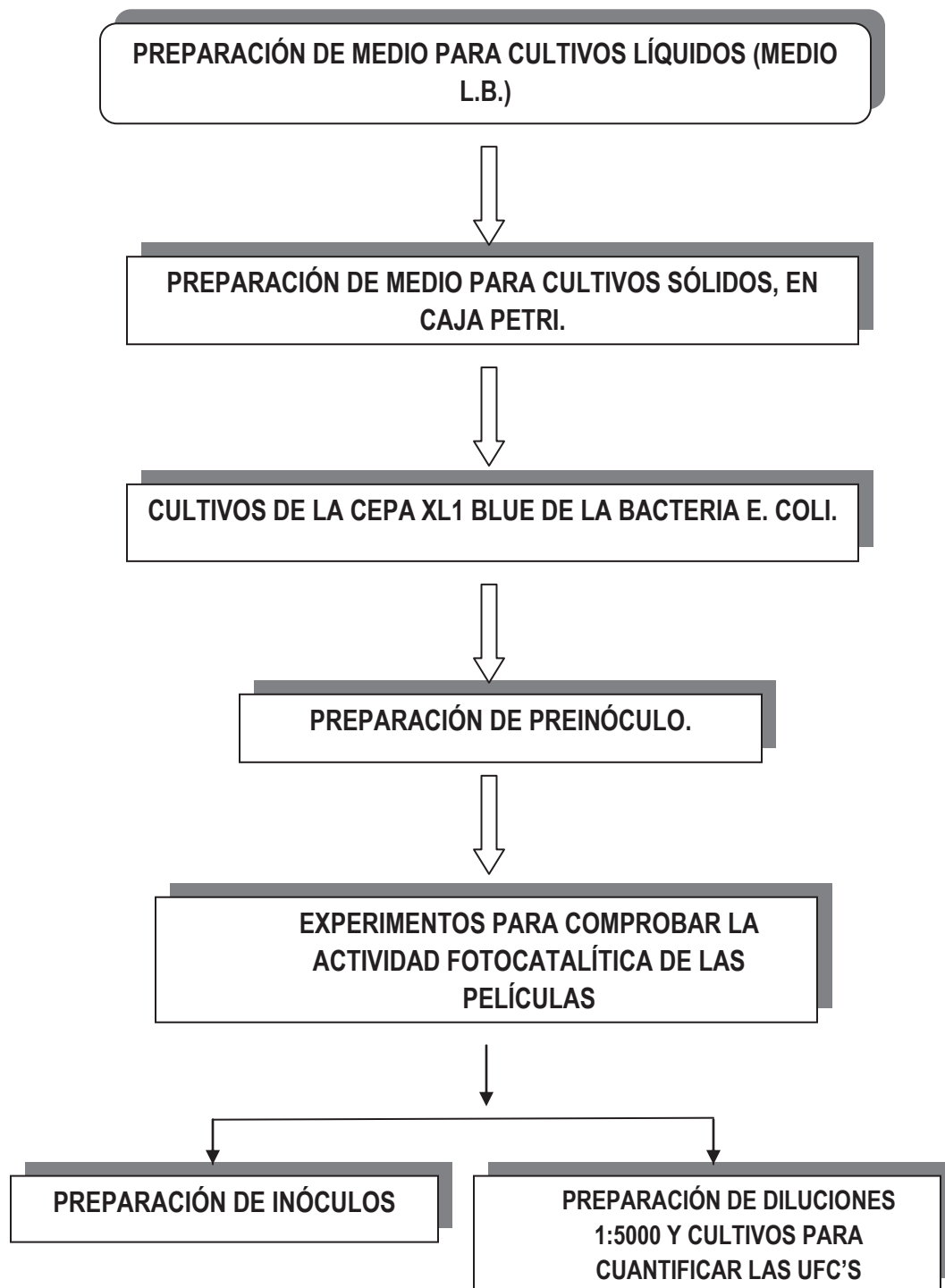


Figura 2.5. Diagrama de flujo resumiendo la metodología para la parte correspondiente a microbiología.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se dan a conocer los resultados obtenidos durante la experimentación, así como la interpretación y discusión de los mismos.

3.1. CARACTERIZACIÓN, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, DEL VIDRIO CORNING RECUBIERTO CON Ti EMPLEADO COMO SUSTRATO

Los portaobjetos de vidrio Corning, recubiertos con titanio mediante sputtering, empleados como sustrato para la síntesis de películas, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer la morfología de la película de titanio depositada sobre el vidrio.

En la figura 3.1(a) se puede apreciar que no hay fracturas en la película y que ésta es uniforme. En la figura 3.1 (b), se puede observar que a 1000x la película sigue siendo uniforme y además las partículas no se pueden apreciar en forma individual, lo que indica que su tamaño es pequeño, como era de esperarse, ya que sólo se hizo el depósito de una película de titanio a nivel atómico mediante sputtering, sobre el sustrato.

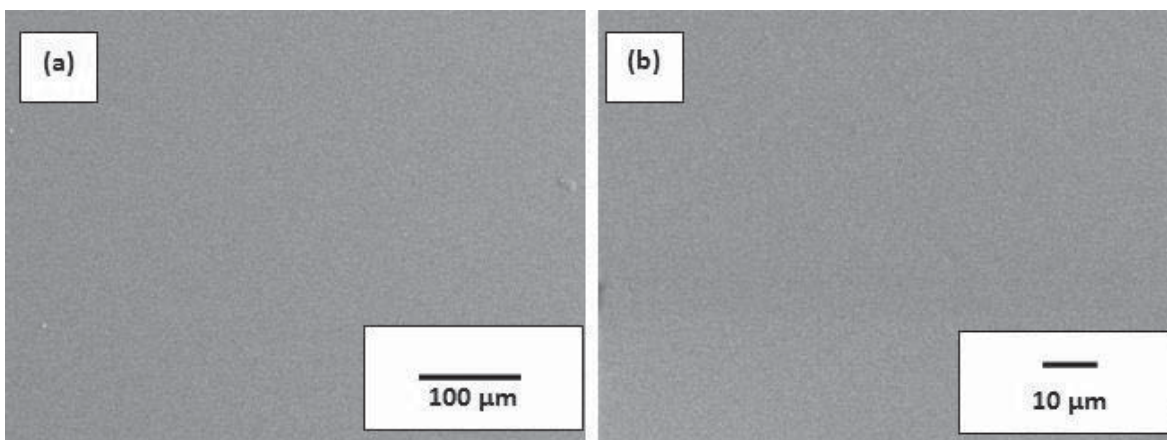


Figura 3.1 Imágenes de MEB, de la película de titanio depositada sobre el sustrato (a) 200x, (b) 1000x.

3.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DEL SUSTRATO

Los sustratos recubiertos con titanio, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, para conocer si sólo se encontraba presente la película de titanio o si éste se había oxidado, para formar TiO_2 .

La figura 3.2, muestra el difractograma de la película depositada sobre el sustrato, mostrando los picos bien definidos, que corresponden al titanio. Por otra parte, se puede observar la señal de material amorfo debida al sustrato. La línea en rojo muestra los patrones de difracción de la base de datos que se tiene para el titanio, para ser comparados con los obtenidos, que se muestran en negro. Los picos más intensos del titanio están presentes. No se detectó ninguna señal que correspondiera a algún óxido de titanio, por lo que se descarta la posibilidad de que la película de titanio depositada sobre el sustrato se hubiese oxidado. Es importante notar, que el pico más intenso que aparece para la muestra, no coincide con el más intenso para el patrón de la base de datos. Esto es debido a que la muestra analizada está orientada en la posición [002].

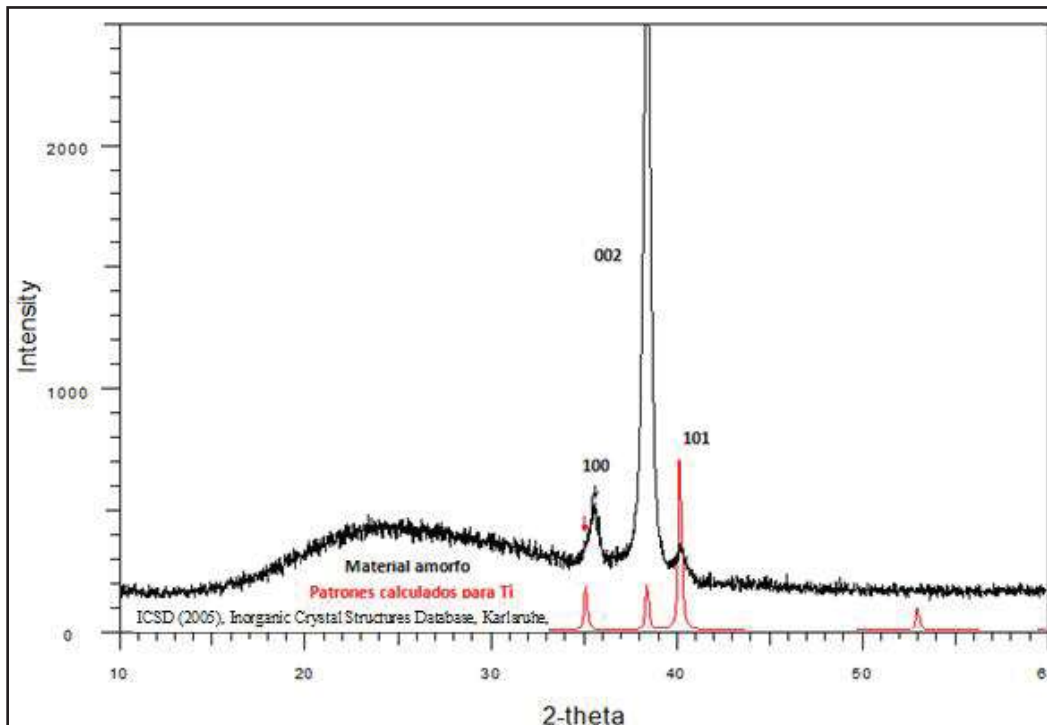


Figura 3.2 Difractograma de la película depositada sobre el sustrato mediante sputtering.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA T, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con base en el diseño experimental factorial para el sistema T, las nueve muestras para este sistema fueron caracterizadas mediante MEB, por ser la morfología una de las dos variables de salida del diseño.

En la figura 3.3a, la morfología de los recubrimientos de las muestras T1 a T6, puede ser observada, a 200x. La figura 3.3a (a), corresponde a la muestra T1, en la que se observan fracturas en la película. La figura 3.3a (b), corresponde a la muestra T2, no se aprecian fracturas considerables, pero sí es fácilmente visible que la película es muy rugosa. La figura 3.3a (c), corresponde a la muestra T3, las fracturas así como la alta rugosidad de la muestra son muy notorias. La figura 3.3a (d), corresponde a la muestra T4, en ésta, la película es uniforme sobre el sustrato, además no se aprecian ninguna fractura. Sólo son visibles algunos agregados de partículas sobre la superficie de la película. La figura 3.3a (e), corresponde a la muestra T5, que es muy similar a la morfología de la muestra T4, sólo que aquí ya no se aprecia ningún agregado de partículas de titanio sobre la superficie de la película. De todas las muestras para el sistema T, fue la muestra con las mejores características morfológicas. La figura 3.3a (f), corresponde a la muestra T6, se puede notar que hay algunos agregados sobre la superficie de la película, la película es más rugosa que la correspondiente a la muestra T5.

En la figura 3.3b, muestra la morfología de las muestras T7 a T9, del mismo sistema. La figura 3.3b (g), correspondiente a la muestra T7, muestra la morfología del recubrimiento, se observa una orientación de la película en forma horizontal; por otra parte, no se tiene uniformidad sobre toda el área analizada. La figura 3.3b (h), corresponde a la muestra T8. En esta imagen, es notorio que la película no es uniforme sobre el sustrato, por las variaciones de coloración que se pueden observar. Finalmente, la figura 3.3b (i), corresponde a la muestra T9. Ésta fue la muestra con las peores características morfológicas del sistema T, ya que la película no fue uniforme y sólo se depositó sobre algunas regiones del sustrato.

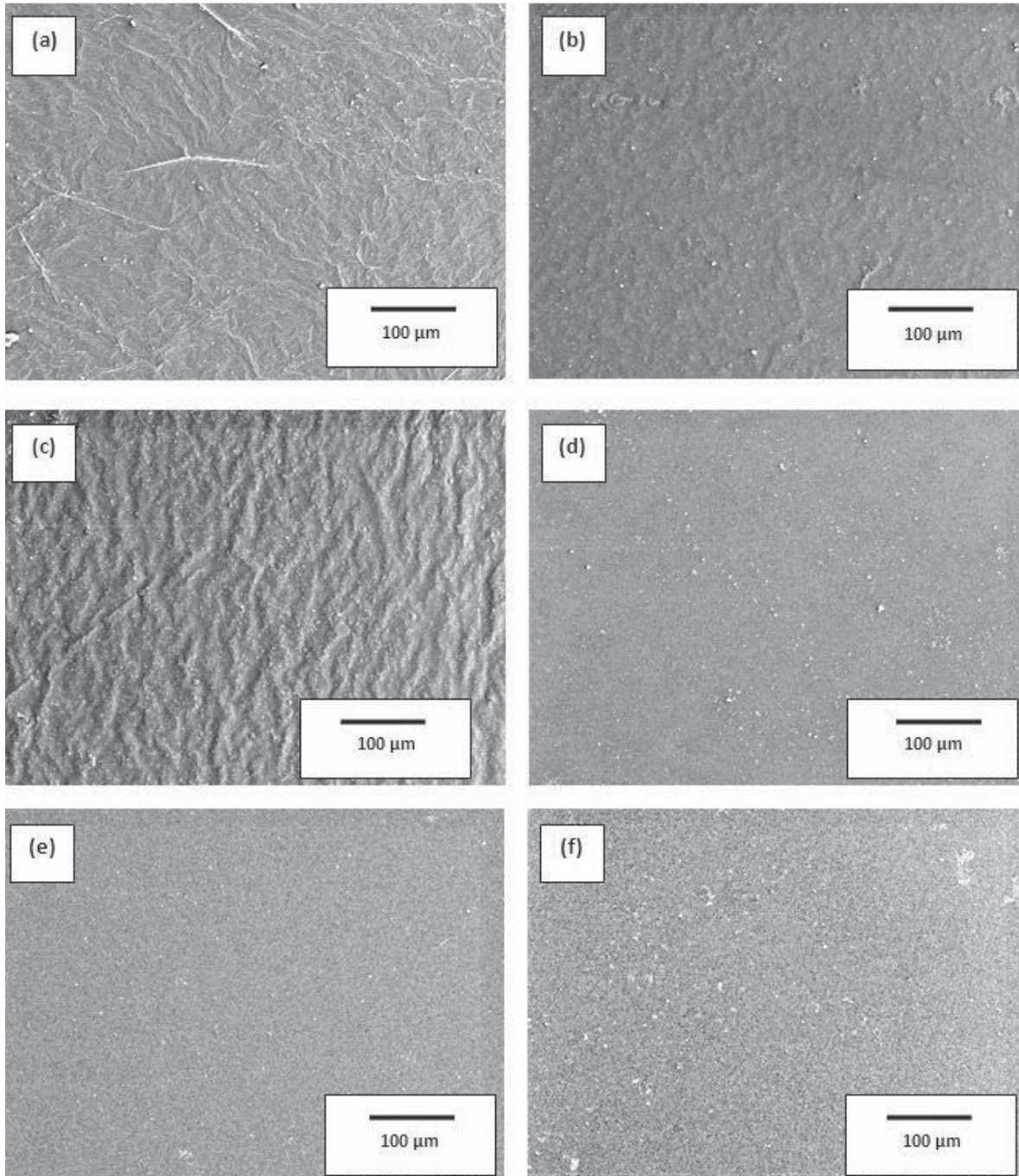


Figura 3.3a. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5 y (f) T6.

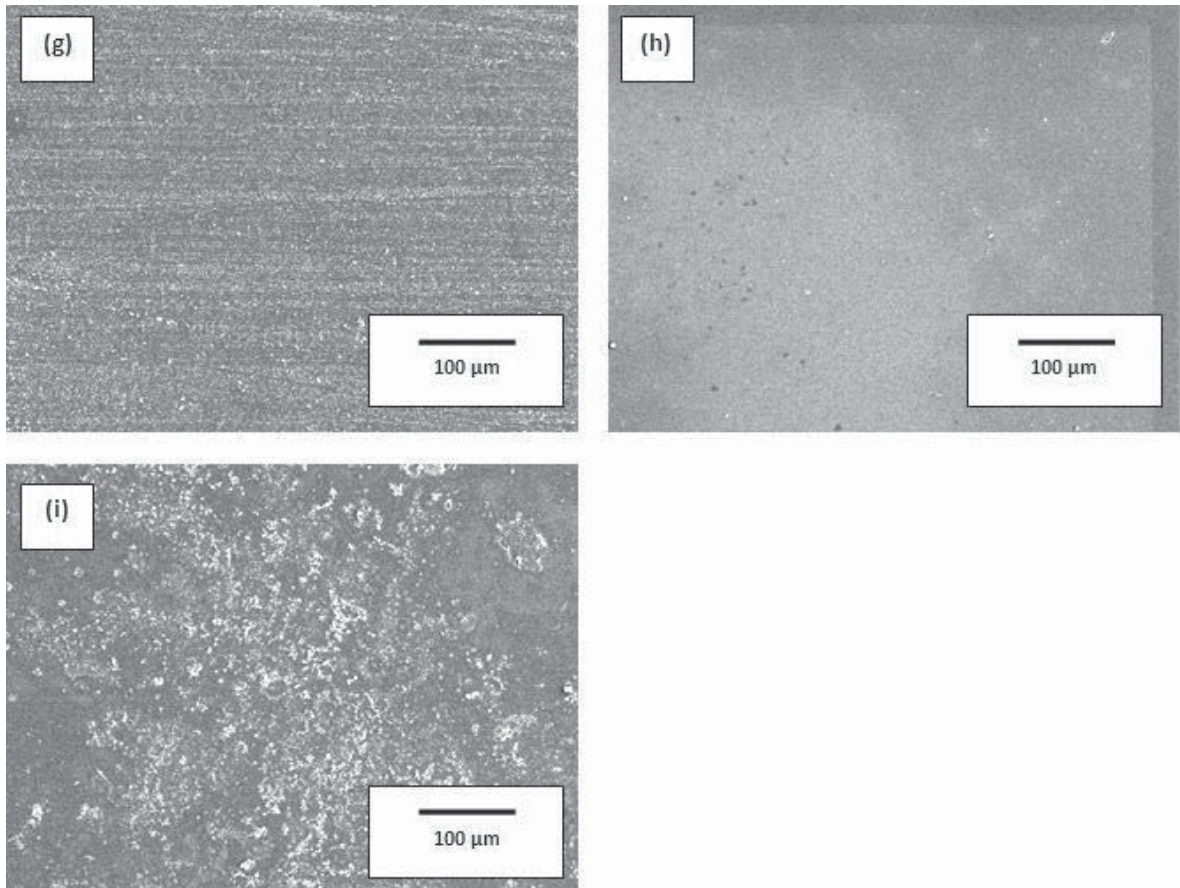


Figura 3.3b. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (g) T7, (h) T8 e (i) T9.

Con base en los resultados obtenidos mediante MEB, de todas las muestras para el sistema T, se le asignó una calificación a cada muestra, dándole 10 a la mejor y 2 a la peor. Esto se hizo, para poder tener valores a asignar a la ecuación para el diseño experimental factorial, y posteriormente, poder llegar a una ecuación final. La muestra que obtuvo 10 fue la **T5** (Tabla 3.1).

El criterio de evaluación empleado fue en base a la uniformidad de la película, así como a la nula aparición de grietas o fracturas. De ahí que la que fue más uniforme obtuvo diez de calificación. La muestra que obtuvo la menor calificación fue aquella en la que no hubo película o que sólo hubo recubrimiento en regiones aisladas.

Tabla 3.1. Calificación de las 9 muestras del sistema T, en base a la morfología

MUESTRA	CALIFICACIÓN EN BASE A LA MORFOLOGÍA
T1	6
T2	5
T3	3
T4	9
T5	10
T6	8
T7	7
T8	4
T9	2

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA A1, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con base en el diseño experimental factorial para el sistema A1, las nueve muestras para este sistema fueron caracterizadas mediante MEB, por ser la morfología una de las dos variables de salida del diseño.

En la figura 3.4a, la morfología de los recubrimientos de las muestras 1A1 a 6A1, puede ser observada, a 200x. La figura 3.4a (a), corresponde a la muestra 1A1, en la que se observa recubrimiento en forma de hojuelas sobre el sustrato, además de algunas fracturas. La figura 3.4a (b), corresponde a la muestra 2A1, se aprecia un recubrimiento sólo en áreas aisladas del sustrato, además de agregados de partículas de titania y alúmina, que son muy notorios. La figura 3.4a (c), corresponde a la muestra 3A1, en la que se ve un recubrimiento muy uniforme sobre el sustrato, con algunos pequeños agregados aislados de partículas de ambos óxidos. De las nueve muestras para este sistema, ésta fue la mejor, por tener el recubrimiento más uniforme y carente de fracturas. La figura 3.4a (d), corresponde a la muestra 4A1, en ésta, la película presenta muchas fracturas muy visibles, que pueden ser producto de una película demasiado gruesa sobre el sustrato. La figura 3.4a (e),

corresponde a la muestra 5A1, en la que se aprecian demasiados agregados de partículas sobre el sustrato y que conforman la película. El recubrimiento no es uniforme. La figura 3.4a (f), corresponde a la muestra 6A1, que es muy similar en cuanto a morfología a la muestra 5A1. También son visibles un gran número de agregados de partículas, con la diferencia de que en esta muestra, se ve una región considerable sin recubrimiento.

En la figura 3.4b, muestra la morfología de las muestras 7A1 a 9A1, del mismo sistema. La figura 3.4b (g), correspondiente a la muestra 7A1, muestra que no hay recubrimiento sobre el sustrato, sólo unos pequeños agregados en regiones aisladas; de todas las muestras para este sistema, ésta tiene las peores características morfológicas. La figura 3.4b (h), corresponde a la muestra 8A1. En esta imagen, es notorio que la película es gruesa y por lo tanto, las fracturas se presentan y son demasiado evidentes. Esto ocurre muy a menudo en recubrimientos gruesos, que durante la etapa de secado de la muestra, conducen a la formación de fracturas y otros defectos por la presencia de esfuerzos residuales. Finalmente, la figura 3.4b (i), corresponde a la muestra 9A1. Esta imagen muestra un recubrimiento no uniforme y con la presencia de fracturas, similares a la de la muestra 8A1.

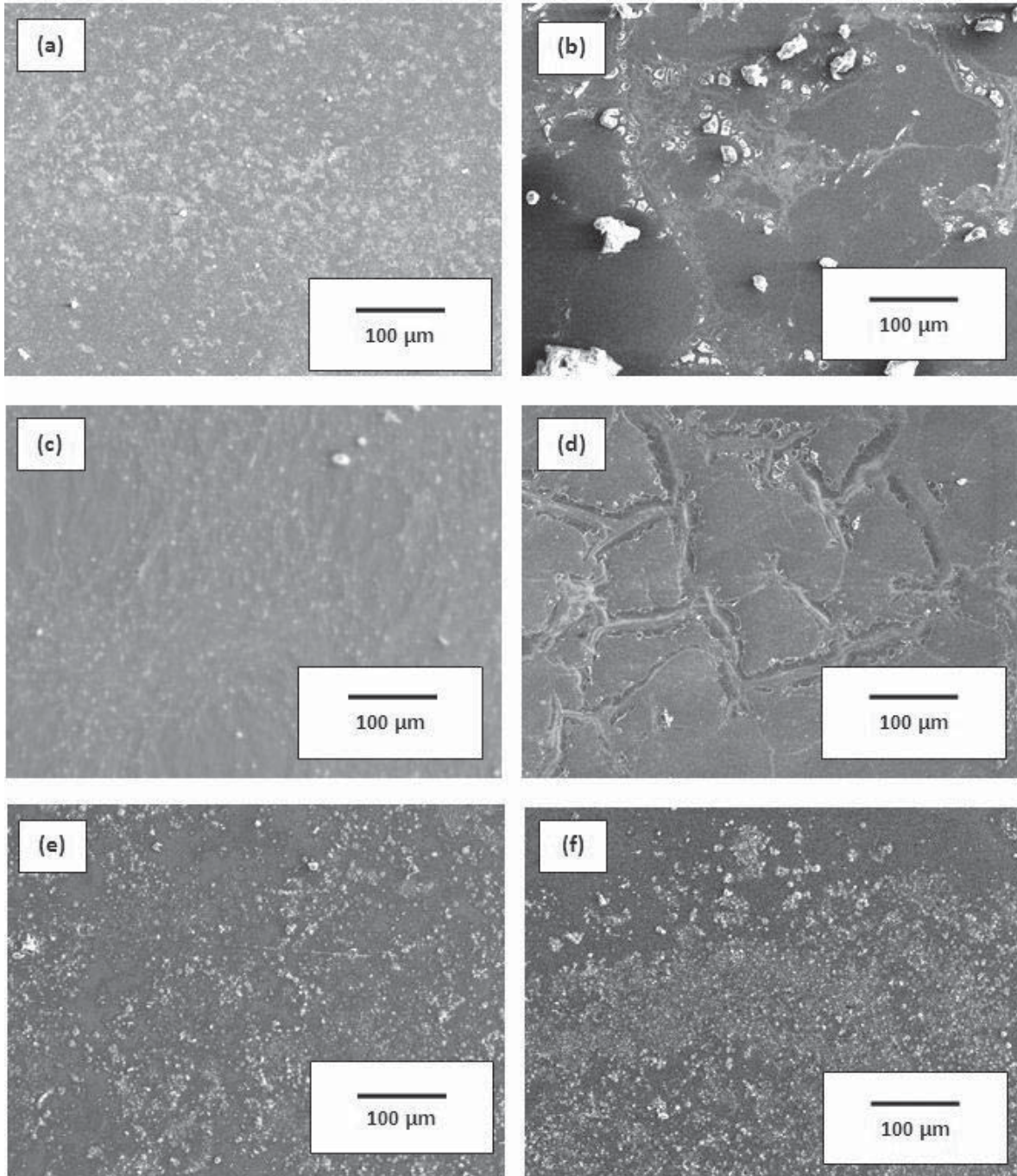


Figura 3.4a. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (a) 1A1, (b) 2A1, (c) 3A1, (d) 4A1, (e) 5A1 y (f) 6A1.

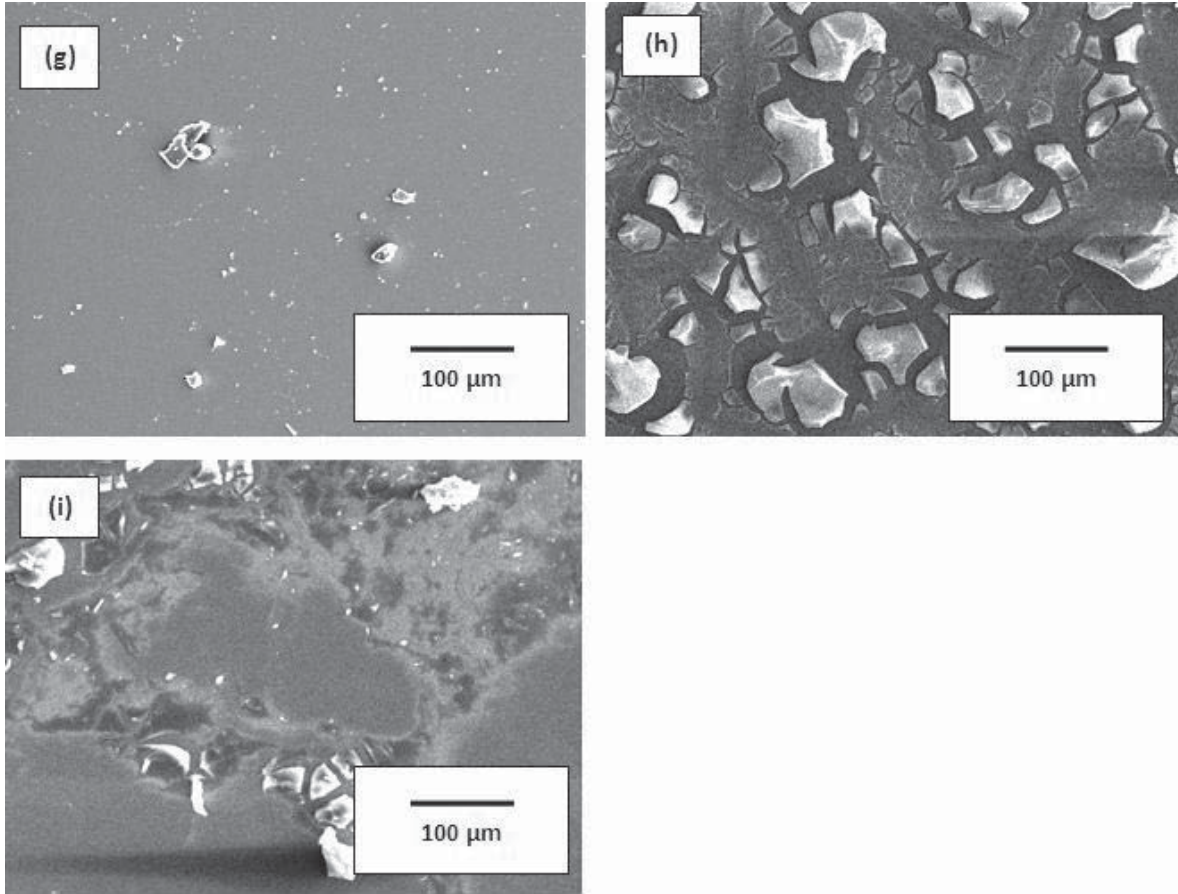


Figura 3.4b. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (g) 7A1, (h) 8A1 e (i) 9A1.

Con base en los resultados de MEB, de todas las muestras para el sistema T, se le asignó una calificación a cada muestra, dándole 10 a la mejor y 2 a la peor. Esto se hizo, para poder tener valores a asignar a la ecuación para el diseño experimental factorial, y posteriormente, poder llegar a una ecuación final. La muestra que obtuvo 10 fue la **3A1** (Tabla 3.2).

El criterio de evaluación fue el mismo que para el sistema T.

Tabla 3.2. Calificación de las 9 muestras del sistema A1, en base a la morfología

MUESTRA	CALIFICACIÓN EN BASE A LA MORFOLOGÍA
1A1	9
2A1	3
3A1	10
4 A1	8
5 A1	7
6 A1	6
7 A1	2
8 A1	5
9 A1	4

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL SISTEMA A2, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con base en el diseño experimental factorial para el sistema A2, las nueve muestras para este sistema fueron caracterizadas mediante MEB, por ser la morfología una de las dos variables de salida del diseño.

En la figura 3.5a, la morfología de los recubrimientos de las muestras 1A2 a 6A2, puede ser observada, a 200x. La figura 3.5a (a), corresponde a la muestra 1A2, en la que se puede apreciar fácilmente que no hay recubrimiento sobre el sustrato, y que sólo hay algunas láminas de la película en algunas regiones. La figura 3.5a (b), corresponde a la muestra 2A2, no se observa recubrimiento sobre el sustrato, y la película sólo quedó adherida en una fracción muy pequeña; esto, al igual que en la muestra anterior, es debido a las condiciones experimentales (voltaje y temperatura de sinterización). La figura 3.5a (c), corresponde a la muestra 3A2, la película no se depositó sobre el sustrato, y sólo se presentan agregados de ambos óxidos. La figura 3.5a (d), corresponde a la muestra 4A2, en ésta, sólo son visibles algunos agregados de partículas sobre la superficie del sustrato, así como láminas, que indican que el recubrimiento se desprendió del sustrato al momento de

la sinterización. La figura 3.5a (e), corresponde a la muestra 5A2, donde no hubo película sobre el sustrato, a las condiciones experimentales para esta muestra. La figura 3.5a (f), corresponde a la muestra 6A2, se puede notar que aún cuando no hay película depositada sobre todo el sustrato, ésta se presenta en una región pequeña.

En la figura 3.5b, muestra la morfología de las muestras 7A2 a 9A2, del mismo sistema. La figura III.5b (g), correspondiente a la muestra 7A2, muestra la morfología del recubrimiento, se observa una alta porosidad sobre la superficie de la película, que puede ser debida a una película gruesa. La figura 3.5b (h), corresponde a la muestra 8A2. En esta imagen, es notorio que sólo hay depósito en forma de agregados sobre regiones no uniformes del sustrato. Finalmente, la figura 3.5b (i), corresponde a la muestra 9A2. Ésta fue la muestra con las mejores características morfológicas del sistema A2, ya que la película fue uniforme sobre todo el sustrato, no presentó porosidad ni fracturas.

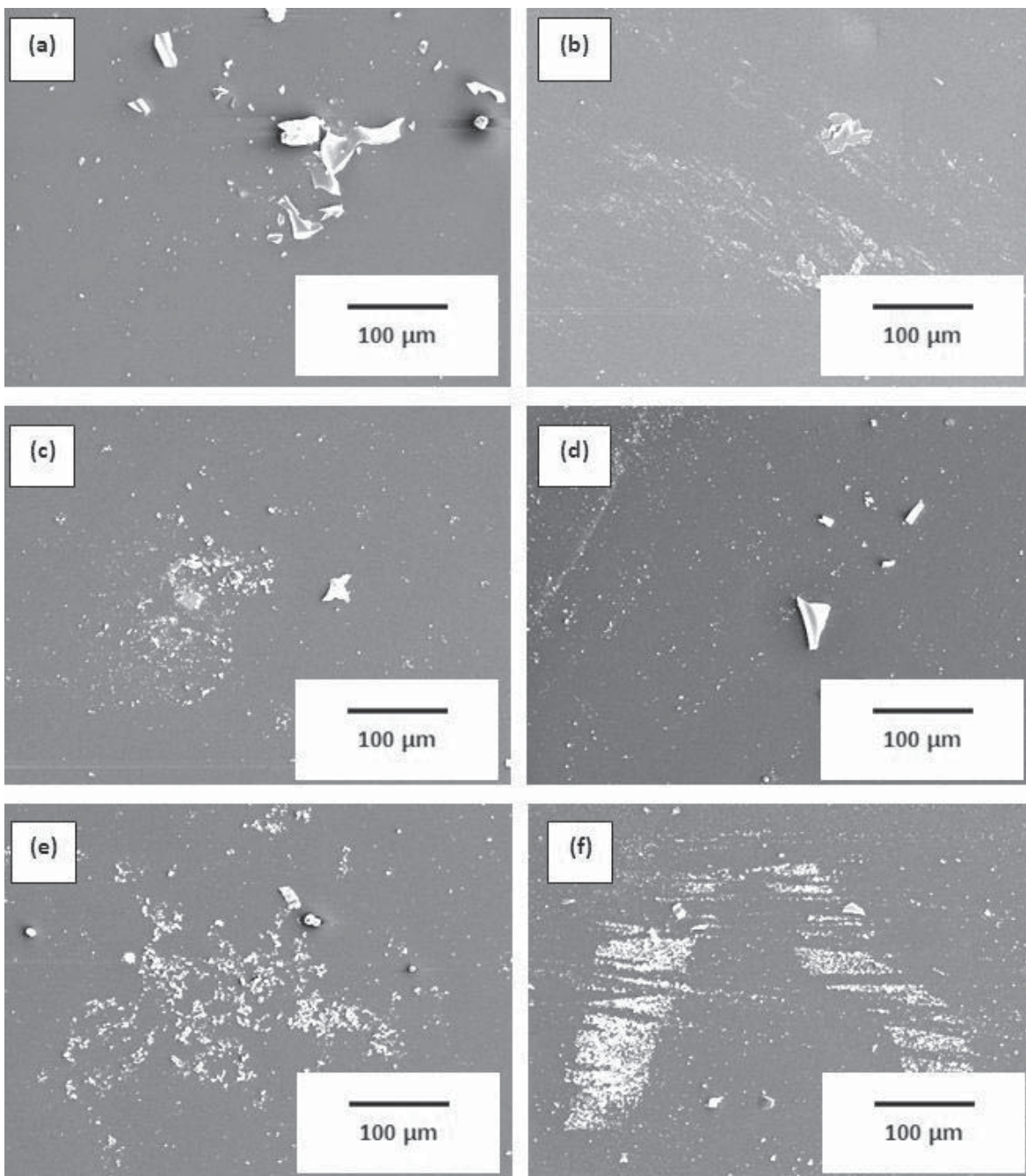


Figura 3.5a. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (a) 1A2, (b) 2A2, (c) 3A2, (d) 4A2, (e) 5A2 y (f) 6A2.

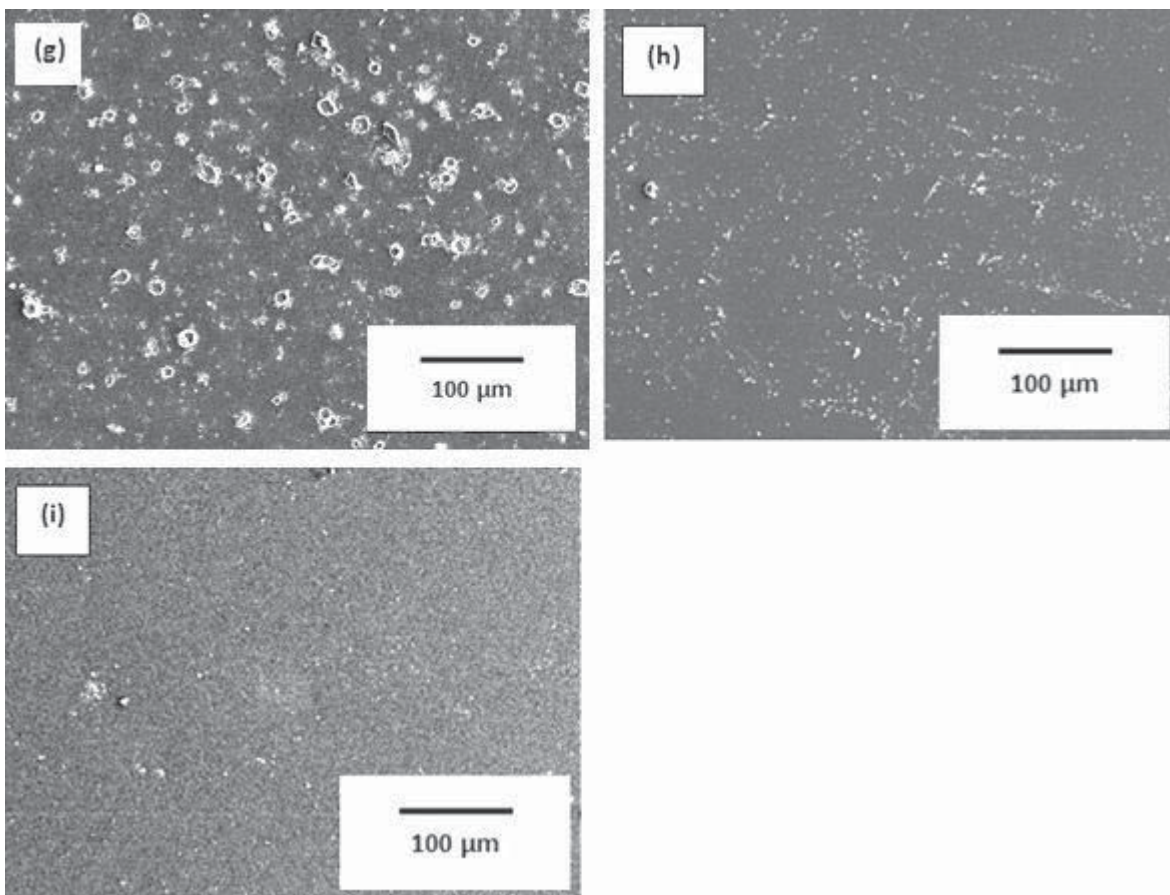


Figura 3.5b. Imágenes de MEB a 200 x, de las muestras (g) 7A2, (h) 8A2 e (i) 9A2.

Con base en los resultados con la caracterización mediante MEB, de todas las muestras para el sistema A2, se le asignó una calificación a cada muestra, dándole 10 a la mejor y 2 a la peor, siguiendo el mismo criterio que para los dos sistemas anteriores. Esto se hizo, para poder tener valores a asignar a la ecuación para el diseño experimental factorial, y posteriormente, poder llegar a una ecuación final. La muestra que obtuvo 10 fue la **9A2** (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Calificación de las 9 muestras del sistema A2, en base a la morfología

MUESTRA	CALIFICACIÓN EN BASE A LA MORFOLOGÍA
1A2	6
2A2	2
3A2	5
4 A2	3
5 A2	7
6 A2	8
7 A2	9
8 A2	4
9 A2	10

3.6. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA T

La transmisión de luz en el espectro visible es el segundo parámetro de salida del diseño experimental, que se tomó en cuenta. De las nueve muestras de este sistema, sólo se seleccionaron aquéllas que fueron transparentes a simple vista. Estas muestras fueron de la T1 a la T6.

En la figura 3.6, se muestran las seis curvas de % de transmitancia vs longitud de onda. En el rango visible (400 – 750 nm), los valores máximos alcanzados de transmitancia para las 6 muestras fueron: T1 = 59%, T2 = 67%, T3 = 81%, T4 = 6.3 %, T5 = 88 %, T6 = 88%. Se observa una evidente disminución en el nivel de transmisión luminosa al aumentar tanto la temperatura de sinterización como el voltaje, lo cual indica que el espesor de la película depositada sobre el sustrato, también aumenta. Se considera aceptable un valor de transmisión del 80%; en el caso de las muestras T5 y T6, éste llegó a casi el 90 %, por lo que es un resultado muy favorable.

La muestra que presentó el más alto porcentaje de transmitancia, fue la **T5**.

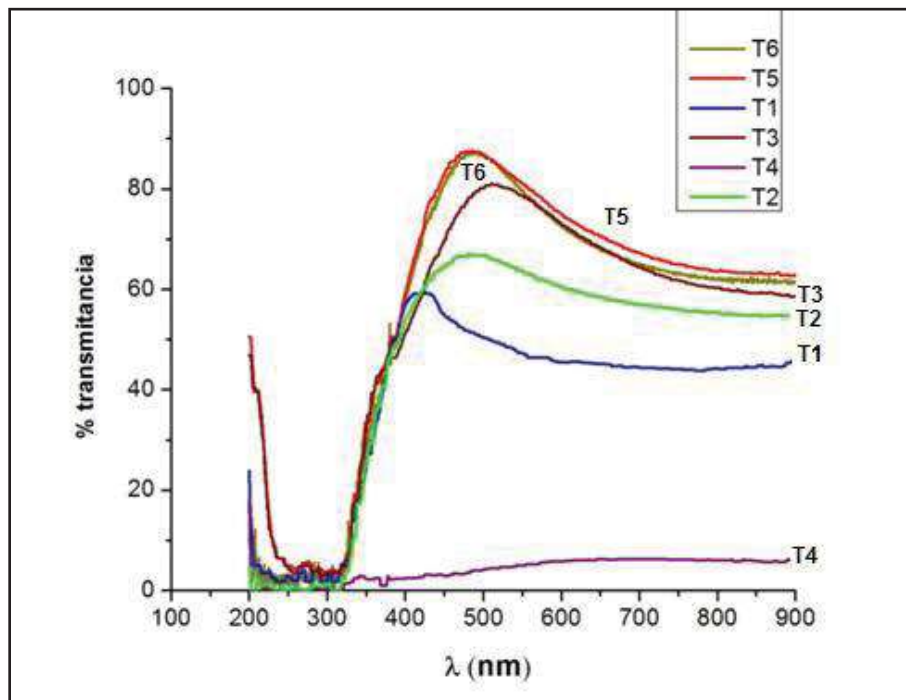


Figura 3.6. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema T.

3.7. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA A1

De las nueve muestras del sistema A1, sólo se seleccionaron aquéllas que fueron transparentes a simple vista. Estas muestras fueron sólo dos: 1A1 y 3A1.

En la figura 3.7, se muestran las dos curvas de % de transmitancia vs longitud de onda, para el sistema A1. En rango visible (400 – 750 nm), los valores máximos alcanzados de transmitancia para las 2 muestras fueron: 1A1 = 95%, 3A1 = 100%. En este caso, como era de esperarse, un aumento en el voltaje produce una película más gruesa, lo que se ve reflejado en ambas curvas de la figura 3.7. Para la muestra 1A1, el voltaje fue mayor que para la muestra 3A1.

La muestra que presentó el más alto porcentaje de transmitancia, fue la **3A1**.

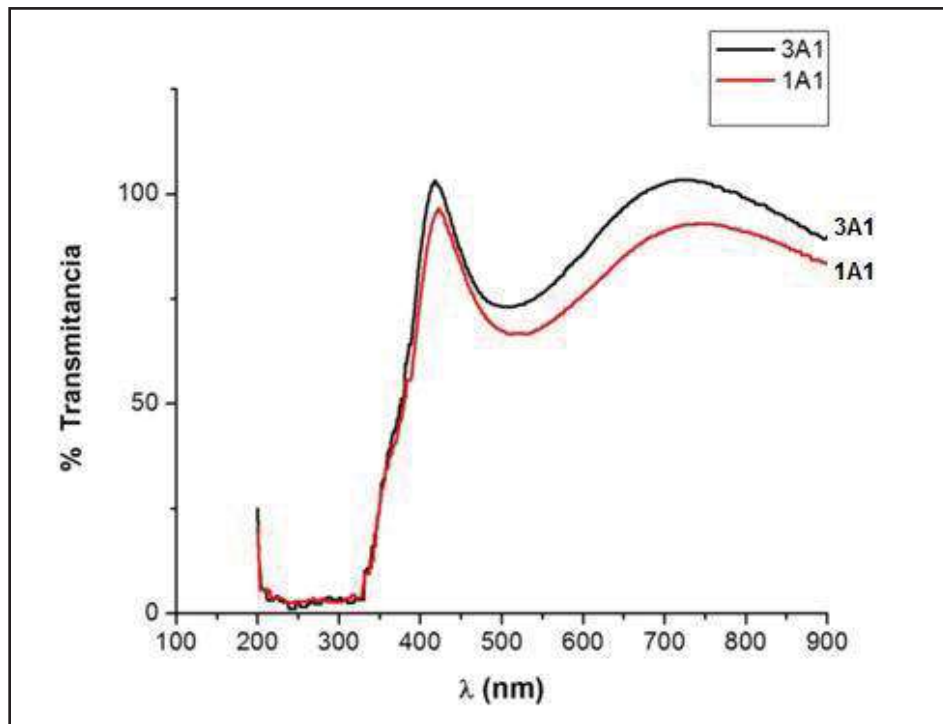


Figura 3.7. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema A1.

3.8. MEDICIÓN DE LA TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS PELÍCULAS PARA EL SISTEMA A2

De las nueve muestras del sistema A2, sólo se seleccionaron las que fueron transparentes a simple vista. Estas muestras fueron sólo dos: 8A2 y 9A2.

En la figura 3.8, se muestran las dos curvas de % de transmitancia vs longitud de onda, para el sistema A2. En rango visible (400 – 750 nm), los valores máximos alcanzados de transmitancia para las 2 muestras fueron: 8A2 = 70%, 9A2 = 91%. En este caso, nuevamente se corrobora que un aumento en el voltaje produce una película más gruesa, lo que se ve reflejado en las dos curvas de la figura 3.8. Para la muestra 8A2, el voltaje fue mayor que para la muestra 9A2.

La muestra que presentó el más alto porcentaje de transmitancia, fue la **9A2**.

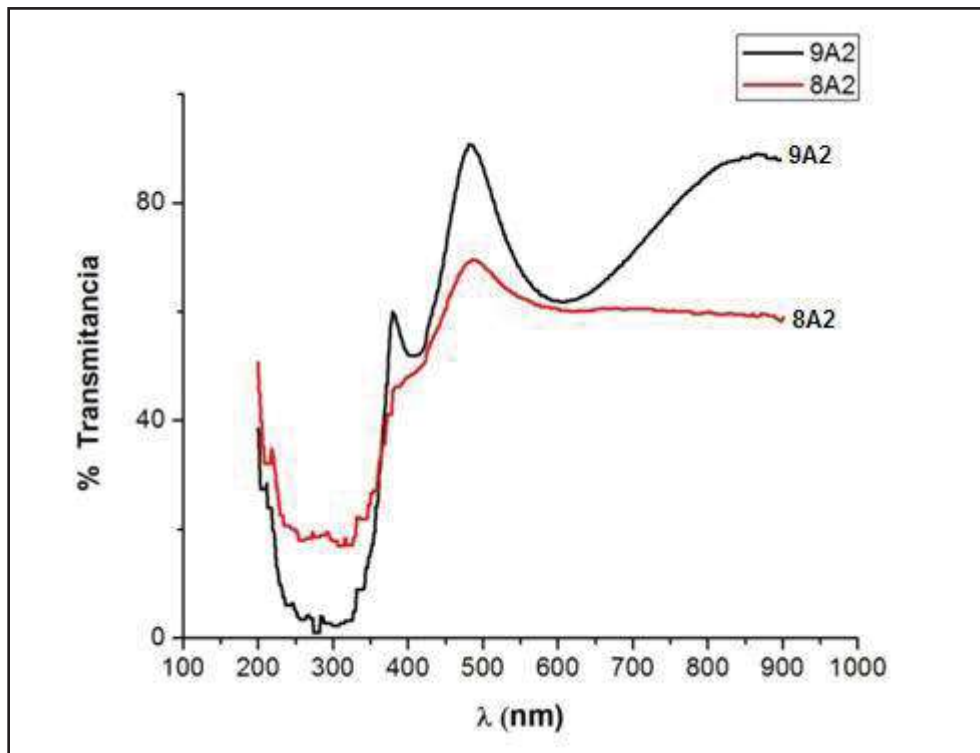


Figura 3.8. % Transmitancia vs longitud de onda para las muestras del sistema A2.

3.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE ENTRADA EN CADA VARIABLE DE RESPUESTA PARA EL SISTEMA T

Con los valores obtenidos de cada efecto y de cada interacción (véase anexo 1), se graficó el diagrama de Pareto para visualizar las magnitudes de los efectos. Los valores positivos indican que tal efecto se favorece con variables de entrada en niveles altos (+1); los valores negativos indican que tal variable se favorece con variables de entrada en niveles bajos (-1); y valores igual a cero, indican que tal variable se favorece con variables de entrada en niveles intermedios (0), como se muestra en la figura 3.9.

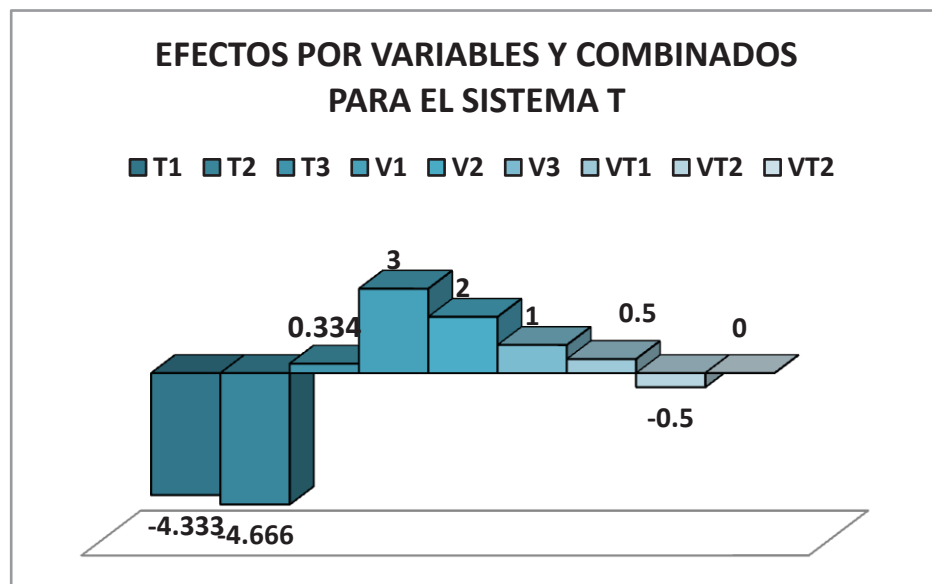


Figura 3.9. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema T.

De la figura anterior, está claro que los valores de temperatura y voltaje que favorecen mayormente la morfología (es decir, que la película sea uniforme sobre el sustrato), son aquellos que se encuentran en niveles intermedios y altos (de acuerdo al diseño experimental).

Con los valores obtenidos de cada efecto y de cada interacción, se graficó el diagrama de Pareto para visualizar las magnitudes de los efectos, en la transmisión de luz, como se muestra en la figura 3.10.

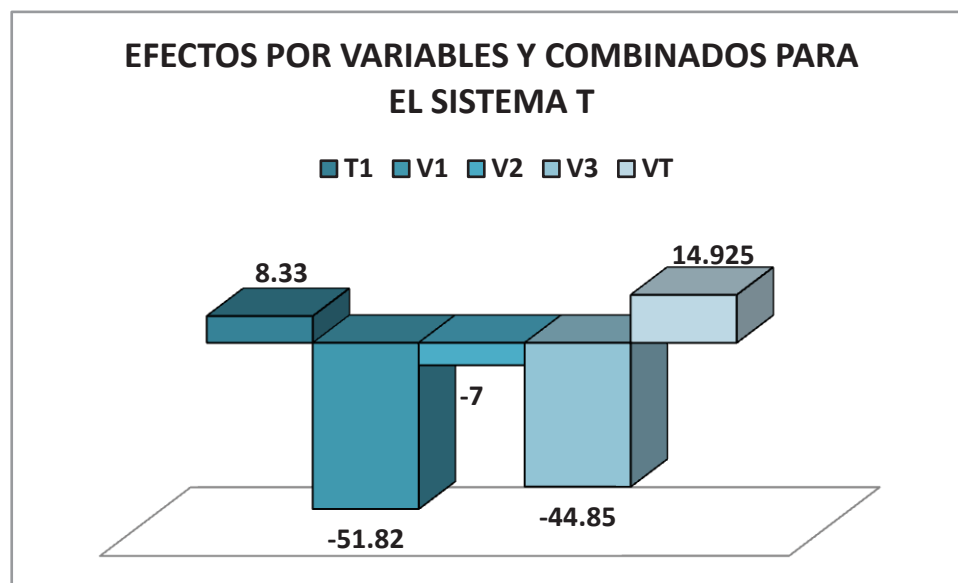


Figura 3.10. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la transmisión de luz, para el sistema T.

De acuerdo con la figura anterior, es claro que para el efecto calculado, los valores de temperatura y voltaje que favorecen son los que corresponden a niveles intermedios y bajos. La muestra T5 fue la mejor para este sistema, los valores de las variables de entrada fueron: $T = 500^{\circ}\text{C}$ y voltaje = 5V, y como se vio sí se obtuvo la mejor transmisión de luz.

3.10. ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3^k PARA EL SISTEMA A1

Con los valores obtenidos de cada efecto y de cada interacción (véase anexo 2), se graficó el diagrama de Pareto para visualizar las magnitudes de los efectos, como se muestra en la figura 3.11. Los valores de las interacciones entre variables se ven favorecidos por temperaturas y voltajes intermedios y altos, a excepción de la interacción VT1, que se ve favorecida por temperatura de sinterización de 500 °C, y voltaje de 4 V. Predominan los valores altos para las variables, y coincide con que la mejor muestra para este sistema fue la 3A1.

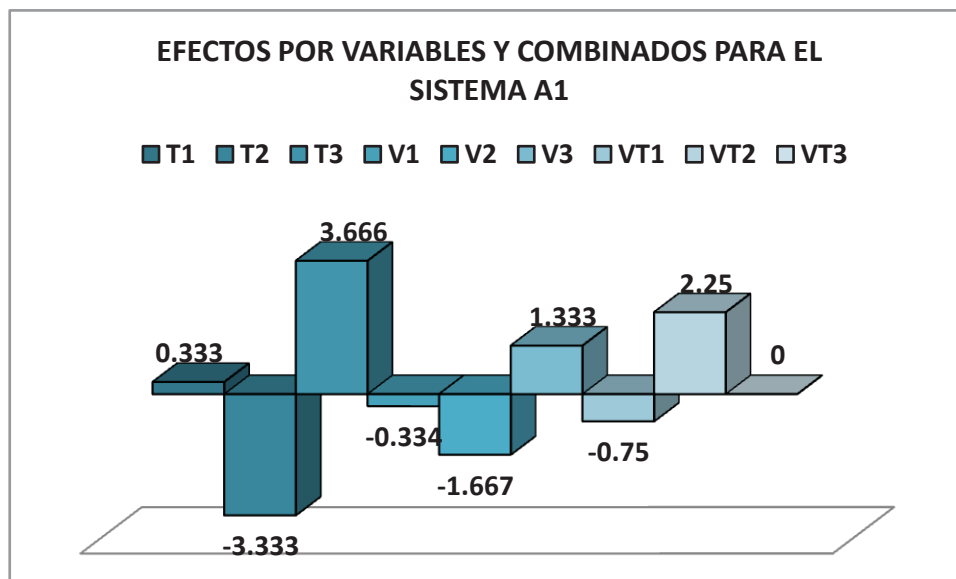


Figura 3.11. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema A1.

Como se mencionó en el apartado 3.7, sólo se seleccionaron aquellas muestras que fueron transparentes, para hacerles la medición de transmitancia. Para este sistema sólo dos muestras cumplieron con dicha característica: 1A1 y 3A1. Por lo tanto, no fue posible realizar el análisis estadístico del efecto de las variables de entrada sobre la transmisión de luz, por no tener suficientes datos.

3.11. ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL 3^k PARA EL SISTEMA A2

Con los valores obtenidos de cada efecto y de cada interacción, se graficó el diagrama de Pareto (véase anexo 3) para visualizar las magnitudes de los efectos, como se muestra en la figura 3.12. Los valores que predominan para las interacciones entre variables, son los bajos. Lo que concuerda con el hecho de que la mejor muestra fue la 9A2, sinterizada a 600°C , y con un voltaje de 4V.

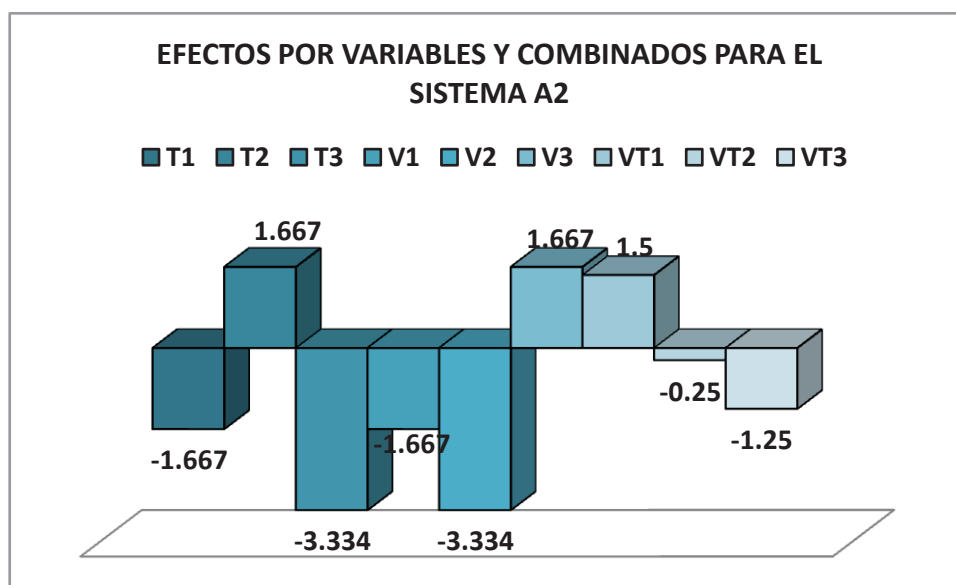


Figura 3.12. Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la morfología, para el sistema A2.

Como se mencionó en el apartado 3.8, sólo se seleccionaron aquellas muestras que fueron transparentes, para hacerles la medición de transmitancia. Para este sistema sólo dos muestras cumplieron con dicha característica (al igual que para el sistema A1): 8A2 y 9A2. Por lo tanto, no fue posible realizar el análisis estadístico del efecto de las variables de entrada sobre la transmisión de luz, por no tener suficientes datos.

3.12. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEJORES MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.12.1. Muestra T5 del sistema T

El difractograma de la muestra T5 se presenta en la figura 3.13. El patrón de difracción representa predominantemente material amorfo (debido al sustrato), pero son visibles los picos más intensos que corresponden a la fase rutilo de la titania; éstos, son comparados con el patrón de difracción calculado, que se muestra graficado en la misma figura, en la parte inferior.

No fue posible detectar la fase anatasa de la titania, mediante difracción de rayos X, lo que indica que el porcentaje de esta fase fue menor al 10%.

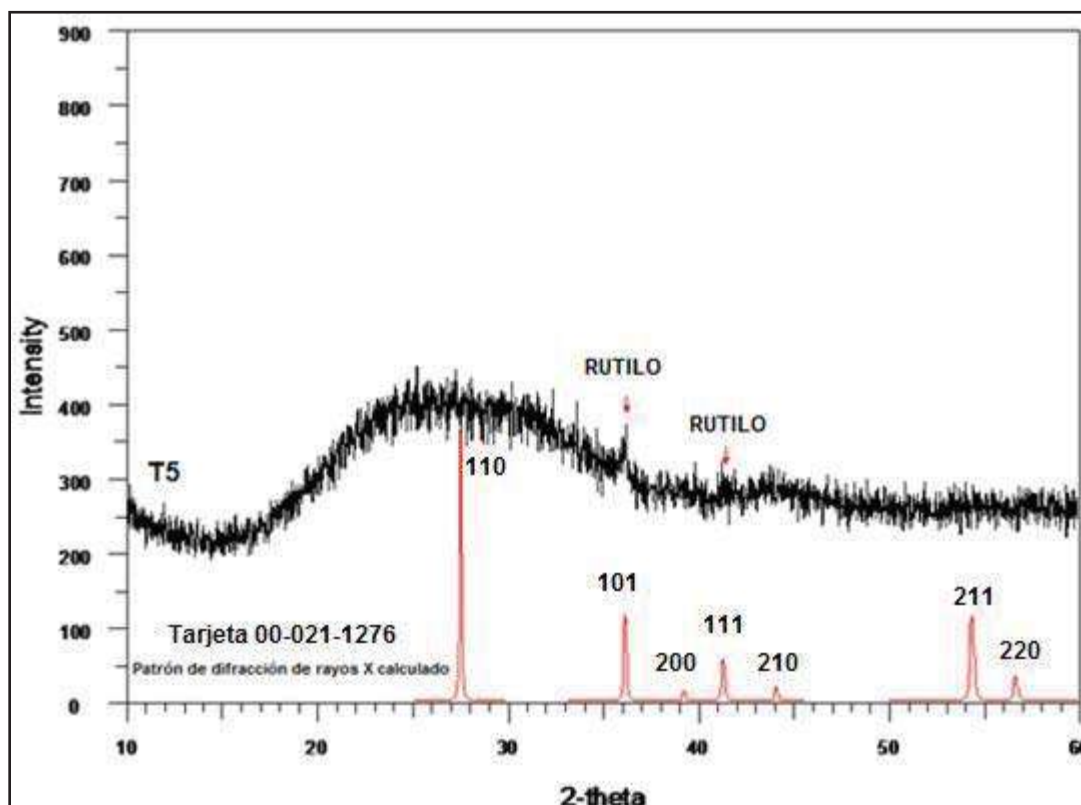


Figura 3.13. Difractograma de la muestra T5, correspondiente al sistema T. La muestra fue calcinada a 500 °C.

3.12.2. Muestra 3A1 del sistema A1

La figura 3.14, presenta el difractograma de la muestra 3A1, correspondiente al sistema A1. Es claramente visible una gran cantidad de material amorfo, y es debido al material que compone el sustrato (vidrio), así como de material amorfo de una de las fases no cristalinas de la alúmina. La porción cristalina fue identificada como rutilo puro. La reflexión más intensa se encuentra para los planos 101.

Con respecto al contenido de alúmina en la muestra, es claro que ésta no contiene α -alúmina, ya que no se puede formar a temperaturas de 700 °C [42]. Existen otros polimorfos de la alúmina, los cuales son sólidos con una pobre cristalinidad. Por lo tanto, y de acuerdo con los resultados, ninguna fase cristalina de la alúmina se encuentra presente. Y es difícil diferenciar entre la señal de material amorfo proveniente del sustrato o aquella proveniente de la alúmina.

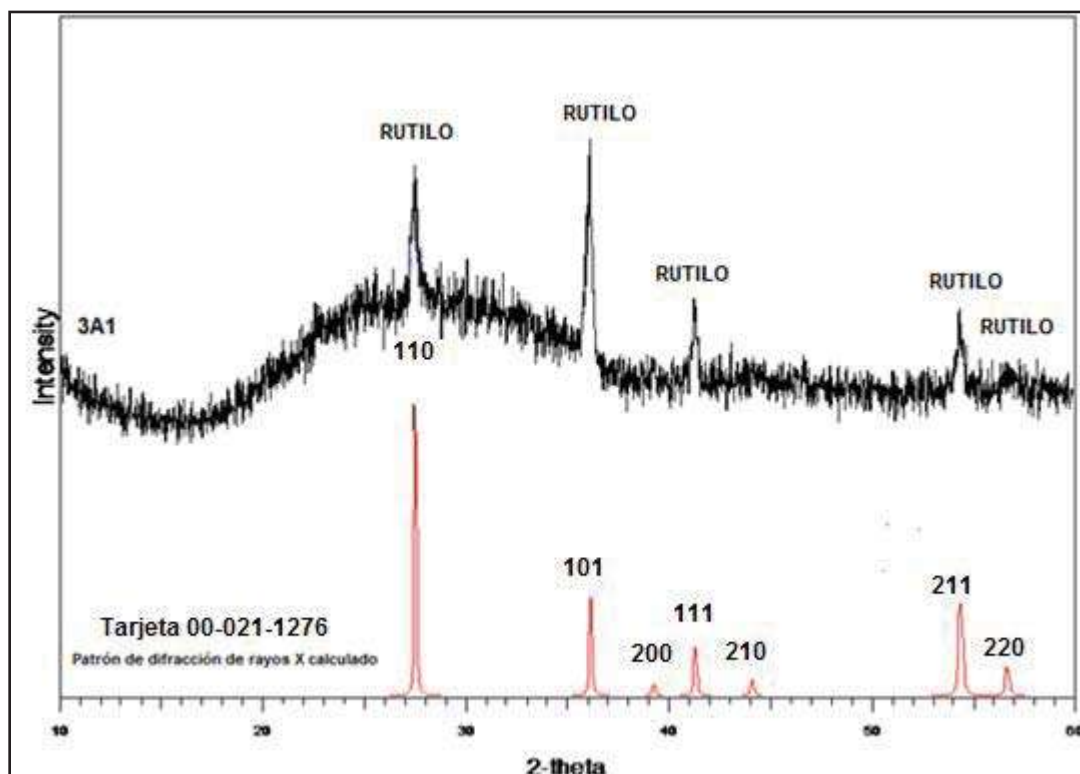


Figura 3.14. Difractograma de la muestra 3A1, correspondiente al sistema A1. La muestra fue calcinada a 700 °C.

3.12.3. Muestra 9A2 del sistema A2

La figura 3.15, presenta el difractograma de la muestra 9A2, correspondiente al sistema A2. Es claramente visible una gran cantidad de material amorfo, y es debido al material del sustrato (vidrio), así como de material amorfo de una de las fases no cristalinas de la alúmina. La porción cristalina fue identificada como rutilo puro. La reflexión más intensa se encuentra para los planos 101.

Con respecto a la alúmina en la muestra, es claro que ésta no contiene corindón, ya que no se puede formar a temperaturas de 700 °C. Existen otras fases de la alúmina, las cuales son sólidos con una pobre cristalinidad. Por lo tanto, y de acuerdo con los resultados, ninguna fase cristalina de la alúmina se encuentra presente. Por otra parte, la señal proveniente del material amorfo, es más intensa que en el difractograma de la muestra 3A1 (figura 3.14), como era de esperarse, por la cantidad de alúmina que es mayor en el sistema A2, y la intensidad de los picos de rutilo es menor, lo que indica que a mayor contenido de alúmina, la cristalinidad de la titania se retrasa.

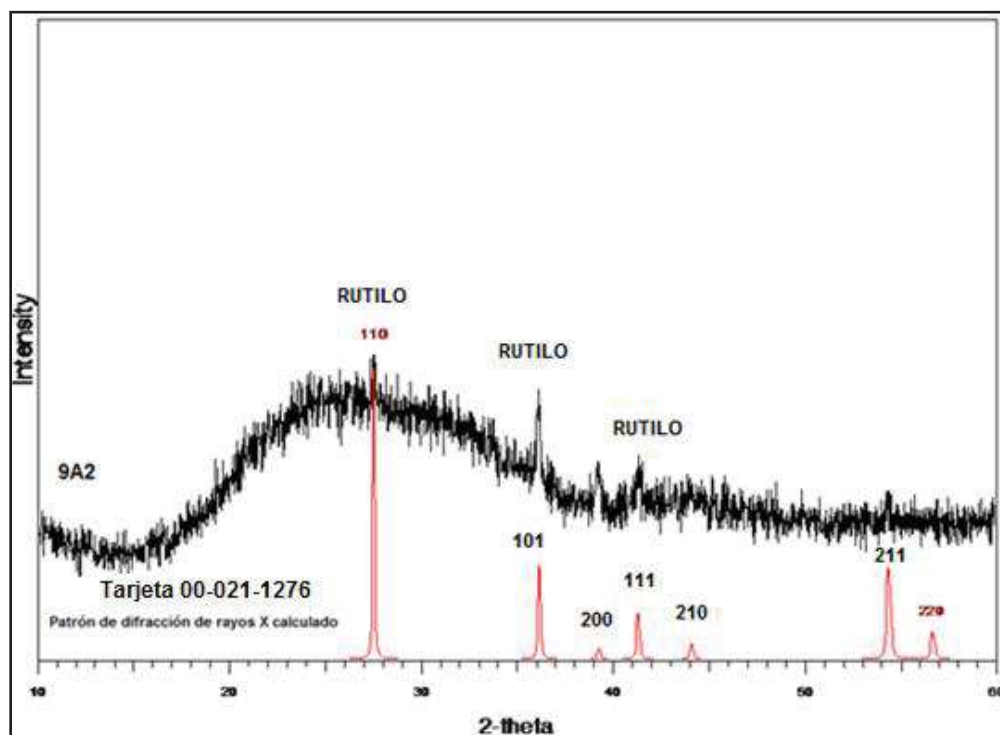


Figura 3.15. Difractograma de la muestra 9A2, correspondiente al sistema A2. La muestra fue calcinada a 600 °C.

3.13. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

3.13.1. Muestra T5 del sistema T

La figura 3.16 muestra el espectro de XPS correspondiente a la muestra T5, del sistema T. Los picos correspondientes a oxígeno y titanio están presentes, así como los correspondientes a los de los elementos que conforman el sustrato.

Analizando el espectro de XPS, de la figura 3.16, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti 2p, se evidencia la presencia de un pico a 458 eV, que se puede asociar a un enlace del tipo Ti-O-Si [97, 98]. El análisis del pico correspondiente al Si 2p, reitera la presencia del enlace Si-O-Ti, si se considera el pico a 101 eV, mostrado en la figura 3.17 [99 - 101].

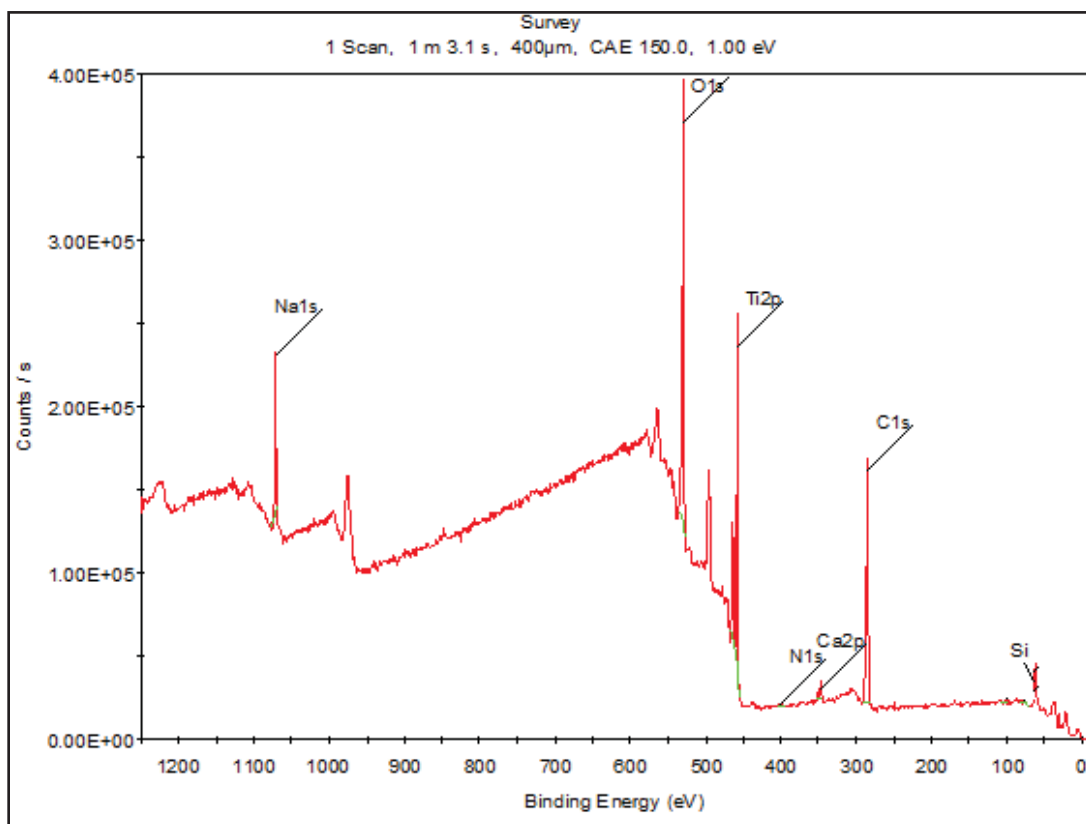


Figura 3.16. Espectro de XPS de la muestra T5, correspondiente al sistema T.

En la figura 3.17, se muestran acercamientos de los valores de energías asociados a cada elemento, ya que los picos fueron tomados de la figura 3.16. El pico correspondiente al titanio, Ti 2p, corresponde al compuesto TiO_2 . Por otra parte, el pico de oxígeno, O 1s, corresponde al oxígeno en el dióxido de titanio.

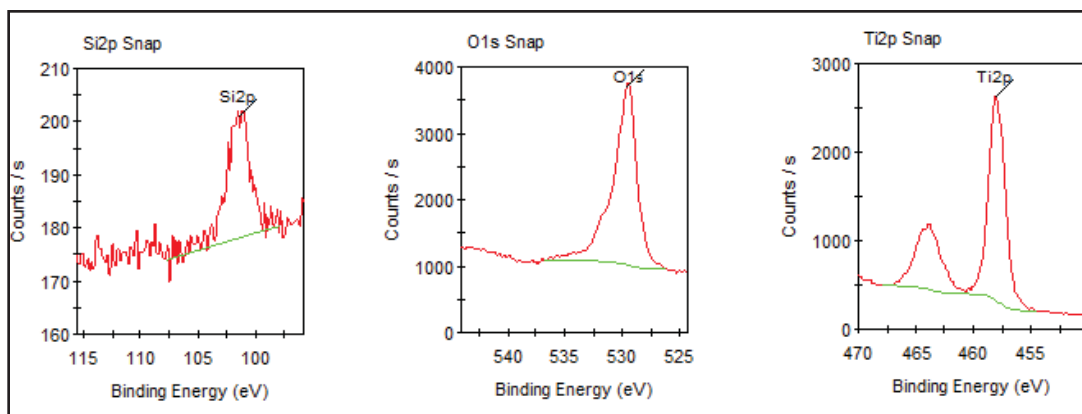


Figura 3.17. Picos correspondientes al silicio, oxígeno y titanio, del espectro de XPS, para la muestra T5.

Es importante mencionar que la presencia de carbono en el espectro se debe al carbono residual en la cámara para XPS.

3.13.2. Muestra 3A1 del sistema A1

Como se presentó en el apartado correspondiente a la caracterización mediante difracción de rayos X, mediante esa técnica no fue posible diferenciar la señal proveniente del material amorfo, si ésta era debida al sustrato o a alguna fase amorfa de la alúmina. Es por eso, que se empleó esta técnica para así poder determinar si efectivamente se tenía presente alúmina en la película.

La figura 3.18 muestra el espectro de XPS correspondiente a la muestra 3A1, del sistema A1. Los picos correspondientes a oxígeno, aluminio y titanio están presentes, así como los correspondientes a los de los elementos que conforman el sustrato. De los resultados obtenidos por XPS, es claro que la incorporación de aluminio (proveniente de la alúmina) no sustituyó a ningún titanio, ya que esto se observa claramente en los valores de

energías correspondientes al aluminio y titanio, en las figuras 3.18 y 3.19, donde dichos valores corresponden a los del aluminio en el compuesto Al_2O_3 y al titanio en el compuesto TiO_2 . Analizando el espectro de XPS, de la figura 3.19, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti 2p, se evidencia la presencia de un pico a 458 eV, que se puede asociar a un enlace del tipo Ti-O-Si [97, 98]. El análisis del pico correspondiente al Si 2p, reitera la presencia del enlace Si-O-Ti, si se considera el pico a 101 eV [99].

En la figura 3.19, se muestran acercamientos de los valores de energías asociados a cada elemento, ya que los picos fueron tomados de la figura III.18. El pico correspondiente al titanio, Ti 2p, corresponde al compuesto TiO_2 . Por otra parte, el pico de oxígeno, O 1s, corresponde al oxígeno en el dióxido de titanio. El valor correspondiente al aluminio, de 75 eV, se asocia al compuesto Al_2O_3 [100- 104].

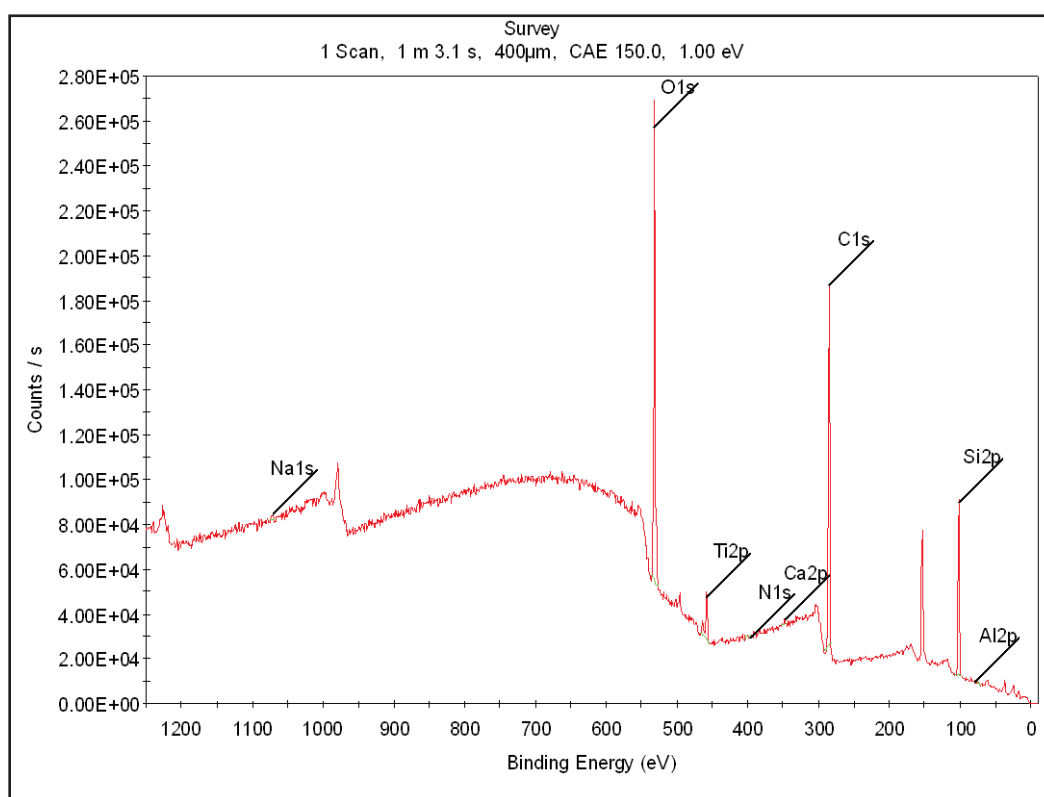


Figura 3.18. Espectro de XPS de la muestra 3A1, correspondiente al sistema A1.

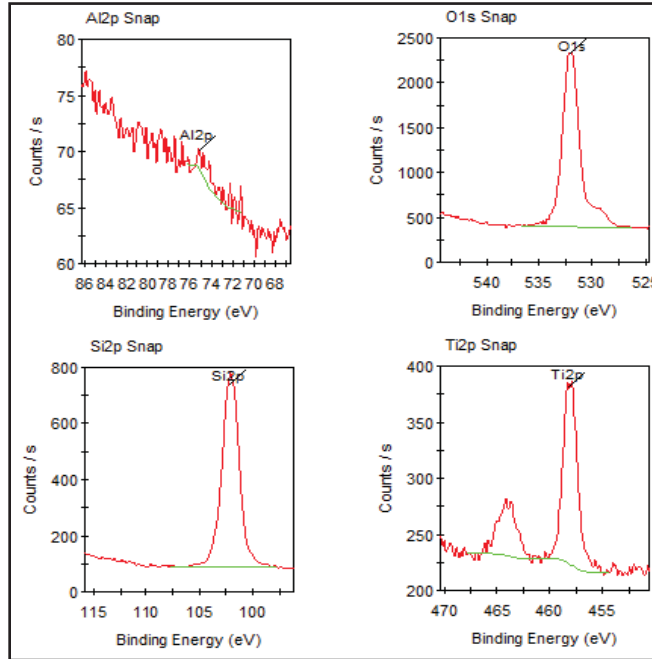


Figura 3.19. Picos correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y titanio, del espectro de XPS, para la muestra 3A1.

3.13.3. Muestra 9A2 del sistema A2

La figura 3.20 muestra el espectro de XPS correspondiente a la muestra 9A2, del sistema A2. Los picos correspondientes a oxígeno, aluminio y titanio están presentes, así como los correspondientes a los de los elementos que conforman el sustrato.

De los resultados obtenidos por XPS, nuevamente queda comprobado que la incorporación de aluminio (proveniente de la alúmina) no sustituyó a ningún titanio, ya que esto se observa claramente en los valores de energías correspondientes al aluminio y titanio, en las figuras 3.20 y 3.21, donde dichos valores corresponden a los del aluminio en el compuesto Al_2O_3 y al titanio en el compuesto TiO_2 . Analizando el espectro de XPS, de la figura 3.20, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti 2p, se evidencia la presencia de un pico a 458 eV, que se puede asociar a un enlace del tipo Ti-O-Si [97, 98]. El análisis del pico correspondiente al Si 2p, reitera la presencia del enlace Si-O-Ti, si se considera el pico a 101 eV [99].

En la figura 3.21, se muestran acercamientos de los valores de energías asociados a cada elemento, ya que los picos fueron tomados de la figura 3.20. El pico correspondiente al titanio, Ti 2p, corresponde al compuesto TiO_2 . Por otra parte, el pico de oxígeno, O 1s, corresponde al oxígeno en el dióxido de titanio. El valor correspondiente al aluminio, de 75 eV, se asocia al compuesto Al_2O_3 [100-104].

Por otra parte, para esta muestra, en el espectro de XPS obtenido (figuras 3.20 y 3.21), la señal proveniente del aluminio es más intensa que aquella de la muestra 3A1, como era de esperarse, ya que el contenido de alúmina para el sistema A2 es mayor (y por lo tanto, la cantidad de aluminio presente).

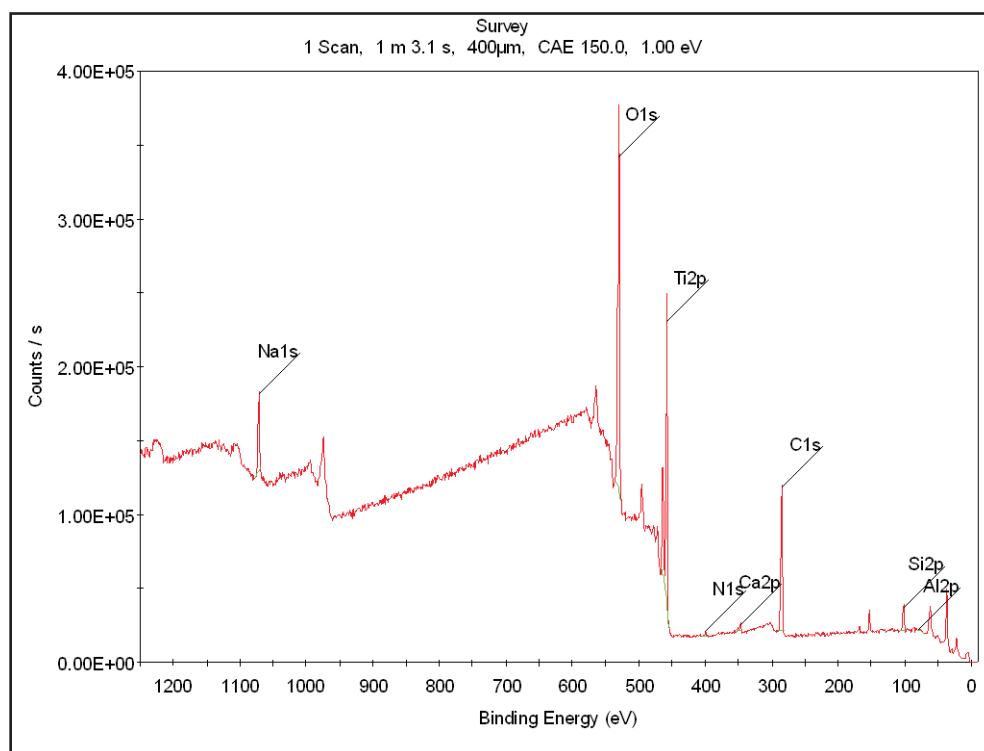


Figura 3.20. Espectro de XPS de la muestra 9A2, correspondiente al sistema A2.

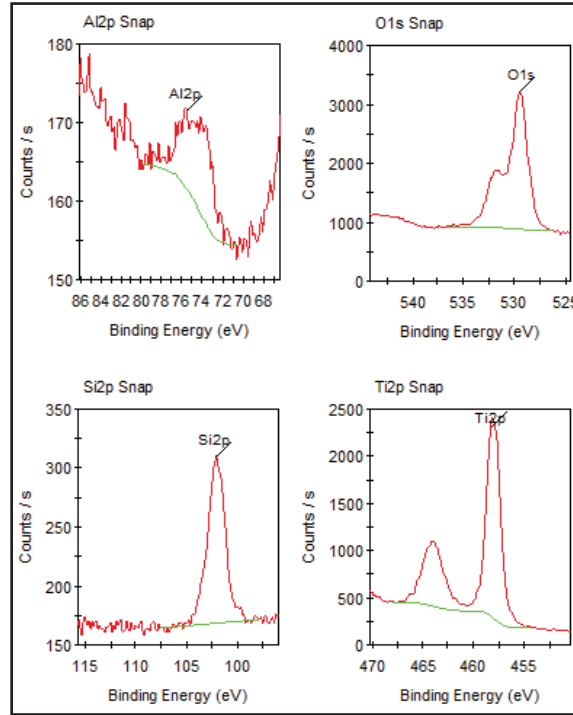


Figura 3.21. Picos correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y titanio, del espectro de XPS, para la muestra 9A2.

3.14. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

3.14.1. Muestra T5 del sistema T

Mediante microscopía electrónica de transmisión sí se detectó la fase anatasa de la titania, además del rutilo, para el sistema T.

En la figura 3.22(a), se puede observar el ordenamiento cristalino de la muestra T5, correspondiente a cristales de rutilo. La figura 3.22(b), muestra la transformada de Fourier de la zona mencionada, con los planos indicados. Siempre que se hace alta resolución en MET, es necesario presentar dicha transformada, para si se requiere procesar digitalmente la imagen, sea posible hacerlo.

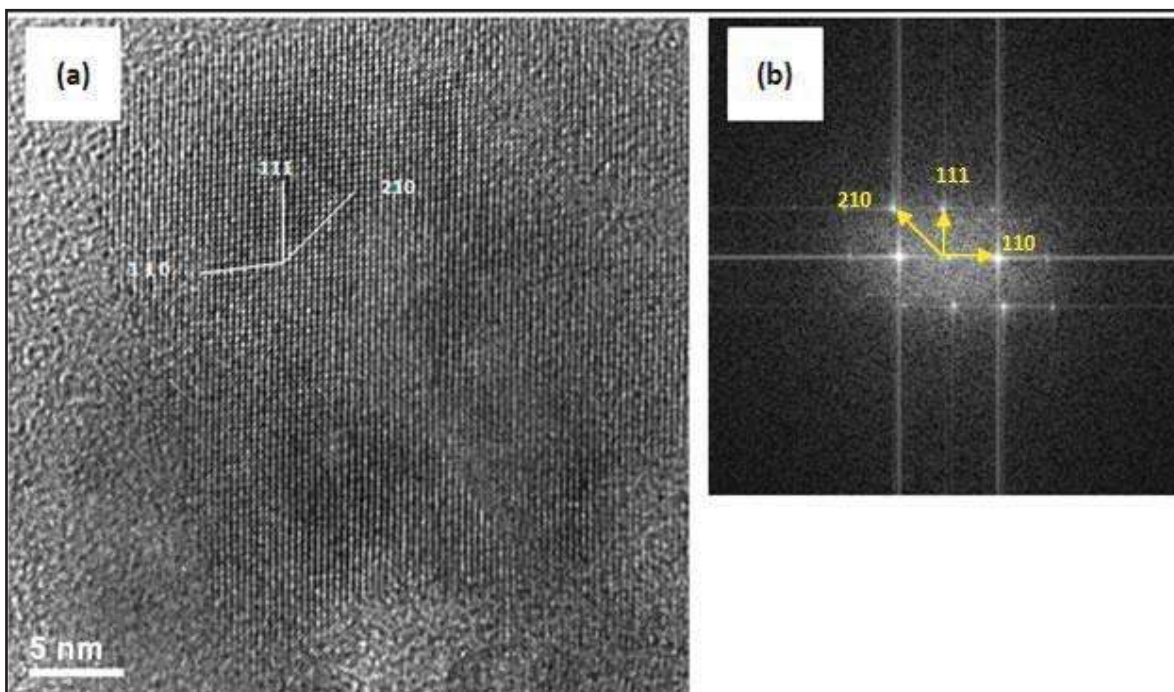


Figura 3.22. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra T5, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier.

Al hacer la indexación de la zona mostrada en la figura 3.22(a), tomando como referencia los datos de la tarjeta 00-021-1276 [105], se encontró que se trata de una fase tetragonal, de dióxido de titanio (TiO_2), fase rutilo. Los parámetros de red calculados son los siguientes: $a = 4.593 \text{ \AA}$ y $c = 2.959 \text{ \AA}$. Con una distancia interplanar: $d_{(110)} = 3.247 \text{ \AA}$, $d_{(111)} = 2.188 \text{ \AA}$, y $d_{(210)} = 2.054 \text{ \AA}$.

En la figura 3.23(a), se puede observar el ordenamiento cristalino de la muestra T5, correspondiente a cristales de anatasa. La figura 3.23(b), muestra la transformada de Fourier de la zona mencionada con los planos indicados.

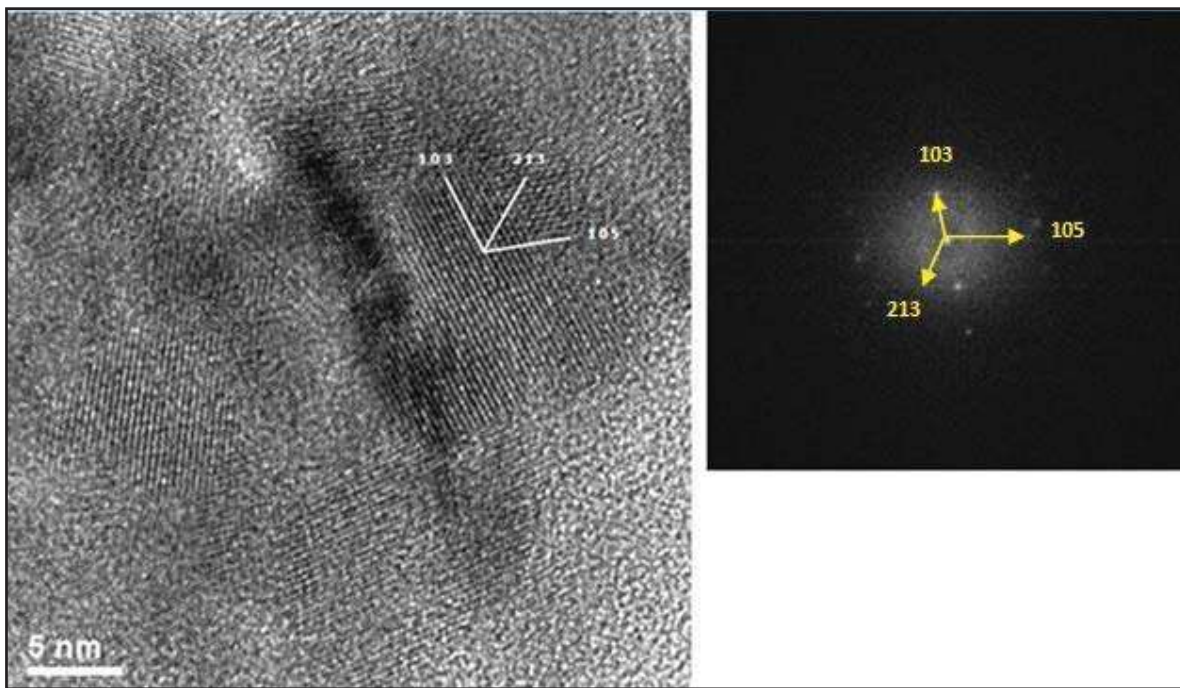


Figura 3.23. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra T5, correspondiente a los planos indicados para la anatasa. (b) Transformada de Fourier.

Al hacer la indexación de la zona mostrada en la figura 3.23(a), tomando como referencia los datos de la tarjeta 01-086-1157 [106], se encontró que se trata de una fase tetragonal, de dióxido de titanio ($\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$), fase anatasa. Los parámetros de red calculados son los siguientes: $a = 3.783 \text{ \AA}$ y $c = 9.497 \text{ \AA}$. Con una distancia interplanar: $d_{(103)} = 1.280 \text{ \AA}$, $d_{(213)} = 0.8711 \text{ \AA}$, y $d_{(105)} = 0.9524 \text{ \AA}$.

3.14.2. Muestra 3A1 del sistema A1

Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se detectó la fase rutilo de la titania, para el sistema A1. Ninguna fase de la alúmina se detectó.

En la figura 3.24(a), se puede observar el ordenamiento cristalino de la muestra 3A1, correspondiente a cristales de rutilo. La figura 3.24(b), muestra la transformada de Fourier de la zona mencionada, indicando los planos correspondientes.

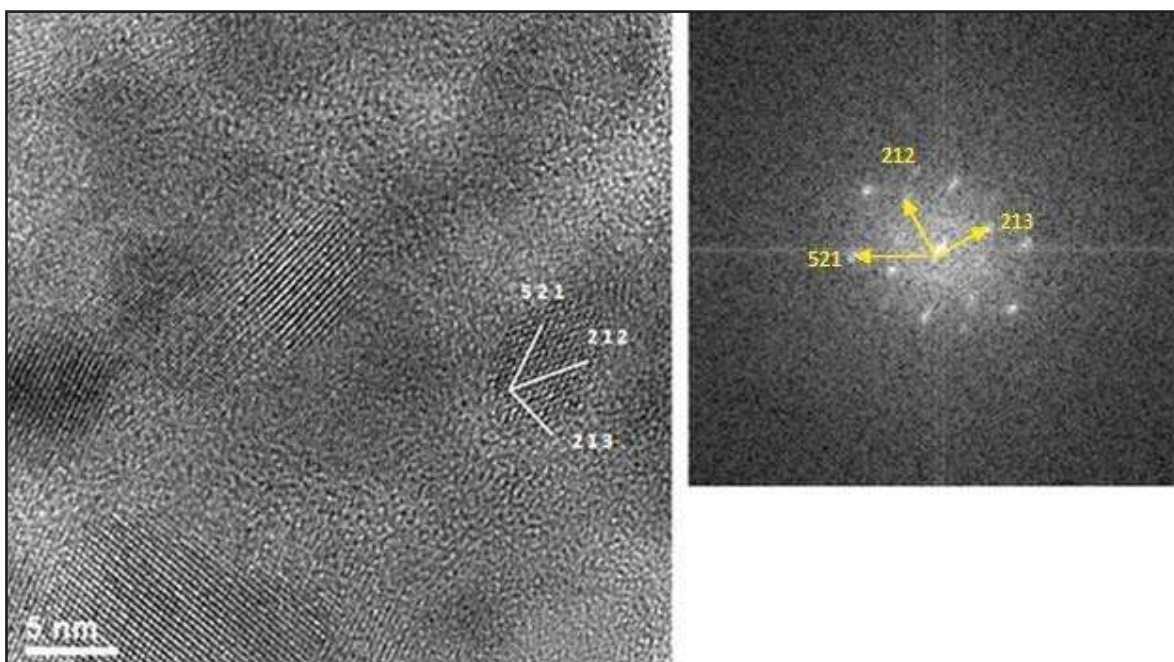


Figura 3.24. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra 3A1, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier.

Para corroborar la presencia del rutilo, se indexó la imagen de la zona mostrada en la figura 3.24(a), tomando como referencia los datos de la tarjeta 00-021-1276 [105], se encontró que se trata de una fase tetragonal, de dióxido de titanio (TiO_2), fase rutilo. Los parámetros de red calculados son los siguientes: $a = 4.593 \text{ \AA}$ y $c = 2.959 \text{ \AA}$. Con una distancia interplanar: $d_{(521)} = 0.8196 \text{ \AA}$, $d_{(212)} = 1.200 \text{ \AA}$, y $d_{(213)} = 0.8892 \text{ \AA}$.

3.14.3. Muestra 9A2 del sistema A2

Por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se detectó la fase rutilo de la titania, para el sistema A2.

En la figura 3.25(a), se puede observar el ordenamiento cristalino de la muestra 9A2, correspondiente a cristales de rutilo. La figura 3.25(b), muestra la transformada de Fourier de la zona mencionada, con los planos indicados.

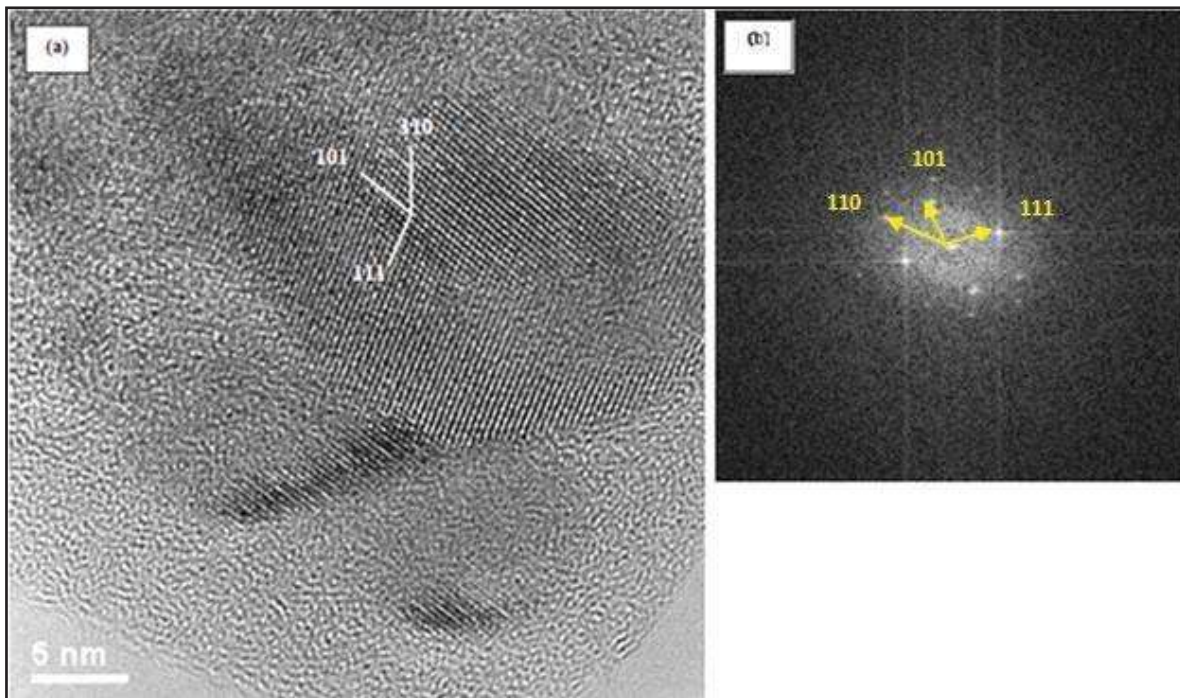


Figura 3.25. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de la muestra 9A2, correspondiente a los planos indicados para el rutilo. (b) Transformada de Fourier.

Al hacer la indexación de la zona mostrada en la figura 3.25(a), tomando como referencia los datos de la tarjeta 00-021-1276 [105], se corroboró que se trata de una fase tetragonal, de dióxido de titanio (TiO_2), fase rutilo. Los parámetros de red calculados son los siguientes: $a = 4.593 \text{ \AA}$ y $c = 2.959 \text{ \AA}$. Con una distancia interplanar: $d_{(111)} = 2.188 \text{ \AA}$, $d_{(101)} = 2.487 \text{ \AA}$, y $d_{(110)} = 3.247 \text{ \AA}$.

3.15. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

3.15.1. Muestra T5 del sistema T

Una vez realizado el análisis del diseño experimental para este sistema, la mejor muestra se seleccionó para analizarla por MEB a más altas ampliaciones, con el propósito de conocer la morfología de las partículas que conforman la película de titania.

La figura 3.26(a), muestra la morfología de las partículas de titania, a 10000x; se puede apreciar que no hay regiones sin película, y sólo un pequeño agregado de partículas en el centro. En la figura 3.26(b), se aprecia el tamaño de las partículas, siendo éstas de escala nanométrica (< 100nm) en promedio, y con un tamaño esférico.

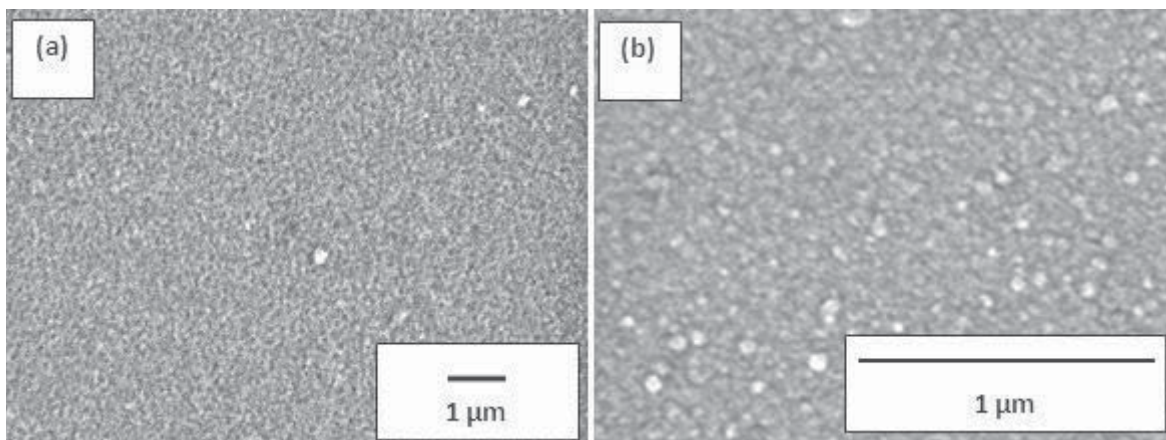


Figura 3.26. Imágenes de MEB, de la muestra T5 (a) 10000x y (b) 50000x.

La figura 3.27, muestra el mapeo por EDS, realizado a la muestra T5, a 200x. Es fácilmente visible la uniformidad con la que están distribuidos el titanio y oxígeno sobre el sustrato. Ambos elementos se encuentran distribuidos en las mismas regiones, lo que indica una relación de tipo químico, como lo es en un compuesto.

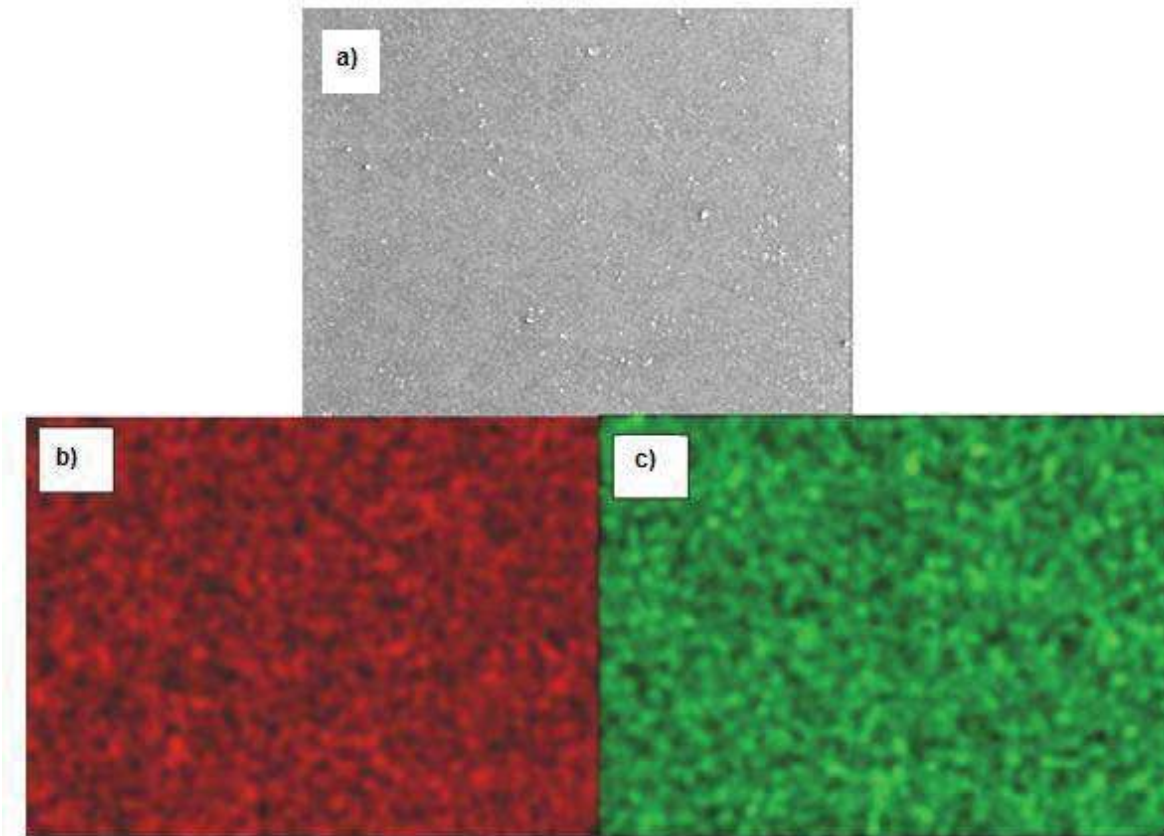


Figura 3.27. Mapeo mediante EDS, de la muestra T5: a) imagen a 200x, b) Mapeo de titanio, c) Mapeo de oxígeno.

La figura 3.28, muestra el análisis elemental por EDS, realizado a la muestra T5, donde se observa la presencia de los picos correspondientes a titanio, oxígeno (los elementos que forman la película), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo de la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras), y los picos correspondientes a los elementos que forman el sustrato: silicio y calcio.

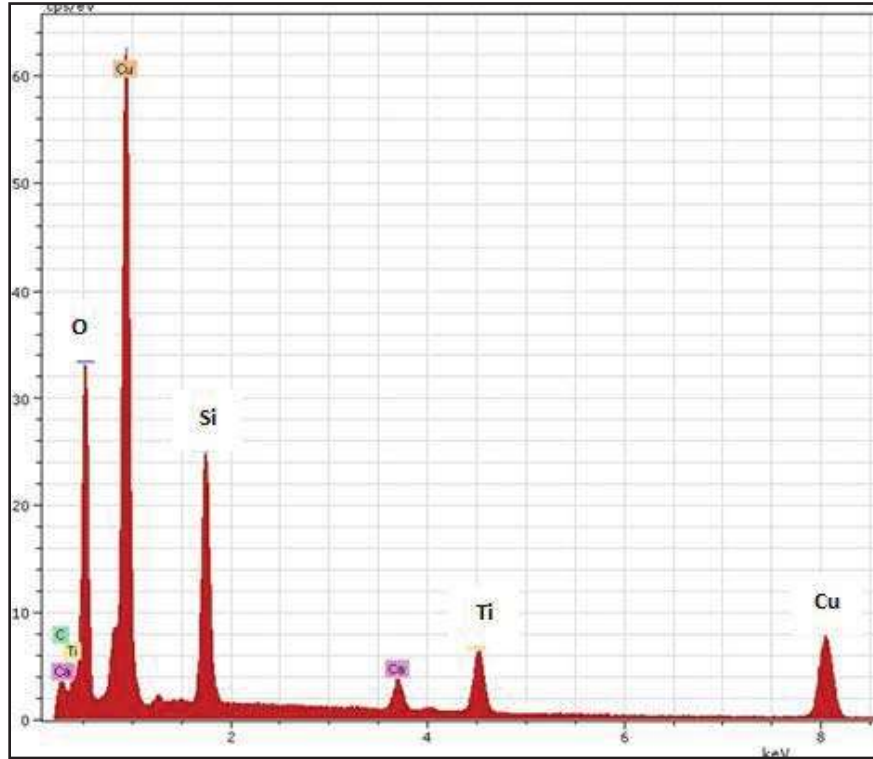


Figura 3.28. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra T5.

En la figura 3.29, a 150000x, se muestra el espesor de la película de titania, siendo este de aproximadamente 100 nm. La muestra para medir el espesor, se preparó de acuerdo con la norma E3-01, de la ASTM [107].

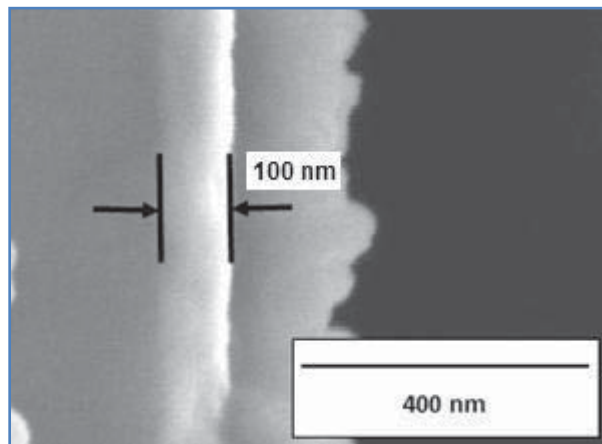


Figura 3.29. Imagen de MEB, de la muestra T5, a 150 000x, mostrando el espesor de la película.

3.15.2. Muestra 3A1 del sistema A1

Una vez realizado el análisis del diseño experimental para este sistema, la mejor muestra se seleccionó para analizarla por MEB a más altas ampliaciones, con el propósito de conocer la morfología de las partículas que conforman la película de titania-alúmina.

La figura 3.30(a), muestra la morfología de las partículas de titania-alúmina, a 10000x; se puede apreciar que no hay regiones sin película. En la figura 3.30(b), se aprecia mejor el tamaño de las partículas, siendo éstas de escala nanométrica ($< 100\text{nm}$) en promedio, y de forma facetada. Con respecto a las partículas de la muestra T5, las del sistema A1, son más grandes en cuanto a tamaño.

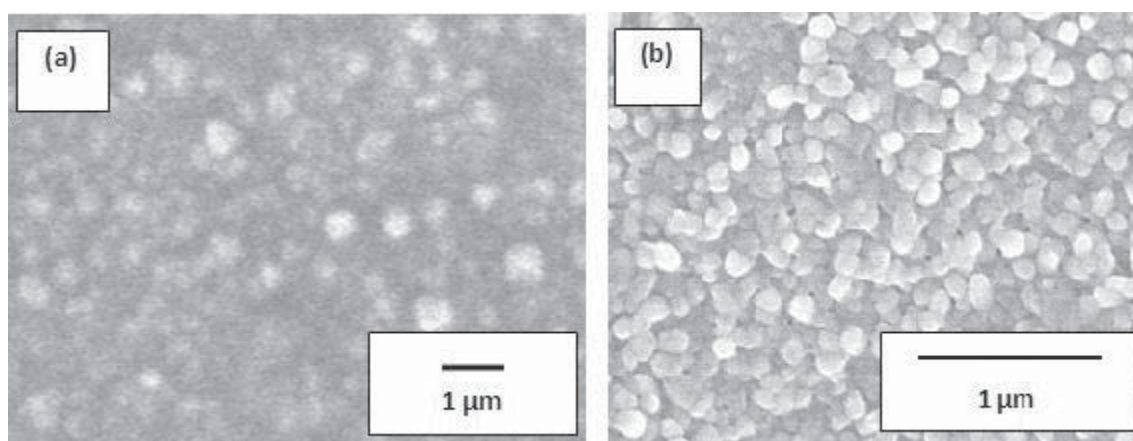


Figura 3.30. Imágenes de MEB, de la muestra 3A1 (a) 10000x y (b) 50000x.

La figura 3.31, muestra el mapeo por EDS, realizado a la muestra 3A1, a 200x. Es fácilmente visible la uniformidad con la que están distribuidos el titanio, aluminio y oxígeno sobre el sustrato. Los tres elementos se encuentran distribuidos en las mismas regiones, lo que indica una relación de tipo químico, como lo es en un compuesto. Por otra parte, el aluminio no se encuentra en regiones aisladas, lo que indica que hubo buena difusión durante la etapa de sinterizado de la muestra.

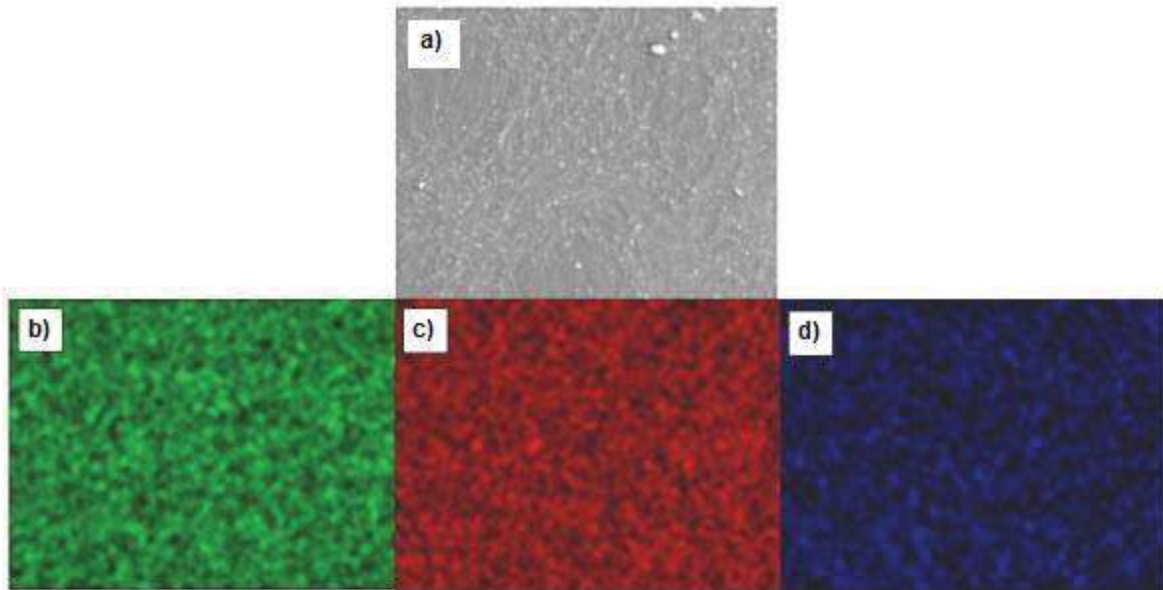


Figura 3.31. Mapeo mediante EDS, de la muestra 3A1: a) imagen a 200x, b) Mapeo de oxígeno, c) Mapeo de titanio, d) Mapeo de aluminio.

La figura 3.32, muestra el análisis elemental por EDS, realizado a la muestra 3A1, donde se observa la presencia de los picos correspondientes a titanio, aluminio y oxígeno (los elementos que forman la película), así como los picos correspondientes al cobre (por el recubrimiento que se hizo de la muestra para hacerla conductora al haz de electrones) y carbono (por la cinta con la que se adhirió la muestra al portamuestras), y los picos correspondientes a los elementos que forman el sustrato: silicio, magnesio y calcio. También está presente el nitrógeno del aire.

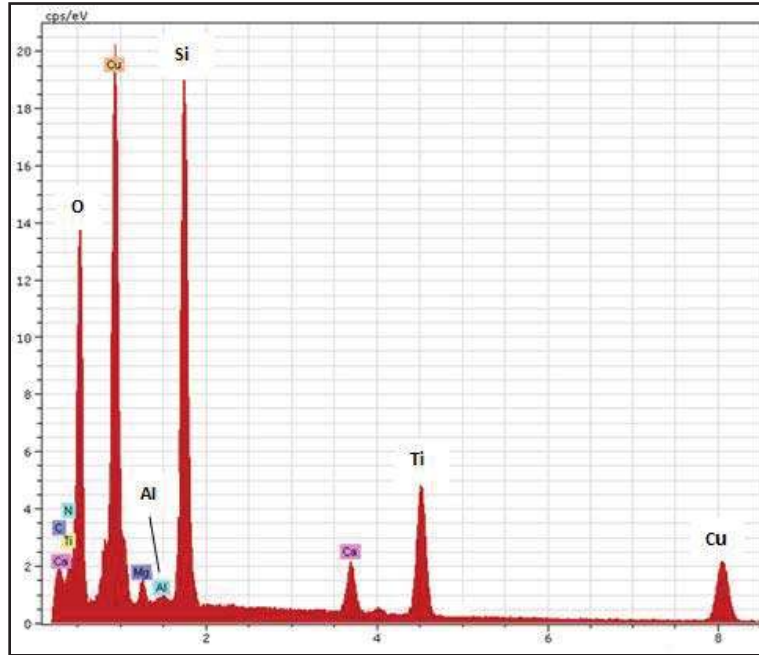


Figura 3.32. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra 3A1.

En la figura 3.33, a 150000x, se muestra el espesor de la película de titania-alúmina, siendo este de aproximadamente 200 nm, mayor que para la muestra T5, ya que como se vio en la figura 3.30(b), el tamaño de las partículas fue mayor y, por lo tanto, el espesor. Los grandes círculos blancos que aparecen en la imagen, son burbujas de aire que quedó atrapado al momento de estarse solidificando la resina en la que se colocó la muestra. La muestra para medir el espesor, se preparó de acuerdo con la norma E3-01, de la ASTM [107].

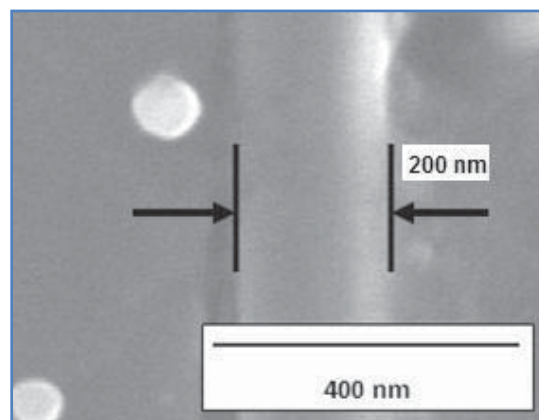


Figura 3.33. Imagen de MEB, de la muestra 3A1, a 150 000x, mostrando el espesor de la película.

3.15.3. Muestra 9A2 del sistema A2

Una vez realizado el análisis del diseño experimental para este sistema, la mejor muestra se seleccionó para analizarla por MEB a más altas ampliaciones, con el propósito de conocer la morfología de las partículas que conforman la película de titania-alúmina.

La figura 3.34(a), muestra la morfología de las partículas de titania-alúmina, a 10000x; se puede apreciar que no hay regiones sin película, y la presencia de agregados de partículas nanométricas. En la figura 3.34(b), se aprecia que no hay una cristalización tan buena como en el caso de la muestra 3A1 o T5. Las partículas no son uniformes en cuanto a tamaño o forma.

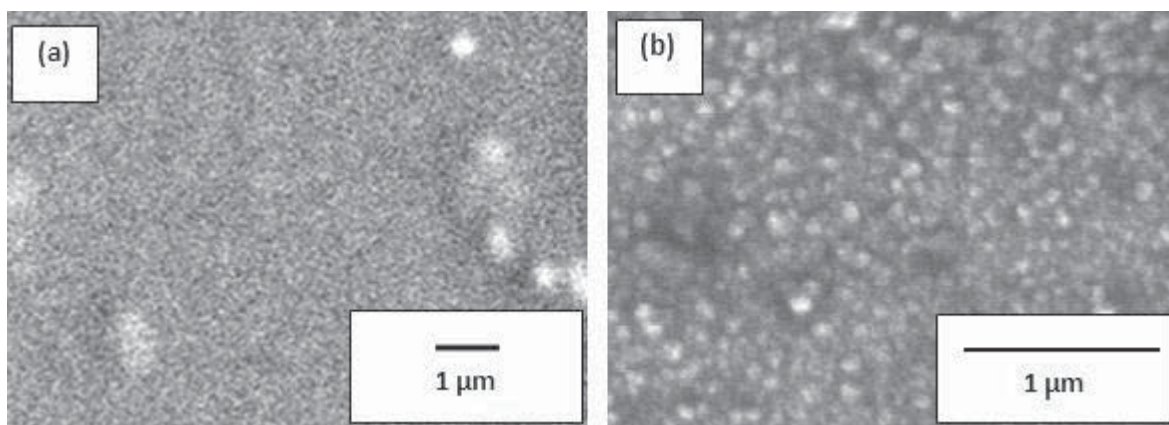


Figura 3.34. Imágenes de MEB, de la muestra 9A2 (a) 10000x y (b) 50000x.

La figura 3.35, muestra el mapeo por EDS, realizado a la muestra 9A2, a 200x. Es fácilmente visible la uniformidad con la que están distribuidos el titanio, aluminio y oxígeno sobre el vidrio Corning. Los tres elementos se encuentran distribuidos en las mismas regiones, lo que indica una relación de tipo químico, como lo es en un compuesto. Por otra parte, el aluminio no se encuentra en regiones aisladas, lo que indica que hubo buena difusión durante la etapa de sinterizado de la muestra.

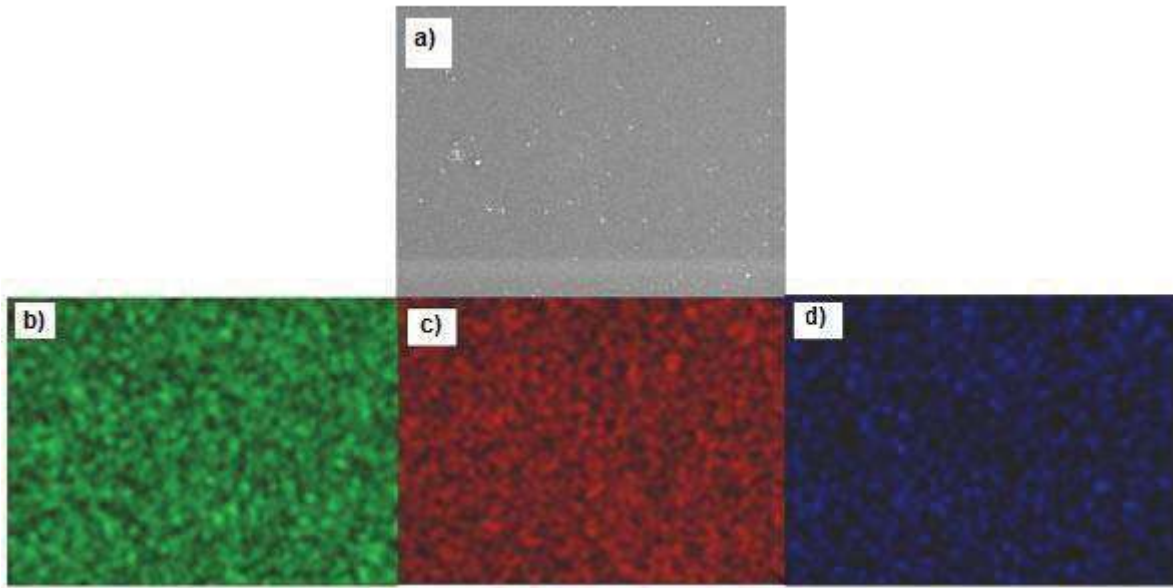


Figura 3.35. Mapeo mediante EDS, de la muestra 9A2: a) imagen a 200x, b) Mapeo de oxígeno, c) Mapeo de titanio, d) Mapeo de aluminio.

La figura 3.36, muestra el análisis elemental por EDS, realizado a la muestra 9A2, donde se observa la presencia de los picos correspondientes a titanio, aluminio y oxígeno (los elementos que forman la película), así como el pico correspondiente al cobre (por el recubrimiento que se hizo de la muestra para hacerla conductora al haz de electrones), y los picos correspondientes a los elementos que forman el sustrato: silicio, magnesio y calcio.

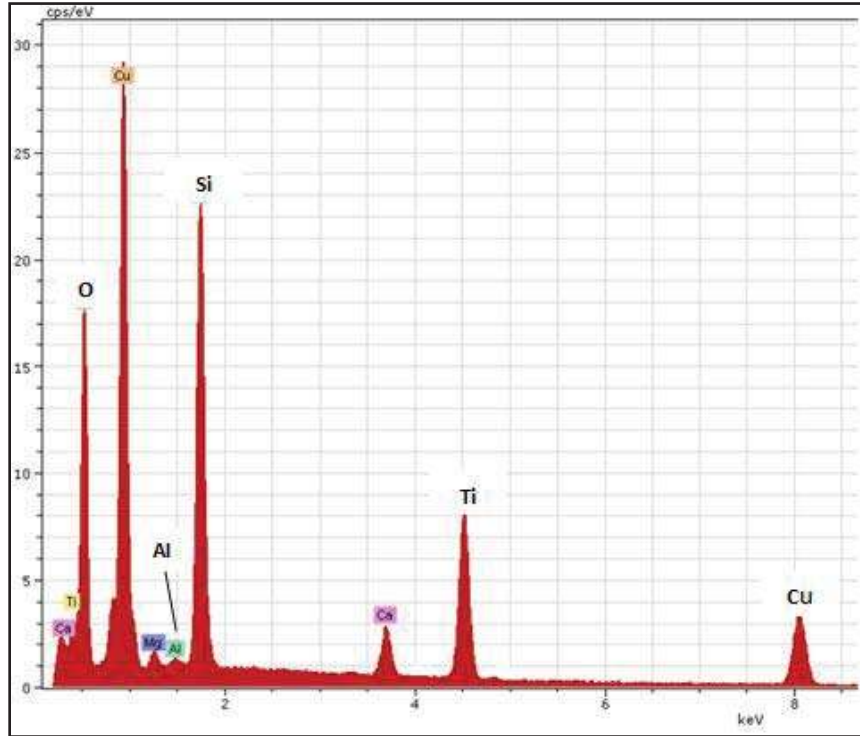


Figura 3.36. Análisis elemental mediante EDS, de la muestra 9A2.

En la figura 3.37, a 150000x, se muestra el espesor de la película de titania-alúmina, siendo este de aproximadamente 240 nm, mayor que para las muestras T5 y 3A1, y esto se puede atribuir a que no hubo una cristalización tan buena como en el caso de la muestra 3A1 (si se comparan ambos sistema mixtos: A1 y A2). La muestra para medir el espesor, se preparó de acuerdo con la norma E3-01, de la ASTM [107].

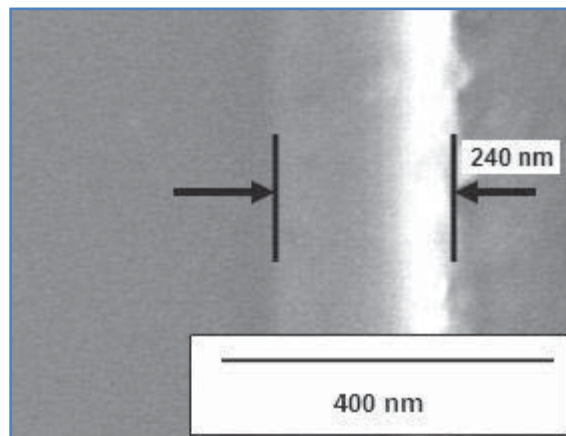


Figura 3.37. Imagen de MEB, de la muestra 9A2, a 150 000x, mostrando el espesor de la película.

3.16. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LOS TRES SISTEMAS, MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

3.16.1. Muestra T5 del sistema T

La topografía y el espesor de las películas fueron analizados mediante microscopía de fuerza atómica, usando los modos dinámico y de toque.

La figura 3.38, muestra tres agregados de partículas, aislados, en la parte central de la imagen. Se aprecia que las partículas, en promedio, son de tamaño uniforme sobre la superficie analizada de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ($25\ \mu\text{m}^2$).

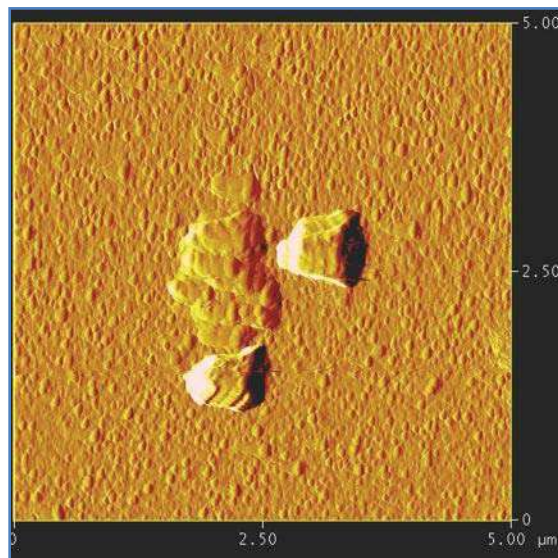


Figura 3.38. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra T5.

La figura 3.39, corresponde a la misma superficie analizada en la figura 3.38, sólo que vista en tres dimensiones. Se aprecia que la altura, tamaño y distribución de las partículas de titania, es uniforme sobre la superficie, y alrededor de los tres agregados de partículas. La formación de dichos agregados, se atribuye al tamaño tan pequeño que se tiene de las partículas individuales, y que por lo tanto, tienden a unirse entre sí.

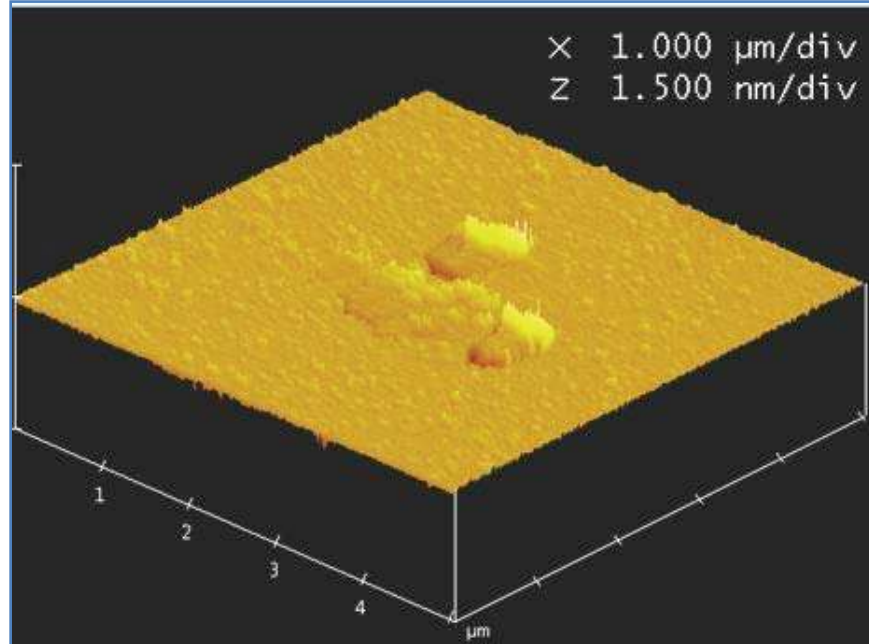


Figura 3.39. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra T5, vista en 3D.

Haciendo el análisis en una región más pequeña, de $1\mu\text{m}^2$, donde se no encuentran los agregados, se puede apreciar que las partículas tienen un tamaño muy pequeño y uniforme, como se muestra en la figura 3.40, donde el área promedio de las partículas individuales analizadas, es de 0.198 nm^2 . La región analizada, se encuentra encerrada por un cuadrado, y la parte sombreada, corresponde a las partículas con un tamaño promedio mayor.

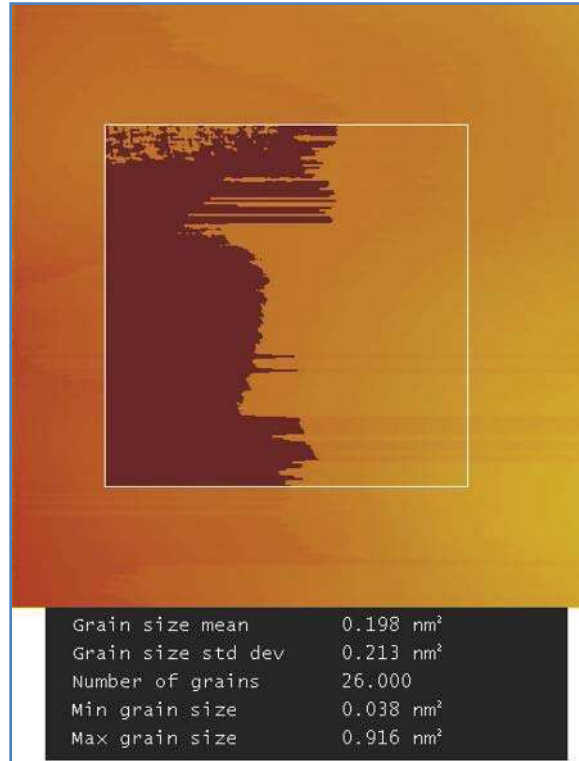


Figura 3.40. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra T5.

3.16.2. Muestra 3A1 del sistema A1

La topografía y el espesor de las películas fueron analizados mediante microscopía de fuerza atómica, usando los modos dinámico y de toque, tal como se hizo para el sistema T.

La figura 3.41, muestra que las partículas, en promedio, son de tamaño uniforme sobre la superficie analizada de 5 μm x 5 μm (25 μm^2), y que no hay agregados presentes.

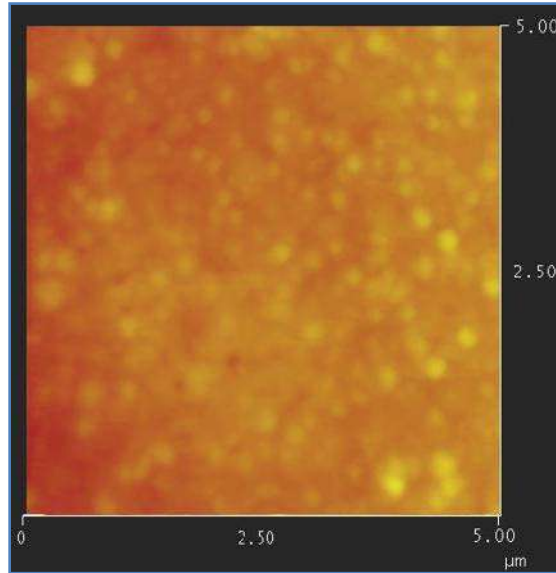


Figura 3.41. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 3A1.

La figura 3.42, corresponde a la misma superficie analizada en la figura 3.41, sólo que vista en tres dimensiones. Se observa una superficie uniforme y sin variaciones considerables en cuanto a altura.

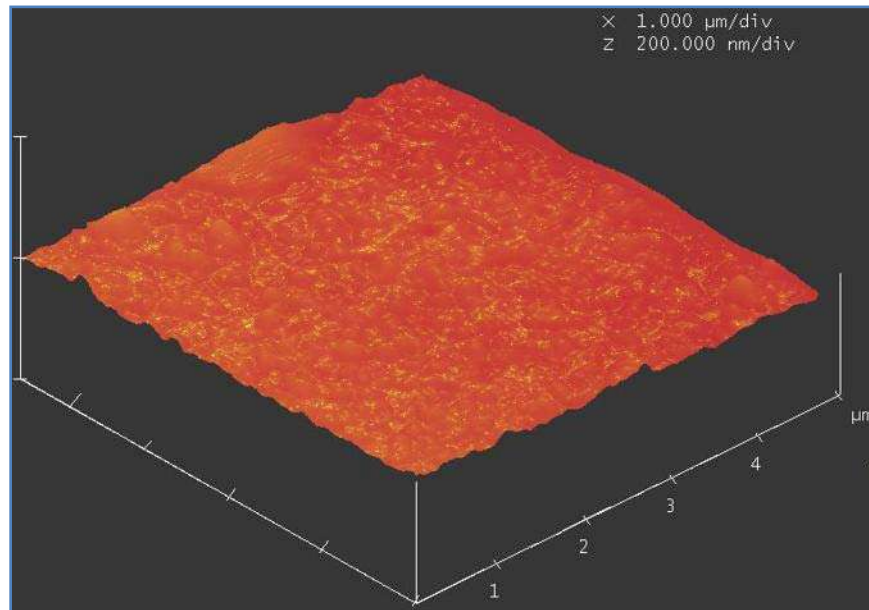


Figura 3.42. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 3A1, vista en 3D.

Haciendo el análisis en una región más pequeña, de $1\mu\text{m}^2$, de la misma muestra, se puede apreciar que las partículas tienen un tamaño pequeño y uniforme, como se muestra en la figura 3.43, donde el área promedio de las partículas individuales analizadas, es de 2.861 nm^2 . La región analizada, se encuentra encerrada por un cuadrado, y la parte sombreada, corresponde a las partículas con un tamaño promedio mayor. Con respecto al tamaño de las partículas de la muestra T5, las de este sistema son mayores, pero se evitó la formación de agregados, como se mostró en las figuras 3.41 y 3.42.

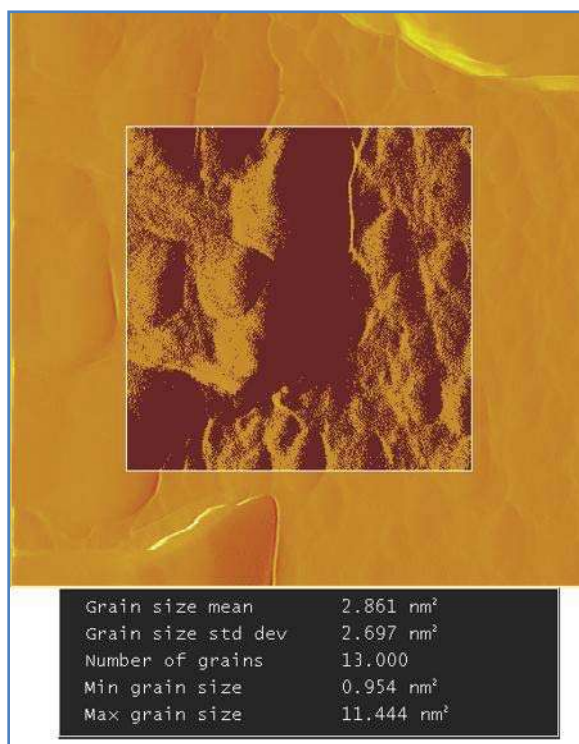


Figura 3.43. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra 3A1.

3.16.3. Muestra 9A2 del sistema A2

La figura 3.44, muestra que las partículas, en promedio, son de tamaño uniforme sobre la superficie analizada de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ($25\ \mu\text{m}^2$), y que sólo hay un agregado de tamaño considerable presente.

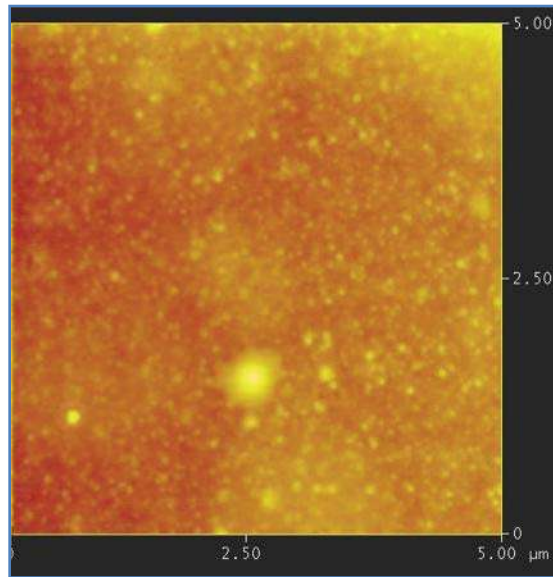


Figura 3.44. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 9A2.

La figura 3.45, corresponde a la misma superficie analizada en la figura 3.44, sólo que vista en tres dimensiones. Se observa una superficie uniforme, con algunas variaciones en la altura. Dichas crestas corresponden a los agregados de partículas nanométricas presentes.

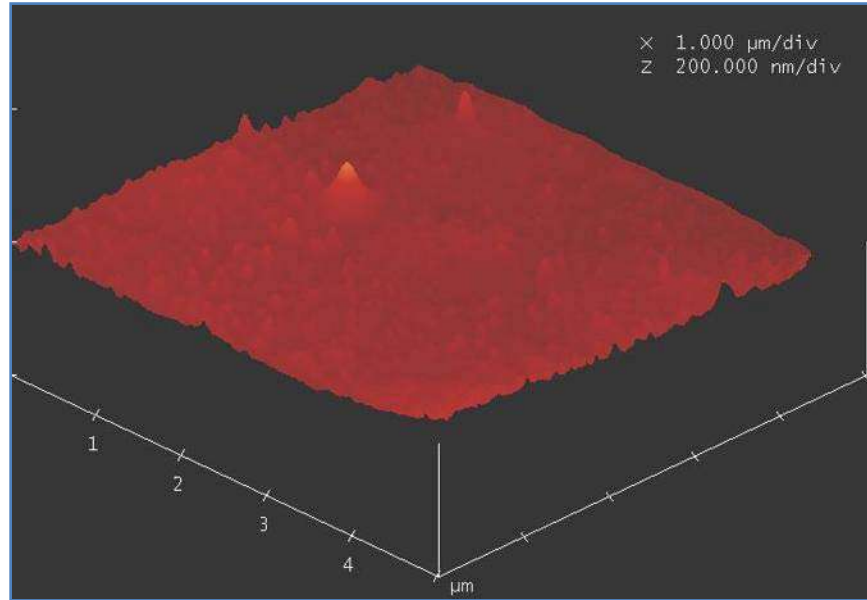


Figura 3.45. Análisis de rugosidad de la superficie de la muestra 9A2, vista en 3D

Haciendo el análisis en una región más pequeña, de $1\mu\text{m}^2$, de la misma muestra, se puede apreciar que las partículas tienen un tamaño pequeño y uniforme, como se muestra en la figura 3.46, donde el área promedio de las partículas individuales analizadas, es de 11.786 nm^2 . La región analizada, se encuentra encerrada por un cuadrado, y la parte sombreada, corresponde a las partículas con un tamaño promedio mayor. Con respecto al tamaño de las partículas de las muestras T5 y A1, las de este sistema son mayores, como era de esperarse, porque hay un contenido mayor de alúmina (en fase amorfa) que contribuye a retardar la cristalización y a aumentar el tamaño de las partículas.

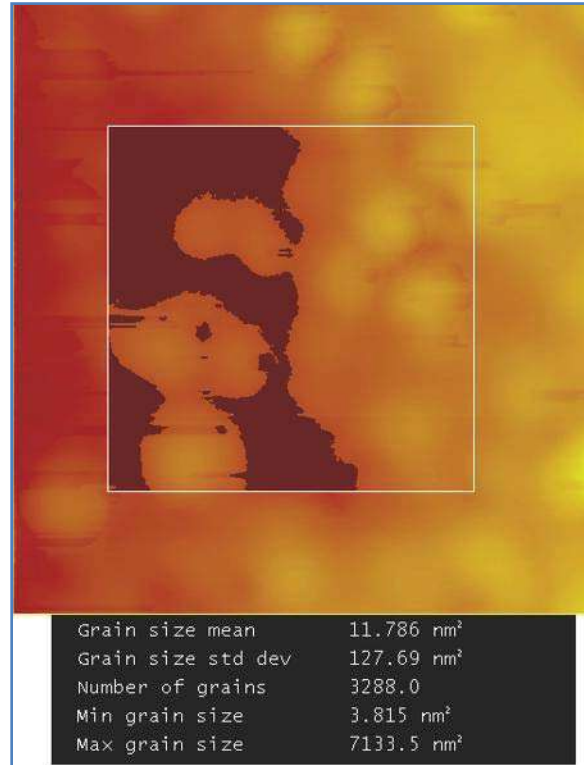


Figura 3.46. Análisis del tamaño de partícula, de la muestra 9A2.

La muestra 9A2 fue sinterizada a 600 °C, y el voltaje aplicado durante la deposición electroforética fue de 4V. Mientras que para el caso de la muestra 3A1, las condiciones de procesamiento fueron: temperatura = 700 °C y voltaje = 4V. Las dos muestras anteriores son para los dos sistemas mixtos. De acuerdo con las figuras 3.43 y 3.46, el tamaño promedio de partícula es menor para la muestra 3A1 que para la 9A2, lo que indica que sí influye la temperatura de sinterización (el voltaje fue el mismo para las dos muestras), así como la cantidad de alúmina presente.

Si se hace la comparación con respecto al sistema T (100% titania), el tamaño promedio de partícula es aún menor que para los dos casos anteriores, donde se hizo el dopado con alúmina. Las condiciones experimentales para la muestra T5 fueron 500 °C y 5V.

3.17. MEDICIÓN DE ABSORBANCIA PARA LAS MEJORES MUESTRAS DE LOS TRES SISTEMAS Y DETERMINACIÓN DEL BAND-GAP EMPLEANDO EL MODELO DE LAS TRANSICIONES INDIRECTAS

3.17.1. Muestra T5 del sistema T

Con base en el modelo de las transiciones indirectas [52, 71-74] descrito previamente, los valores más precisos de la banda prohibida de energía se obtienen por absorción óptica. Por lo tanto, fue necesario medir esta propiedad óptica.

La figura 3.47, muestra la gráfica de absorbancia vs longitud de onda, para la muestra T5. Se observa que en la región que corresponde al espectro UV (< 400 nm), se presenta la mayor absorbancia, o la mayor cantidad de luz absorbida por la muestra. Esto indica, que la muestra sólo está presentando actividad en el espectro UV.

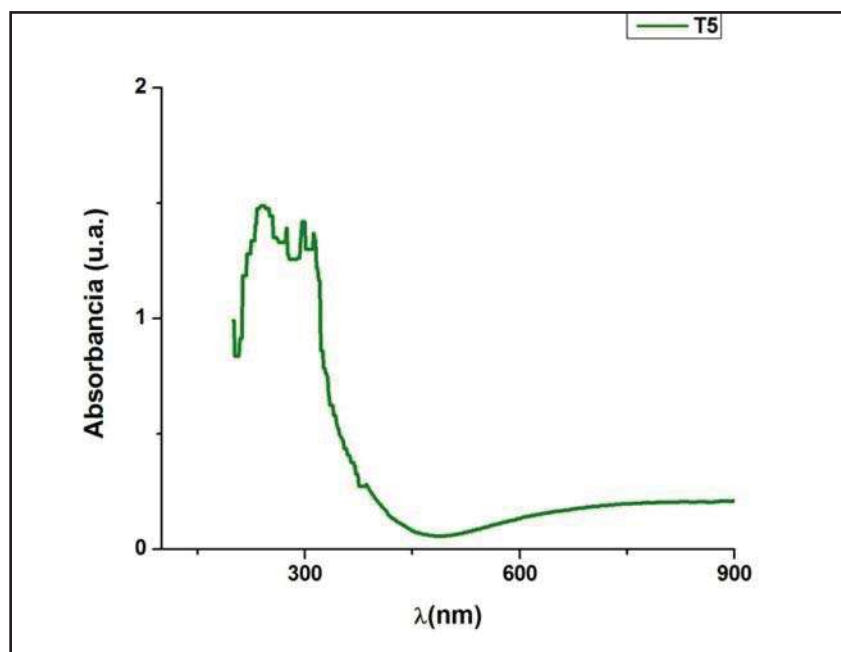


Figura 3.47. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra T5.

En la figura 3.48, se muestra la gráfica para la determinación del band-gap o brecha de energías prohibidas de la muestra T5, de acuerdo con el modelo de las transiciones indirectas [57. 71-74].

Como se explicó en el capítulo I, durante el proceso de formación de huecos, y la consecuente aparición de excitones (par electrón-hueco), se presentan tanto transiciones directas como indirectas. Pero sólo se consideran las indirectas, por ser las que satisfacen el vector de onda y porque se sabe que para algunos semiconductores, los bordes de banda están conectados por una transición indirecta.

En la figura 3.48, se muestran dos líneas rectas que interceptan el eje de las abscisas en cero. La línea verde corresponde a la anatasa, mientras que la roja corresponde al rutilo. Ambas fases de la titania, están presentes, y esto se comprueba con la aparición de dos pendientes en el extremo derecho de la curva, y por lo tanto, con la determinación de dos valores de brecha de energía o band-gap. De acuerdo con esta figura, los valores de las brechas de energía, son:

$$E_{g\text{RUTILO}} = 2.625 \text{ eV.}$$

$$E_{g\text{ANATASA}} = 3,125 \text{ eV.}$$

Que son muy similares a los reportados en la literatura para ambas fases [46, 47].

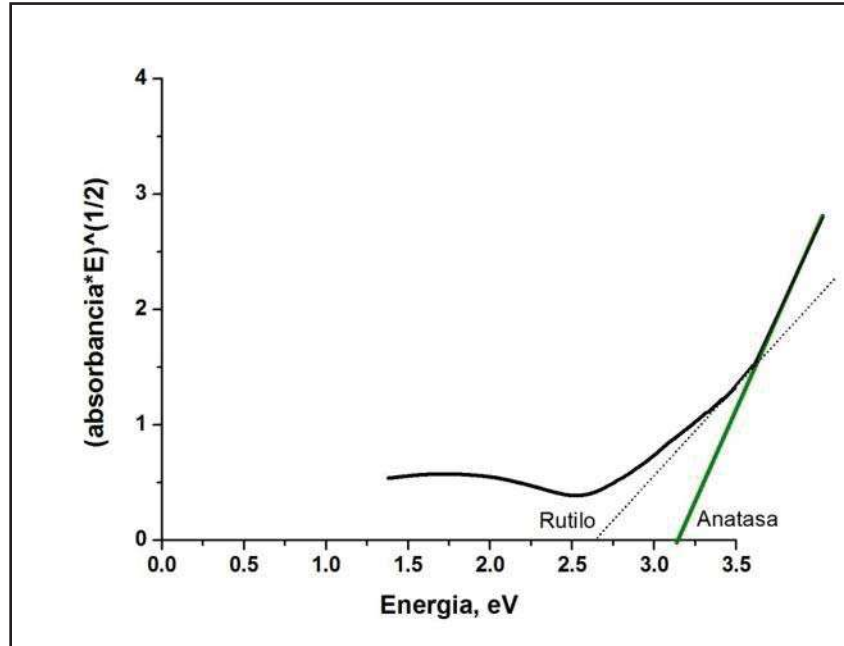


Figura 3.48. Determinación del band-gap para la muestra T5.

3.17.2. Muestra 3A1 del sistema A1

La figura 3.49, muestra la gráfica de absorción vs longitud de onda, para la muestra 3A1. Se observa que en la región que corresponde al espectro UV, se presenta la mayor absorción, o la mayor cantidad de luz absorbida por la muestra. Pero, a aproximadamente 500 nm (región del espectro visible), nuevamente hay un incremento en esta propiedad, lo que indica que también a esa longitud de onda se produce la absorción de luz.

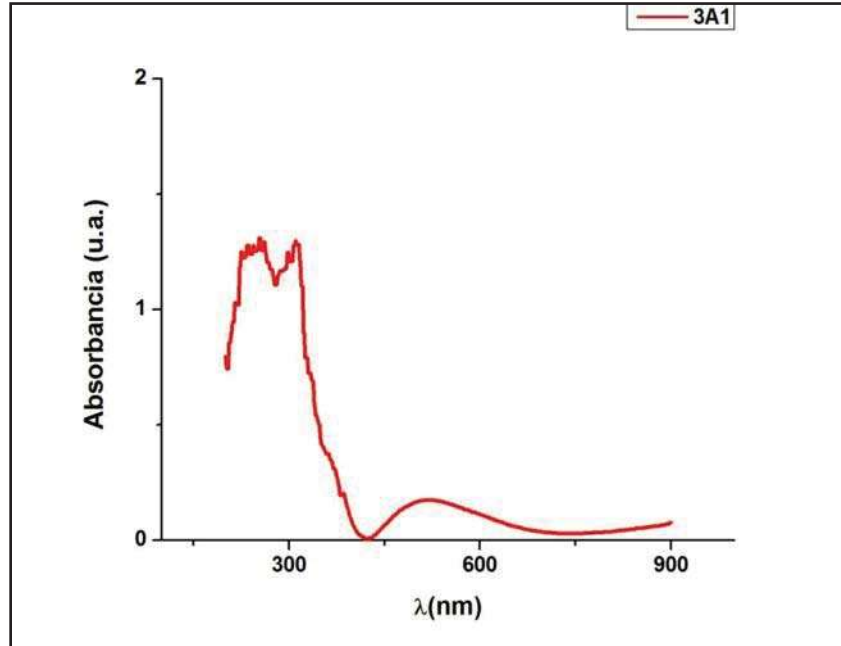


Figura 3.49. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra 3A1.

En la figura 3.50, se muestran dos líneas rectas que interceptan el eje de las abscisas en cero. La línea continua corresponde a la anatasa, mientras que la punteada corresponde al rutilo. Ambas fases de la titania, están presentes, y esto se comprueba con la aparición de dos pendientes en el extremo derecho de la curva, y por lo tanto, con la determinación de dos valores de brecha de energía o band-gap. Nuevamente, sólo se consideran las transiciones indirectas, y no las directas, en la determinación del band-gap. (De considerarse las transiciones directas, se deberían trazar líneas en cada una de las pendientes que aparecen en la curva, sólo las que están en la parte final derecha de la curva, son las indirectas y las de nuestro interés).

De acuerdo con esta figura, los valores de las brechas de energía, son:

$$E_{g \text{ RUTILO}} = 2.375 \text{ eV.}$$

$$E_{g \text{ ANATASA}} = 2.875 \text{ eV.}$$

Comparando estos valores leídos gráficamente, sí hubo una reducción en las brechas de energía de ambas fases de la titania, con la adición de alúmina. De acuerdo con lo que se trató en el capítulo I, un semiconductor se puede dopar con elementos que contribuyan a donar huecos o electrones, y con esto se reduzca el valor de la brecha de energías. En el caso del dopado con alúmina, de dicho compuesto, sólo está contribuyendo el aluminio, no el oxígeno (por ser este último un elemento común en ambos óxidos).

El aluminio, es un elemento del grupo IIIA, de la tabla periódica de los elementos, por lo tanto, tiene 3 electrones en su último orbital. El titanio, por otra parte, pertenece a los elementos de transición, al grupo IVB, teniendo 4 electrones en su último orbital. Esto trae como consecuencia, que al ser el aluminio un elemento carente de electrones (con menos electrones en su último orbital que el titanio), contribuya con la formación de huecos durante el proceso fotocatalítico. Esto trae como consecuencia la reducción en los valores de brechas de energía para las dos fases de la titania, y el semiconductor intrínseco o puro (ver figura 3.51(a)) pasa a ser ahora extrínseco tipo p.

De esta manera, mientras no se irradie el material con la suficiente energía, al átomo de impureza queda asociada una vacancia electrónica o hueco positivo. Energéticamente, tal vacancia electrónica queda situada en un nivel llamado aceptor, el cual está algo más arriba del nivel de Fermi (ver figura 3.51(b)). El nivel de Fermi limita superiormente la banda de valencia, la cual está llena de electrones de valencia que forman enlaces covalentes. Con energía razonable, tal vacancia electrónica podrá ser ocupada por un electrón proveniente de otro enlace covalente, de manera que la vacancia se moverá a un enlace Ti-Ti. Esto significa que un electrón de valencia saltó al nivel de aceptor. Con dicha energía, la vacancia, de carga positiva se moverá. Cada átomo de impureza aporta entonces una vacancia positiva. En este caso la conducción no es por electrones libres, sino que por huecos (o vacancias) positivas; son positivas porque falta un electrón; por ello se dice que esta conducción es tipo p (por positivo) [37-42].

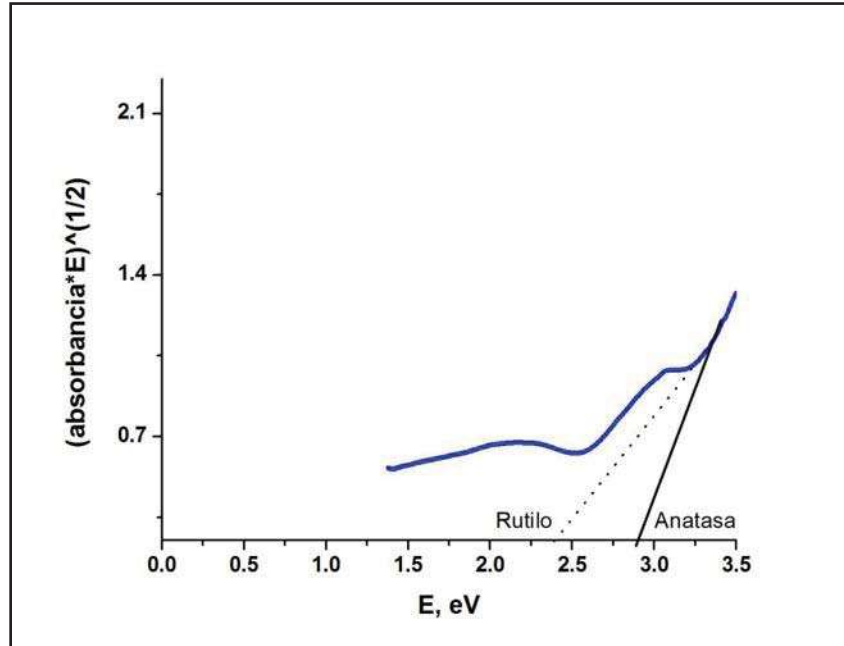


Figura 3.50. Determinación del band-gap para la muestra 3A1.

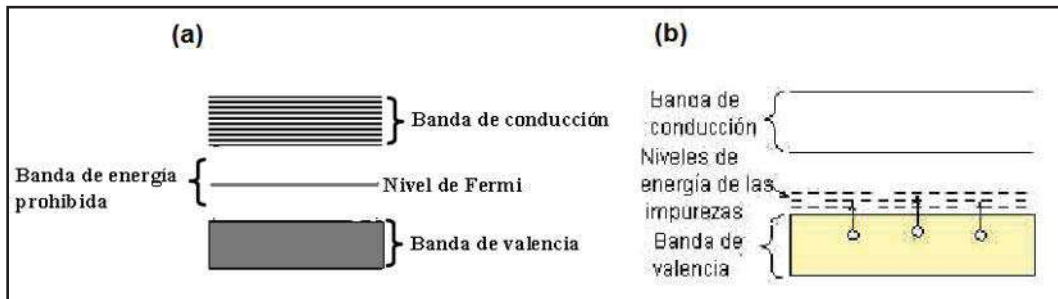


Figura 3.51. Niveles energéticos para un semiconductor (a) Intrínseco, (b) Tipo p.

3.17.3. Muestra 9A2 del sistema A2

La figura 3.52, muestra la gráfica de absorbancia vs longitud de onda, para la muestra 9A2. Se observa que en la región que corresponde al espectro UV, se presenta la mayor absorbancia, o la mayor cantidad de luz absorbida por la muestra. Pero, a aproximadamente 500 nm (región del espectro visible), nuevamente hay un pequeño incremento en esta propiedad, lo que indica que también a esa longitud de onda se produce la absorción de luz.

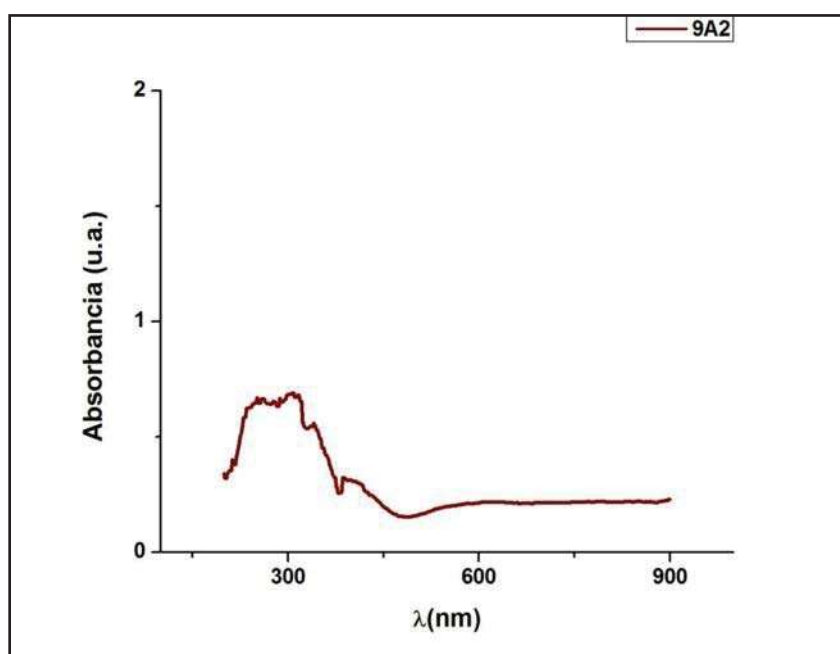


Figura 3.52. Absorbancia vs longitud de onda para la muestra 9A2.

En la figura 3.53, se muestran dos líneas rectas que interceptan el eje de las abscisas en cero. La línea punteada más gruesa corresponde a la anatasa, mientras que la más delgada corresponde al rutilo. Ambas fases de la titania, están presentes, y esto se comprueba con la aparición de dos pendientes en el extremo derecho de la curva, y por lo tanto, con la determinación de dos valores de brecha de energía o band-gap. Nuevamente, sólo se consideran las transiciones indirectas, y no las directas, en la determinación del band-gap. De acuerdo con esta figura, los valores de las brechas de energía, son:

$$E_{g \text{ RUTILO}} = 2.875 \text{ eV.}$$

$$E_{g \text{ ANATASA}} = 3 \text{ eV.}$$

Comparando estos valores leídos gráficamente, sí hubo una reducción en las brechas de energía de ambas fases de la titania, con la adición de alúmina.

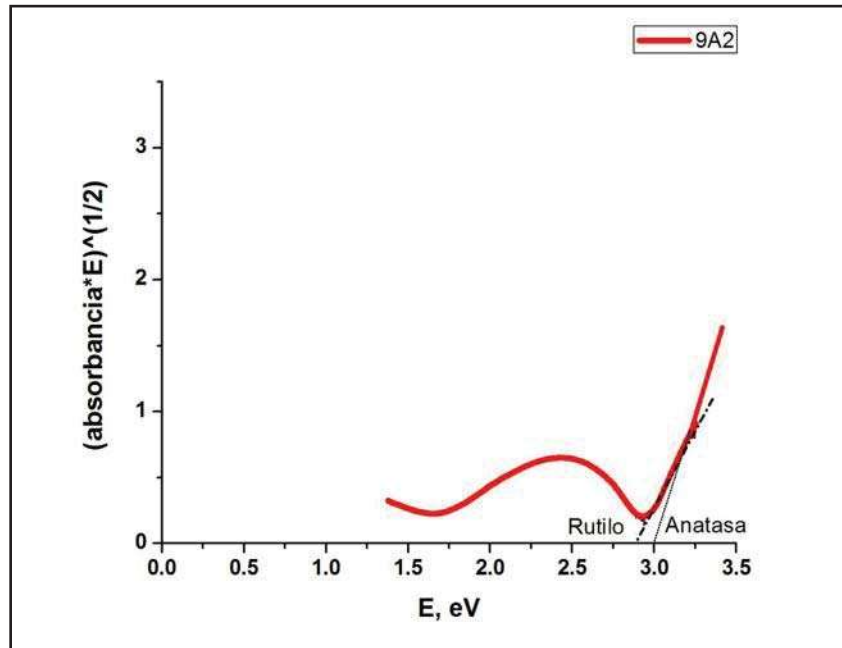


Figura 3.53. Determinación del band-gap para la muestra 9A2.

Tal como se explicó para el sistema A1, por las mismas razones ocurrió la reducción de los valores de las brechas de energía, para ambas fases de la titania. Por otra parte, como se vio en difracción de rayos X, un mayor contenido de alúmina retrasa la cristalización de la titania, y por lo tanto no hace que los valores de las brechas de energía sean menores que para el sistema A1. Sí hay un mayor número de átomos de aluminio que contribuyen con la donación de huecos, pero al mismo tiempo hay una mayor cantidad de material amorfo.

3.18. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS MEJORES PELÍCULAS PARA LOS TRES SISTEMAS, EN LA ELIMINACIÓN DE COLONIAS DE *E. coli*

3.18.1. Muestra T5 del sistema T

Para comprobar la actividad fotocatalítica de la titania, se hicieron una serie de tres experimentos con la misma muestra T5, y el mismo número pero sin película. Esto, para poder comparar los valores de CFU's, cuando hay película y cuando no.

Las mediciones se hicieron cada 30 minutos, que es el tiempo que le toma a la *E. coli* llevar a cabo la división celular, y por lo tanto incrementar el número de bacterias. Los resultados se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra T5.

	EXPERIMENTO 1		EXPERIMENTO 2		EXPERIMENTO 3	
	SIN PELÍCULA	MUESTRA T5	SIN PELÍCULA	MUESTRA T5	SIN PELÍCULA	MUESTRA T5
TIEMPO (min)	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC
0	57	33	27	5	26	4
30	61	45	30	18	29	18
60	64	47	37	16	34	11
90	66	49	39	14	36	11
120	77	16	47	13	46	11
150	100	14	53	9	50	6

Una vez realizados todos los experimentos, se obtuvo un promedio para los que fueron con y sin película, como se muestra en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Promedio de los valores de CFU's, para la muestra T5.

PROMEDIO		
	SIN PELÍCULA	MUESTRA T5
TIEMPO (min)	UFC	UFC
0	36.67 ± 17	14 ± 4
30	40 ± 18	27 ± 16
60	45 ± 16	24.67 ± 15
90	47 ± 16	24.67 ± 10
120	56.67 ± 17	13.33 ± 2.5
150	67.67 ± 28	9.67 ± 4

Como se trata de colonias de bacterias, no se pueden graficar valores decimales, es decir, no sería correcto hablar de 1.5 colonias de bacterias. Por lo tanto, se redondearon los valores mostrados en la tabla 3.9, y se presentan en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra T5.

PROMEDIO (Valores de UFC redondeados)		
	SIN PELÍCULA	MUESTRA T5
TIEMPO (min)	UFC	UFC
0	37 ± 17	14 ± 4
30	40 ± 18	27 ± 16
60	45 ± 16	25 ± 15
90	47 ± 16	25 ± 10
120	57 ± 17	14 ± 2.5
150	68 ± 28	10 ± 4

Para una mejor apreciación de los resultados obtenidos, se hizo la gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, como se ilustra en la figura 3.54. Se reportaron los experimentos a un tiempo de hasta 150 minutos, porque a tiempos

mayores no fue posible realizar el conteo de CFU's para los experimentos sin película, por haber ocurrido un crecimiento elevado.

Por otra parte, se hicieron experimentos previos, irradiando la película de titanio con una lámpara de luz visible, y luego analizando el crecimiento de colonias, y no hubo efecto en la reducción de colonias de bacterias. La muestra T5 (del sistema de 100% titanio) sólo es eficaz en la eliminación de *E. coli*, al ser irradiada con luz UV.

La curva correspondiente a la muestra T5, muestra un comportamiento bacteriostático al inicio y hasta los 90 minutos. Esto quiere decir, que no destruye a las bacterias, pero sí impide que se sigan reproduciendo. Posteriormente, el efecto que tiene la titanio es bactericida, o lo que es lo mismo, elimina a las bacterias.

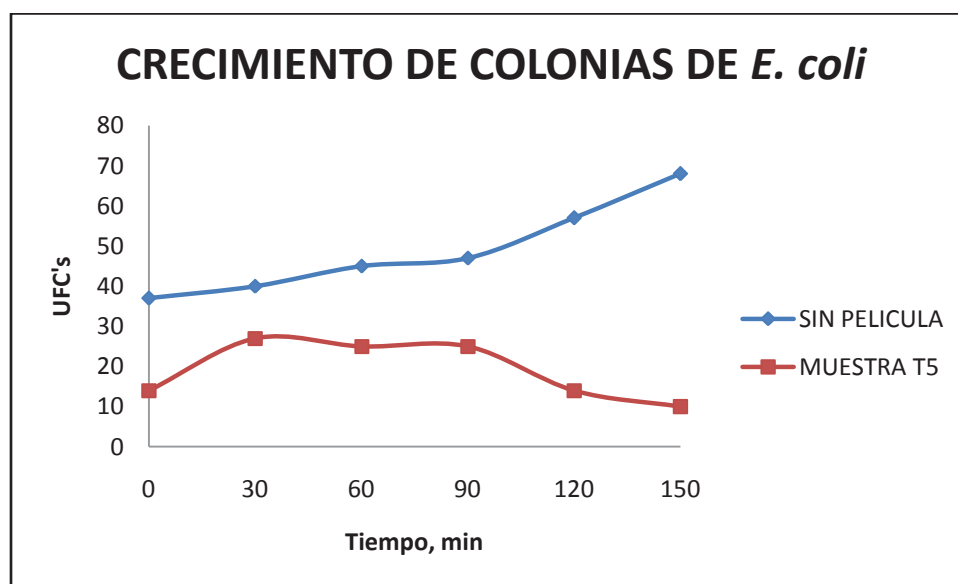


Figura 3.54. Gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, para la muestra T5, irradiada con luz UV.

3.18.2. Muestra 3A1 del sistema A1

Para comprobar la actividad fotocatalítica de la titania, se hicieron una serie de tres experimentos con la misma muestra 3A1, y el mismo número pero sin película. Esto, para poder comparar los valores de CFU's, cuando hay película y cuando no. Las películas fueron irradiadas con una lámpara de luz visible.

Las mediciones se hicieron cada 30 minutos, y los resultados se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra 3A1.

	EXPERIMENTO 1		EXPERIMENTO 2		EXPERIMENTO 3	
	SIN PEÍCULA	MUESTRA 3A1	SIN PELÍCULA	MUESTRA 3A1	SIN PELÍCULA	MUESTRA 3A1
TIEMPO (min)	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC
0	57	53	27	14	26	13
30	61	45	30	17	29	16
60	64	21	37	14	34	16
90	66	10	39	6	36	5
120	77	10	47	2	46	2
150	100	4	53	1	50	0

Una vez realizados todos los experimentos, se obtuvo un promedio para los que fueron con y sin película, como se muestra en la tabla 3.12, en este caso los valores también fueron redondeados.

Tabla 3.12. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra 3A1.

PROMEDIO (Valores de UFC redondeados)		
	SIN PELÍCULA	MUESTRA 3A1
TIEMPO (min)	UFC	UFC
0	37 ± 17	27 ± 2
30	40 ± 18	26 ± 6
60	45 ± 16	17 ± 3
90	47 ± 16	7 ± 2
120	57 ± 17	5 ± 4
150	68 ± 18	2 ± 1

Para un mejor análisis de los resultados obtenidos, se hizo la gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, como se ilustra en la figura 3.55. Se aprecia que a tiempo de 150 minutos (para cuando hay película), el número de CFU's es prácticamente nulo, por lo que se puede afirmar que el efecto que tiene la película sobre la bacteria *E. coli*, es completamente bactericida, lo que quiere decir que destruye por completo a las cepas de esta bacteria y no permite que se sigan reproduciendo. No aparece ningún punto de inflexión en la curva correspondiente a la muestra 3A1, que indicara lo contrario.

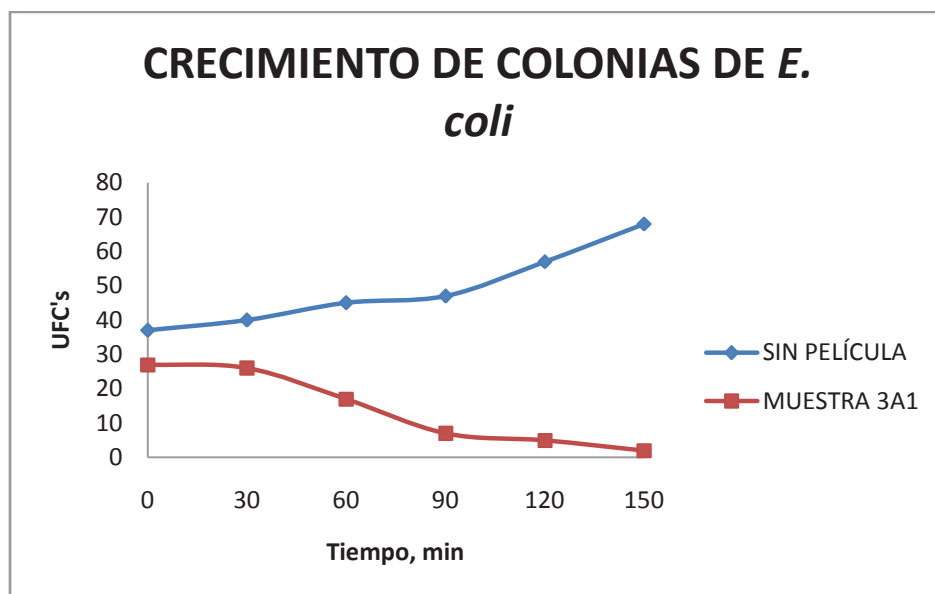


Figura 3.55. Gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, para la muestra 3A1, irradiada con luz visible.

3.18.3. Muestra 9A2 del sistema A2

Para comprobar la actividad fotocatalítica de la titania, se hicieron una serie de tres experimentos con la misma muestra 9A2, y el mismo número pero sin película. Esto, para poder comparar los valores de CFU's, cuando hay película y cuando no.

Las mediciones se hicieron cada 30 minutos, y los resultados se muestran en la tabla 3.13. Las películas fueron irradiadas con una lámpara de luz visible antes de ser introducidas en los inóculos.

Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica, de la muestra 9A2.

EXPERIMENTO 1		EXPERIMENTO 2		EXPERIMENTO 3		
	SIN PEÍCULA	MUESTRA 9A2	SIN PEÍCULA	MUESTRA 9A2	SIN PEÍCULA	MUESTRA 9A2
TIEMPO (min)	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC	UFC
0	57	52	27	22	26	17
30	61	42	30	17	29	21
60	64	37	37	22	34	23
90	66	23	39	12	36	17
120	77	13	47	4	46	5
150	100	14	53	18	50	25

Una vez realizados todos los experimentos, se obtuvo un promedio para los que fueron con y sin película, como se muestra en la tabla 3.14, nuevamente se redondearon los valores de UFC's.

Tabla 3.14. Promedio de los valores de CFU's redondeados, para la muestra 9A2.

PROMEDIO (Valores de UFC redondeados)		
	SIN PEÍCULA	MUESTRA 9A2
TIEMPO (min)	UFC	UFC
0	37 ± 17	31 ± 8
30	40 ± 18	27 ± 13
60	45 ± 16	28 ± 8
90	47 ± 16	18 ± 5
120	57 ± 17	8 ± 4
150	68 ± 18	19 ± 5

Para un mejor análisis de los resultados obtenidos, se hizo la gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, como se ilustra en la figura 3.56. Se observa que a un tiempo de 120 minutos aparece un punto de inflexión en la curva correspondiente a la muestra 9A2, y posteriormente, nuevamente hay un incremento en el número de CFU's. De tal suerte que, se observa que sólo hay un efecto inhibitorio en la división celular de la *E. coli*, que dura poco más de una hora. Esto es debido a que la titania (para este sistema), ya no es activa después de transcurrido ese tiempo.

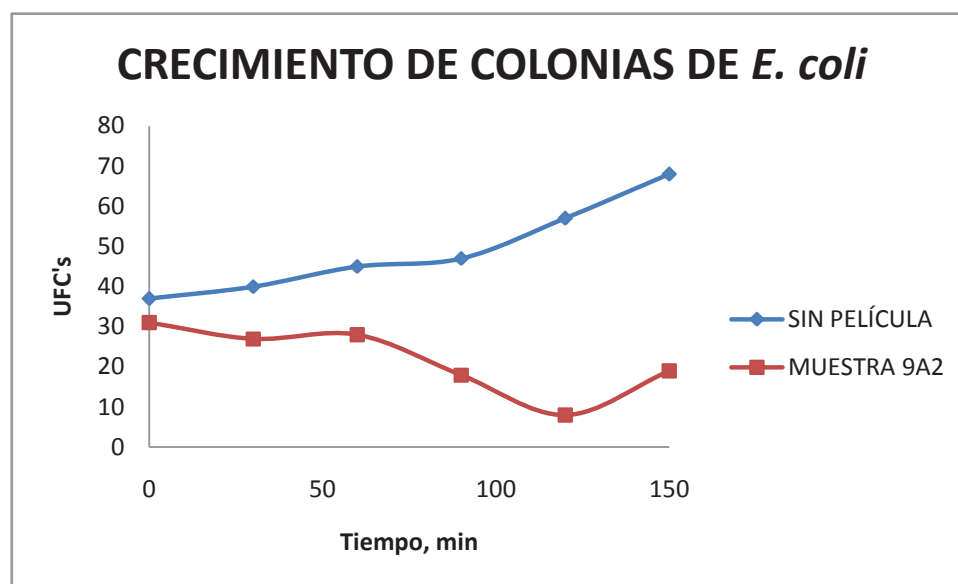


Figura 3.56. Gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, para la muestra 9A2, irradiada con luz visible.

3.18.4. Comparación de la actividad fotocatalítica para los tres sistemas

Todos los experimentos, para los tres sistemas se llevaron a cabo al mismo tiempo. Es importante, por lo tanto, hacer una comparación de las cuatro curvas mostradas en la figura 3.57.

Aunque todos los experimentos se comenzaron a cero minutos, desde un inicio se observa que los valores de CFU's no son iguales que para el experimento donde no hubo película, lo cual nos indica que el efecto de la titania sobre la *E. coli* es instantáneo.

Por otra parte, la curva para la muestra 9A2, es la que presenta un comportamiento igual a la curva para cuando no hay película, y es por esta razón que se puede afirmar que el efecto sobre las bacterias, es únicamente bacteriostático en un inicio, para después desaparecer y permitir nuevamente que se sigan reproduciendo las bacterias.

La curva para la muestra T5 presenta dos efectos: al inicio actúa como un bacteriostático, impidiendo el crecimiento de bacterias, pero no eliminándolas. Y a partir de los 90 minutos en adelante, es bactericida, porque sí elimina las bacterias.

Sobre la curva para la muestra 3A1, sólo existe un efecto sobre la *E. coli*, que es visible desde el inicio del experimento: actúa como un bactericida, y es por eso que la tendencia de la curva es en descenso, hasta el final del experimento.

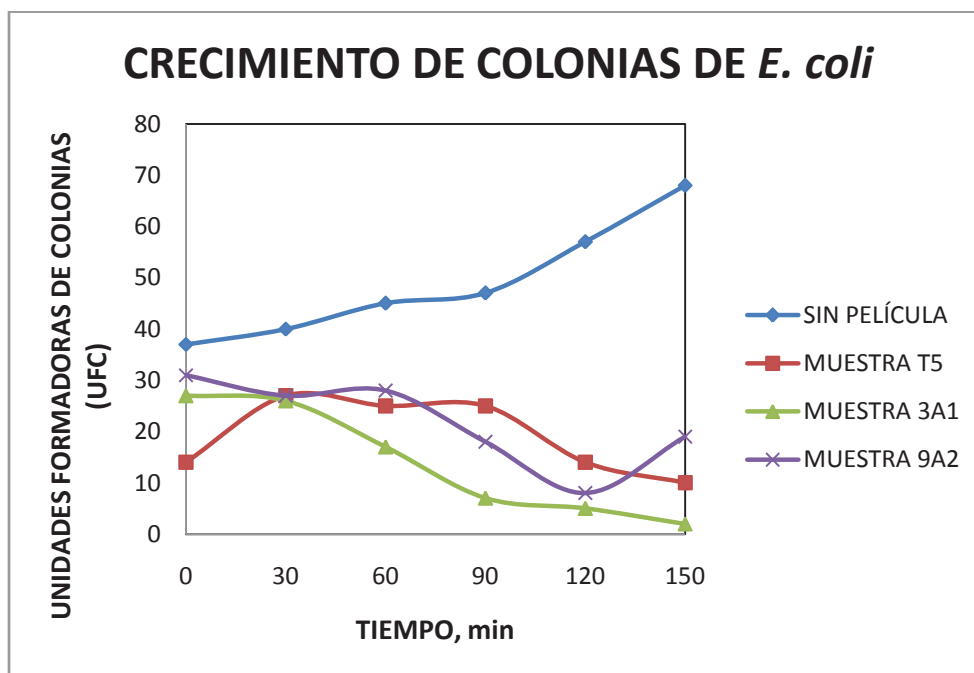


Figura 3.57. Gráfica del crecimiento de colonias de *E. coli* en función del tiempo, para los tres sistemas. La muestra T5 fue irradiada con luz UV; las muestras 3A1 y 9A2, fueron irradiadas con luz visible.

Finalmente, es muy importante, mencionar que la titania tiene un efecto altamente oxidante, como se mencionó en el capítulo I. La *E. coli* es una bacteria Gram-negativa, es decir, que tiene una pared relativamente fina, consistente en unas pocas capas de peptidoglicano, rodeada por una segunda membrana lipídica (la membrana externa). El peptidoglicano, es un copolímero que en su cadena contiene grupos $-C=O$, $-CH_n-OH$ y $R-CH=O$. Por lo tanto, por el efecto oxidante de la titania, estos grupos funcionales se oxidan hasta convertirse en CO_2 y la pared celular se ve destruida, lo que irremediablemente lleva a la muerte celular.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- Se lograron sintetizar películas uniformes para los sistemas T (100% titania), A1 (90 % titania- 10% alúmina) y A2 (80 % titania – 20 % alúmina), con la combinación de las técnicas de pulverización catódica y EPD.
- Las condiciones óptimas para la deposición electroforética, fueron las siguientes:
 - Sistema T: 5V, 3 min;
 - Sistema A1: 4V, 3 min;
 - Sistema A2: 4V, 3 min.
- El mejor efecto fotocatalítico se logró para la muestra 3A1, del sistema A1, comparado con las otras dos muestras, de los dos sistemas restantes. Lo más importante, es que la muestra 3A1, se irradió con luz visible y no UV.
- Quedó descartado cualquier efecto de la luz UV sobre la eliminación de la bacteria *E. coli* (en el caso de los experimentos con la muestra T5), ya que todas las muestras fueron irradiadas antes de ser introducidas en los inóculos correspondientes. Por lo tanto, los resultados obtenidos para los experimentos con película, son 100% atribuidos a la titania.
- La mezcla de fases de la titania y el dopado con alúmina sí incrementaron considerablemente el efecto fotocatalítico de la titania. La alúmina contribuyó en dicho efecto, en hacer que se redujeran los valores de brechas de energía prohibidas de la titania, y que ésta fuese activa con luz visible.
- Las tres mejores muestras, de acuerdo a la caracterización por MEB, fueron: T5, para el sistema T; 3A1, para el sistema A1, y 9A2, para el sistema A2. Para las tres muestras las películas estuvieron libres de fracturas y fueron uniformes sobre el sustrato.
- Para el sistema A1, se logró obtener una transmitancia del 100% en el rango visible del espectro electromagnético, siendo mayor este valor que para los sistemas T y

A2, porque el espesor de la película para el sistema A2 fue mayor, y en el caso del sistema T, las películas presentaron un color ligeramente azulado.

- De las dos variables de entrada (temperatura de sinterización y voltaje de depósito) la temperatura de sinterización fue la variable que más influyó en las características morfológicas y propiedades ópticas de los tres sistemas en cuestión. A temperaturas mayores, se logró una mejor cristalización de la fase rutilo de la titania, pero se obtuvieron películas más gruesas. El voltaje no tuvo un efecto considerable en los resultados obtenidos, ya que para el sistema T, la mejor muestra fue para un voltaje de 5V, mientras que para los sistemas mixtos A1 y A2, el voltaje fue de 4V para ambos. Por lo tanto, no se podría decir que a mayores voltajes se obtuvieron espesores mayores.
- Mediante difracción de rayos X, quedó claro que al aumentar el contenido de alúmina, la cristalización de la fase rutilo de la titania se retarda, y esto fue evidente al analizar la intensidad de los picos obtenidos para los dos sistemas mixtos (A1 y A2).
- Con XPS quedó claro que, para los dos sistemas mixtos (A1 y A2), no hubo sustitución de titanios por aluminios, ya que los valores de las energías de enlace correspondieron al elemento TiO_2 . Por otra parte, las energías de enlace del aluminio, para los dos sistemas mixtos, correspondieron a la alúmina. Esto quiere decir que no hubo la formación de un compuesto nuevo, sino que ambos óxidos estuvieron presentes en las películas.
- La fase anatasa de la titania se detectó con MET, mientras que con rayos X no fue posible; además de estar presente la fase rutilo, en la misma muestra, del sistema T. En lo que se refiere a la fase anatasa, sí se trató de un compuesto no estequiométrico, de fórmula $\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$, mientras que en el caso del rutilo, y como se vio en rayos X, sí fue un compuesto estequiométrico, de fórmula TiO_2 . Para las dos muestras de los sistemas mixtos, se detectó el rutilo, pero no hubo anatasa presente.

-
- Las películas obtenidas tuvieron espesores aproximados de: 100 nm (muestra T5), 200 nm (muestra 3A1) y 240 nm (muestra 9A2). A mayor contenido de alúmina es mayor el espesor de la película obtenida. La distribución de titanio, aluminio y oxígeno fue uniforme para todas las muestras analizadas y no hubo la presencia de impurezas o elementos extraños.
 - Con las mediciones de absorbancia, se detectaron nuevamente una mezcla de dos fases de la titania, pero ahora sí para los tres sistemas. Para las muestras dopadas con alúmina (de los sistemas mixtos A1 y A2, en los que se hizo la mezcla de butóxidos al inicio de la síntesis de los soles), sí se redujeron los valores de las brechas de energía correspondientes, siendo los mejores resultados, para la muestra 3A1, del sistema A1 ($E_{g \text{ RUTILO}} = 2.375 \text{ eV}$, $E_{g \text{ ANATASA}} = 2.875 \text{ eV}$).

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro

- Sintetizar películas de titania-alúmina con dopado de alúmina entre el 5% y el 20 % mol, para poder determinar un % mol óptimo de alúmina.
- Probar la actividad fotocatalítica de las películas con otras bacterias (como: *Staphylococcus. aureus*, *Entamoeba Histolytica*).
- Emplear las películas obtenidas en otras aplicaciones, como recubrimientos antiempañantes, celdas solares, entre otros.

Referencias Bibliográficas

- [1] Y. Amenomiya, I. T. Ali Emesh, K.W. Oliver, G. Pleizer, M.J. Philips, M. Ternan, "TiO₂ Characterized by EDS", Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary, V. 2(1988) p. 634.
- [2] Y. Woong Suh, Y. Woo Lee and H. Rhee, "Size-Selective Shell Cross-Linked Interior Functionalized Siloxane Nanocages", Catalysis Letters, V. 90, (2003) p. 103.
- [3] J. Rathousky, M. Slabova, K. Macounová and A. Zukal, "Organized mesoporous titanium dioxide- A powerful photocatalyst for the removal of water pullants", Microp. and Mesop. Mater., V. 51 (2002) p. 599-603.
- [4] U. Cernigoj , U. Lavren Stangar , P. Trebxe, U. Opara Kraxovec and S. Gross, "Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing", Thin Solid Films, V. 495 (2006) p. 327-332.
- [5] J. Xu, X. Zhao, J. Du and W. Chen, "Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the porous TiO₂ anatase Coating by the Sol-Gel processing", Science and Technol., V. 17 (2000) p. 163-176.
- [6] K. T. Meilert, D. Laub and J. Kiwi, "Photocalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers", J. of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 237, (2005) p. 101-108.
- [7] H. Z. Abdullah, H. Taib and C. C. Sorrell, "Coating Methods for Self-cleaning Thick Films of Titania", Advances in Applied Ceramics, V. 106, (2007) p. 105-112.
- [8] L. R. Sheppard and J. Nowotny, "Materials for electrochemical energy conversion", Advances in Applied Ceramics, V. 106, (2007) p. 9-20.
- [9] G. J. Wilson and G.D. Will, "Visible Light Oxidation of Organic Pollutants in Aqueous Environment", Advances in Applied Ceramics, V. 106, (2007) p. 35-39.
- [10] F. Schúth, U. Ciesla, S. Schacht, M. Thieme and Q. Huo, "Ordered mesoporous silicas and zirconias: control on length scales between nanometer and micrometer", Materials and research Boletin, V. 34(3), (1999) p. 483-494.
- [11] M. J. López Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado and J. Marugan, "Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts", Catalysis Today, V. 101 (2005) p. 307-314.
- [12] A. Mills, George Hill, M. Crow and S. Hodgen, "Thick Titania films for semiconductor photocatalysis", Journal of Applied Electrochemistry, V. 35 (2005) p. 641-653.

-
- [13] J. Peral, and D. Ollis, "Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions", *Catal. V. 136* (1992), p. 554-565.
- [14] T. Ibusuki and K. Takeuchi, "TiO₂ photocatalytic deposited on soda lime glass", *Atmos. Environ. V. 20* (9), (1986), p. 1711-1715.
- [15] S. Kutsuna, Y. Ebihara, K. Nakamura, T. Ibusuki and K. Takeuchi, "Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane", *Atmos. Environ. V. 27 A* (4), (1993), p. 599.
- [16] L. Dibble and G. Raupp, "Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide", *Catal. Lett. V. 4* (1990), p. 345-354.
- [17] L. Dibble, G. Raupp, "Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films", *Environ. Sci. Technol., V. 26*, (1992), p. 492-495.
- [18] M. Murabayashi, K. Itoh, J. S. Kim, E. Katori, K. Iguchi, K. Okamura, K. Kawashima, R. Masuda, *Abstracts of Papers, The First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, London, Ontario, Canada, (1994), p. 335-336.
- [19] K. Suzuki, "Soliton-based return-to-zero transmission over transoceanic distances by periodic dispersion compensation", Elsevier, (1993), p 421-434.
- [20] X. Z. Li and F. B. Li, "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photo-oxidation for water and wastewater treatment", *Environmental Science & Technology. V. 35*, (2001), p. 2381-2387.
- [21] C. Chuncheng, "Efficient H₂O₂ Oxidation of Organic Pollutants Catalyzed by Supported Iron Sulfophenylporphyrin under Visible Light Irradiation", *Environmental Science & Technology, Vol. 38*, (2004), p. 329-337.
- [22] D. Jiang, "Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose", *Journal of Physical Chemistry, Vol. 107* (46), (2003), p. 12774-12780.
- [23] I. Martyanov and K. Klabunde, "Decomposition of CCl₃F over Vanadium Oxides and [MgV_xO_y]MgO Shell/Core-Like Particles", *Environmental Science & Technology*, (2003), p. 3448-3453.
- [24] A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi, "Photosensitized Electrolytic Oxidation on TiO₂ Semiconductor Electrode", *J. Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi)*, V. 72, (1969), p. 108.

-
- [25] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis", *J. Chem. Soc. Japan*, V. 74, (1971), p. 355.
- [26] A. Fujishima and K. Honda, "Photoelectrode Reaction of TiO₂ Semiconductor by Rotating Ring-Disk Electrode", *J. Institute of industrial Science, University of Tokyo (Seisan Kenkyu)*, V. 22, (1970), p. 478.
- [27] A. Fujishima, E. Sugiyama and K. Honda, "Photosensitized Electrolytic Oxidation of Iodide Ions on Cadmium Sulfide Single Crystal Electrode", *Bull. Chem. Soc. Japan*, V. 44 (1971), p. 304.
- [28] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" *Nature*, V. 238, (1972), p. 37–38.
- [29] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemannt, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, V. 95 (1995), p. 69- 96.
- [30] W. Luo, T. Yu , Y. Wang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, "Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol-solvothermal process at a low temperature", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 40 (2007), p. 1091-96.
- [31] M. A. Rivero, N. I. Padola, A. L. Etcheverria and A. E. Parma, "*Escherichia coli* enterohemorrágica y síndrome urémico hemolítico en Argentina", *Medicina (Buenos Aires)* V. 64, (2004), p. 352-356
- [32] D. Sunk Kim and S. Yeop Kwak, "Identification of TiO₂/UV Disinfection Byproducts in Drinking Water", *Environ. Sci. Technol.*, V. 43, (2009), p. 148-151.
- [33] N. S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, Jo Verran, J. Stratton, and J. Maltby, "Photocatalytic Coatings for Environmental Applications", *Photochemistry and Photobiology*, (2004), p. 279–290.
- [34] H.K. Mishra, M. Stanciulescu, J. P. Charland and J.F. Kelly, "Synthesis of mesoporous alumina-titania membranes by the sol-gel method", *Applied Surface Science*, V. 254 (2008) p. 7098–7103.
- [35] M. Ikegani, K. Matsumura and Y. Int, "Boring Deep Cylindrical Nanoholes in Silicon Using Silver Nanoparticles as a Catalyst", *J. Appl. Ceram. Technol.* V. 3 (3), (2006), p. 245-251.
- [36] *Revista Materiales Avanzados*, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, Año 1, Núm. 2, Febrero de 2004.
- [37] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, V.95, (1995), p.69-96.

-
- [38] O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, “Actividad fotocatalítica de L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ en la degradación de rodamina B por acción de luz visible”, *Chem. Rev.*, V. 93, (1993), p. 671-698.
- [39] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar and A. Beenackers, “Photocatalytic degradation of liquid waste containing EDTA”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, V. 77, (2001), p. 102-116.
- [40] A. Mills and S.K. Lee, “Advanced Oxidation Processes”, S. Parsons and M. Modell (comps.), IWAP, Londres, (2003), capítulo 5.
- [41] D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, “Inactivation of Escherichia coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 25, (1991), p. 1523-1529.
- [42] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, “Characterization of Titanium Oxide Films Prepared by Atomic Layer Deposition”, *Chem. Rev.*, V. 95, (1995), p. 735-758.
- [43] D.M. Blake, NREL, USA, (1999), <http://www.doe.gov/bridge/home.html>.
- [44] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, W. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves”, *J. Am. Chem. Soc.* V. 114, (1992), p. 10834.
- [45] F. M. Hossain, G. E. Murch, L. Sheppard and J. Nowotny, “Reactivity of Ideal and Defected Rutile TiO₂ (110) Surface with Oxygen”, *Advances in Applied Ceramics*, V. 106, (2007), p. 95-100.
- [46] T. A. Egerton, “Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology” 4a edición, V. 24, p. 225- 274, 1997, New York, John Willy and Sons.
- [47] A. G. Agrios and P. Pichat, “State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂”, *J. Appl. Electrochem*, V. 35 (58), (2005), p. 655-663.
- [48] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, “Physical Ceramics”, 1st Edition, John Wiley and Sons Inc., 1997.
- [49] T. Burg, T. Bak, J. Nowotny, L. Sheppard, C.C. Sorrell and E. R. Vance, “Effect of Sintering on Microstructure of TiO₂ Ceramics” *Advances in Applied Ceramics*, V. 106, (2007), p. 57-62.
- [50] T. Nakajima, L. R. Sheppard, K. E. Prince, J. Nowotny and T. Ogawa, “Niobium Segregation in TiO₂”, *Advances in Applied Ceramics*, V. 106, (2007), p. 82-88.
- [51] S. Sugihara and L. Sheppard, “Development and Basic Study of TiO₂ Coatings”, *Advances in Applied Ceramics*, V. 106, (2007), p. 45-48.

[52] F. Gordillo-Delgado, J.G. Mendoza-Álvarez and O. Zelaya-Ángel, “Actividad fotocatalítica con luz visible de películas de TiO₂ crecidas por r.f sputtering reactivo” *Revista Colombiana de Física*, V. 38, (2006), p. 129-132.

[53] M. K. Nowotny, T. Bak and J. Nowotny, “Electrical Conductivity of TiO₂ with n-p transition. Part I-Verification of defect disorder model”, *Advances in Applied Ceramics*, V. 106, (2007), p. 63-70.

[54] H. Holleck, “Advanced concepts for PVD advanced coatings”, *Vacuum*, V. 41, (1990), p. 2220-222.

[55] B.A. Movcham and A.V. Demchysin, “Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide” *Phys. Met. Metallogr.*, V. 28(4), (1969), p. 83.

[56] J.A. Thornton, “The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures”, *J.Vac. Sci. Technol.*, V. 11(4), (1974), p. 666-670.

[57] K.L. Choy, “Structures, properties and applications of functional thin films by ALD”, *Progress in Materials Science*, V. 4 (2), (2003), p. 57–170.

[58] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph.Goudeau and J.P. Riviere, “Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films”, *Surf. Coat. Technol.*, (2003), p. 174-175.

[59] M. Boncoeur and S. Carpenter, “Le formage par dépôt électrophorétique”, *Ind. Ceram.*, V. 648, (1972), p. 79-81.

[60] H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami, “Growth Mechanism of Large Monodispersed Silica Particles Prepared from Tetraethoxysilane in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, V. 103, (1995), p. 78-80.

[61] J. Fally, C. lasne, Y. Lazennec, Y. Le Cars, and p. Margotin, "Study of a Beta-Alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery", *J. electrochem. Soc.*, V. 120, (1973), p. 1296-98.

[62] J. H. Kennedy and A. Foissy, “Measurement of Mobility and Zeta Potential of Beta-Alumina Suspensions in Various Solvents”, *J. Electrochem. Soc.*, V. 122, (1975), p. 482-86.

[63] J. H. Kennedy and A. Foissy, “Measurement of mobility and zeta potential of beta-Alumina suspensions in various solvents”, *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 60, (1977), p. 33-36.

[64] R. W. Powers, “Electrophoretic deposition of Al₂O₃-SiC composite”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, V. 65, (1986), p. 1270-77.

-
- [65] A. A. Foissy and G. Robert, "Electrophoretic Forming of Beta-Alumina from Dichloromethane Suspension", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, V. 61, (1982), p. 251-55.
- [66] S. N. Heavens, "Polytypism in the β -aluminas", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, V. 38, (1986), p. 119-26.
- [67] C. E. Baumgartner, V. J. DeCarlo, P. G. Glugla, and J. Grimaldi, "Electrophoretic deposition of materials", *J. Electrochem. Soc.*, V. 132, (1985), p. 57.
- [68] J. H. Jean, "Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Discipline Involving Multiphase Systems", *Mater. Chem. Phys.*, V. 40, (1995), p. 285-90.
- [69] K. Takahashi, "Characterization and electrophoretic deposition of poly(penylsilsesquioxane)-titania hybrid particles prepared by the sol-gel method", *Journal of the American Ceramic Society*, V. 89, (2006), p. 3107-3111.
- [70] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, V. 79 (1996), p. 1987-2002.
- [71] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1970.
- [72] J. M. Essick and R. T. Mather, "Characterization of a bulk semiconductor's band gap via near-absorption edge optical transmission experiment", *Am. J. Phys.*, V. 61 (7), (1993), p. 646- 649.
- [73] I. Mártil and G. Gonzales Días, "Superelectrophilic Tetrakis(carbonyl)palladium(II)- and -platinum(II) Undecafluorodiantimonate(V), $[\text{Pd}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ and $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$: Syntheses, Physical and Spectroscopic Properties, Their Crystal, Molecular, and Extended Structures, and Density Functional Calculations: An Experimental, Computational, and Comparative Study", *Am.J.Phys.*, V. 60 (1), (1992), p. 83-86.
- [74] A. Sconza and G. Torzo, "Electrical conductivity measured as a function of temperature", *Am.J.Phys.*, V. 62 (8), (1994), p. 732-737.
- [75] G. R. Box, V. Kacker, M. Nair, A. Phadke and J. Wu, *Quality Progress*, (1988), p. 37-41.
- [76] J. Cesatrone, "The power of Taguchi", *IIE Solutions*, (2001), p. 36-40.
- [77] M. D. Clemes, K. O. Lucie and W. L. Laurensen, "Health Marketing Quarterly", Vol. 19, (1), (2001), p. 3.

-
- [78] L. Ealey, "The 'methods' of a quality master", *The McKinsey Journal*, V. 4, (1992), p. 3-17.
- [79] D. C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", (1976), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [80] D. C. Montgomery, "Introduction to Statistical Quality Control", (1991), John Wiley & Son, Inc., New York.
- [81] R. Ramaswamy, "Design and Management of Service Processes", (1996), Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, MA.
- [82] A. Rao, P. Lawrence, I. Dambolena, R. J. Kopp, J. Martin, F. Rafii and P. F. Schlesinger, "Total Quality Management: A Cross Functional Perspective", (1996), John Wiley & Sons, New York.
- [83] L. Sullivan, "The power of Taguchi methods", *Quality Progress*, (1987), p. 77-83.
- [84] G. Taguchi, A. Elsayed and C. Thomas, "Quality Engineering in Production Systems", (1989), McGraw-Hill, Inc., New York.
- [85] G. Reid, J. Howard and B. S. Gan, "Potential application of polyisobutylene-polystyrene and a *Lactobacillus* protein to reduce the risk of device-associated urinary tract infections", *Trends Microbiol.*, (2001), V. 9 (9), p. 424-8.
- [86] P. Feng, S. Weagant and M. Grant, "Bacteriological Analytical Manual" (8th ed.). FDA/Center for Food Safety & Applied Nutrition (2002-09-01).
- [87] H. E. Kubitschek, "Cell Volume Increase in *Escherichia coli* after Shifts to Richer Media", *J. Bacteriol.*, V. 172 (1), (1990), p. 94-101.
- [88] M. T. Madigan and J. M. Martinko, "Brock Biology of microorganisms", 11th Edition, (2006), Pearson.
- [89] U. Fotadar, P. Zaveloff and L. Terracio, "Growth of *Escherichia coli* at elevated temperatures", *J. Basic Microbiol.*, V. 45 (5), (2005), p. 403-4.
- [90] W. J. Ingledew and R. K. Poole, "Bacterial Electron Transport Chains", *Microbiol. Rev.*, V. 48 (3), (1984), p. 222-71.
- [91] K. Hayashi, N. Morooka, Y. Yamamoto, K. Fujita, K. Isono, S. Choi, E. Ohtsubo, T. Baba, B. L. Wanner, H. Mori and T. Horiuchi, "Construction of *Escherichia coli* K-12 in-frame, single-gene knockout mutants: the Keio collection", *Mol. Syst. Biol.*, V. 2, (2006), p.89.

-
- [92] R. P. Novick, R. C. Clowes, S. N. Cohen, R. Curtiss, N. Datta and S. Falkow, "Effect of the CopB Auxiliary Replication Control System on Stability of Maintenance of Par⁺ Plasmid R1", *Bacteriol Rev.*, V. 40 (1), (1976), p. 168-89.
- [93] B. A. Moffatt and F. W. Studier, "A new approach for containment of microorganisms", *Cell*, V. 49 (2), (1987), p. 221-7.
- [94] G. Bertani, "Studies on lysogenesis. I. The mode of phage liberation by lysogenic *Escherichia coli*". *J. Bacteriol.*, V. 62, (1951), p. 293- 300.
- [95] S. E. Luria, and J. W. Burrous, "Hybridization between *Escherichia coli* and *Shigella*". *J. Bacteriol.*, V. 74, (1957), 461-476.
- [96] S. E. Luria, J. N. Adams, and R. C. Ting, "Transduction of lactose-utilizing ability among strains of *E. coli* and *S. dysenteriae*, and the properties of the transducing phage particles". *Virology*, V. 12, (1960), p. 348-390.
- [97] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng and G. Q. Lu, "TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets", *Nature Letters*, V. 453, (2008), p. 638-641.
- [98] J. Yang, H. Bai, X. Tan, J. Lian, "A new film analysis method using polycapillary X-ray lens", *Applied Surface Science*, V. 253, (2006), p. 1988–1994.
- [99] X. Chen and C. Burda," One-Pot Synthesis of Visible-Light-Responsive TiO₂ in the Presence of Various Amines", *J. Phys. Chem.*, V. 108, (2004), p. 15446.
- [100] S. Sakthivel and H. Kisch, "Surface-modified anodic TiO₂ films for visible light photocurrent response", *Chem. Phys. Chem.*, V. 4, (2003), p. 487.
- [101] R. Nakamura, T. Tanaka and Y. Nakato, "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes", *J. Phys. Chem.*, V. 108, (2004), p. 10617.
- [102] M. Mrowetz, W. Balcerski, J. Colussi and M.R. Hoffmann, "Photoluminescence of nitrogen-doped anatase", *J. Phys. Chem.*, V. 108, (2004), p. 10617.
- [103] J.A. Navio, C.C. Cerrillos and C. Real, *Surf. Interface Anal.*, V. 24, (1996), p. 355.
- [104] X.Y. Du, Y. Wang, Y.Y. Mu, L.L. Gui, P. Wang and Y.Q. Tang, "Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti-6Al-4V alloys", *Chem. Mater.*, V. 14, (2002), p. 3953.
- [105] Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25, V. 7, (1969), p. 83.

[106] E. Sanchez, T. Lopez, R. Gomez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/TiO₂ Catalyst", J. Solid State Chem., V. 122, (1996), p.309.

[107] DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH Annex to the Accreditation Certificate DAP-PL-3759.00 according to DIN EN ISO/IEC 17025:2005.

ANEXOS

Anexo 1. Sistema T

Cálculo de los efectos de las variables sobre la morfología

Se realizó el cálculo estadístico de los efectos de las variables de entrada (voltaje y temperatura), en las variables de salida (morfología y transmitancia). En este apartado, se trata la morfología. Siguiendo la metodología descrita, se tabularon los valores de morfología, indicando la combinación de las variables, en cuanto a si están en niveles bajos, intermedios o altos, como se muestra en la tabla 3.4.

A1. Tabla 3.4. Morfologías obtenidas para el sistema T

Muestra	Temperatura de sinterización (T)	Voltaje (V)	Morfología
T1	+1	+1	6
T2	+1	0	5
T3	+1	-1	3
T4	-1	+1	9
T5	-1	0	10
T6	-1	-1	8
T7	0	+1	7
T8	0	0	4
T9	0	-1	2

Para el cálculo de los efectos, se emplea la fórmula:

$$\text{Efecto } I = [(\text{Promedio de los niveles altos}) - (\text{Promedio de los niveles bajos})] \dots \dots \dots \text{ecuación 3.1}$$

Donde los niveles altos para cada variable, son las corridas donde esa variable tiene nivel positivo o +1. Así:

$$\text{Efecto T1 (Temperatura)} = [(\text{Valores de morfología con valores } +1) - (\text{Valores de morfología con valores } -1)] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.2}$$

Promedio de los valores de morfología con T +1= (6 + 5 + 3)/3 = 4.667

Promedio de los valores de morfología con T -1 = (9 + 10 + 8)/3 = 9

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 1 de T} = 4.667 - 9 = - 4. 333.$$

$$\text{Efecto V 1 (Voltaje)} = [(\text{Valores de morfología con valores } +1) - (\text{Valores de morfología con valores } -1)] \dots\dots\dots \text{ecuación .3.3}$$

Promedio de los valores de morfología con V +1= (6 + 9 + 7)/3 = 7. 333

Promedio de los valores de morfología con V -1 = (3 + 8 + 2)/3 = 4. 333

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 1 de V} = 7. 333 - 4.333 = 3.$$

$$\text{Efecto 2} = [(\text{Promedio de los niveles altos}) - (\text{Promedio de los niveles bajos})] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.4}$$

Donde los niveles altos para cada variable, son las corridas donde esa variable tiene valor 0. Así:

$$\text{Efecto T 2(Temperatura)} = [(\text{Valores de morfología con valores } 0) - (\text{Valores de morfología con valores } -1)] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.5}$$

Promedio de los valores de morfología con T 0= (7 + 4 + 2)/3 = 4.333.

Promedio de los valores de morfología con T -1 = (9 + 10 + 8)/3 = 9.

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 2 de T} = 4.333 - 9 = - 4.666.$$

$$\text{Efecto V 2 (Voltaje)} = [(\text{Valores de morfología con valores } 0) - (\text{Valores de morfología con valores } -1)] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.6}$$

Promedio de los valores de morfología con V 0= (5 + 10 + 4)/3 = 6. 333.

Promedio de los valores de morfología con V -1 = (3 + 8 + 2)/3 = 4.333.

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 2 de V} = 6.333 - 4.333 = 2.$$

$$\text{Efecto 3} = [(\text{Promedio de los niveles altos}) - (\text{Promedio de los niveles bajos})] \dots\dots \text{ecuación 3.7}$$

Donde los niveles altos para cada variable, son las corridas donde esa variable tiene nivel positivo o +1. Así:

$$\text{Efecto T 3(Temperatura)} = [(\text{Valores de morfología con valores } +1) - (\text{Valores de morfología con valores } 0)] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.8}$$

Promedio de los valores de morfología con T +1= (6 + 5 + 3)/3 = 4.667

Promedio de los valores de morfología con T 0= (7 + 4 +2)/ = 4.333.

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 3 de T} = 4.667 - 4.333 = 0.334.$$

$$\text{Efecto V 3 (Voltaje)} = [(\text{Valores de morfología con valores } +1) - (\text{Valores de morfología con valores } 0)] \dots\dots\dots \text{ecuación 3.9}$$

Promedio de los valores de morfología con V +1= (6 + 9 + 7)/3 = 7. 333

Promedio de los valores de morfología con V 0 = (5 + 10 +4)/3 = 6.333.

Sustituyendo, se tiene que:

$$\text{Efecto 3 de V} = 7. 333 - 6.333 = 1.$$

Cálculo de los efectos de interacciones entre variables sobre la morfología

Se calculó el efecto de dos variables sobre la morfología. La forma de cuantificar el valor de las interacciones entre variables, es como sigue:

$$VT\ 1 = \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } 1) - \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } -1) \dots \dots \dots \text{ecuación 3.10}$$

Donde el efecto $VT = TV = \frac{1}{2}(\text{Nivel } 1) - \frac{1}{2}(\text{Nivel } -1)$

Por lo tanto:

$$VT = ((\text{suma de niveles altos})/4) - ((\text{suma de niveles bajos})/4)$$

$$VT\ 1 = ((6 - 3) - (9 - 8))/4 = 0.5.$$

Es necesario calcular el efecto de las dos variables sobre la morfología, pero ahora tomando como valor inferior 0. Así:

$$VT\ 2 = \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } 1) - \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } 0) \dots \dots \dots \text{ecuación 3.11}$$

Donde el efecto $VT = TV = \frac{1}{2}(\text{Nivel } 1) - \frac{1}{2}(\text{Nivel } 0)$

Por lo tanto:

$$VT = ((\text{suma de niveles altos})/4) - ((\text{suma de niveles bajos})/4)$$

$$VT\ 2 = ((6 - 5) - (7 - 4))/4 = - 0.5.$$

Ahora es necesario calcular el efecto de las dos variables sobre la morfología, pero ahora tomando como valor superior 0 y como valor inferior -1. Así:

$$VT\ 3 = \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } 0) - \frac{1}{2}(\text{Efecto de } V \text{ con } T \text{ a nivel } -1) \dots \dots \dots \text{ecuación 3.12}$$

Donde el efecto $VT = TV = \frac{1}{2}(\text{Nivel } 0) - \frac{1}{2}(\text{Nivel } -1)$

Por lo tanto:

$$VT = ((\text{suma de niveles altos})/4) - ((\text{suma de niveles bajos})/4)$$

$$VT 3 = ((4 - 2) - (10 - 8))/4 = 0.$$

Cálculo de los efectos de las variables sobre la transmisión de luz

Se realizó el cálculo estadístico de los efectos de las variables de entrada (voltaje y temperatura), en las variables de salida (morfología y transmitancia). En este apartado, se trata la transmitancia o transmisión de luz. Siguiendo la metodología descrita, se tabularon los valores de transmitancia obtenidos, indicando la combinación de las variables, en cuanto a si están en niveles bajos, intermedios o altos, como se muestra en la tabla 3.5. Es importante mencionar que, debido a que para poder hacer las mediciones de transmitancia con el espectrómetro, las muestras transparentes, fueron de la 1 a la 6.

A1. Tabla 3.5. Transmitancias obtenidas para el sistema T

Muestra	Temperatura de sinterización (T)	Voltaje (V)	% Transmitancia
T1	+1	+1	59
T2	+1	0	67
T3	+1	-1	81
T4	-1	+1	6.3
T5	-1	0	88
T6	-1	-1	88

Para el cálculo de los efectos, se siguió el mismo procedimiento que para el apartado 3.9.1 y se emplearon las mismas fórmulas, tomando los valores correspondientes de la tabla 3.5:

Efecto 1 de T = $69 - 60.67 = 8.33$.

Efecto 1 de V = $32.65 - 84.5 = - 51.82$.

Efecto 2 de V = $77.5 - 84.5 = -7$.

Efecto 3 de V = $32.65 - 77.5 = - 44.85$.

Cálculo de los efectos de interacciones entre variables sobre la transmisión de luz.

Se calculó el efecto de dos variables sobre la transmitancia. Los valores que se sustituyeron en cada ecuación, fueron tomados de la tabla 3.5.

$$VT = ((59 - 81) - (6.3 - 88))/4 = 14.925.$$

Anexo 2. Sistema A1

Cálculo de los efectos de las variables sobre la morfología

Se hizo el cálculo estadístico de los efectos de las variables de entrada (voltaje y temperatura), en las variables de salida (morfología y transmitancia). En este apartado, se trata la morfología. Siguiendo la metodología descrita, se tabularon los valores de morfología, indicando la combinación de las variables, en cuanto a si están en niveles bajos, intermedios o altos, como se muestra en la tabla 3.6.

A2. Tabla 3.6. Morfologías obtenidas para el sistema A1

Muestra	Temperatura de sinterización (T)	Voltaje (V)	Morfología
1A1	+1	+1	9
2A1	+1	0	3
3A1	+1	-1	10
4A1	-1	+1	8
5A1	-1	0	7
6A1	-1	-1	6
7A1	0	+1	2
8A1	0	0	5
9A1	0	-1	4

Para el cálculo de los efectos, se emplearon las fórmulas 3.1 a 3.9. Los valores que se sustituyeron en cada fórmula, fueron tomados de la tabla 3.6:

$$\text{Efecto 1 de T} = 7.333 - 7 = 0.333.$$

$$\text{Efecto 1 de V} = 6.333 - 6.667 = -0.334.$$

$$\text{Efecto 2 de T} = 3.667 - 7 = -3.333.$$

$$\text{Efecto 2 de V} = 5 - 6.667 = -1.667.$$

$$\text{Efecto 3 de T} = 7.333 - 3.667 = 3.666.$$

$$\text{Efecto 3 de V} = 6.333 - 5 = 1.333.$$

Cálculo de los efectos de interacciones entre variables sobre la morfología

Se calculó el efecto de dos variables sobre la morfología, siendo los resultados los siguientes:

$$VT\ 1 = ((9 - 10) - (8 - 6))/4 = -0.75.$$

$$VT\ 2 = ((9 - 3) - (2 - 5))/4 = 2.25.$$

$$VT\ 3 = ((5 - 4) - (7 - 6))/4 = 0.$$

Anexo 3. Sistema A2

Cálculo de los efectos de las variables sobre la morfología

Se hizo el cálculo estadístico de los efectos de las variables de entrada (voltaje y temperatura), en las variables de salida (morfología y transmitancia). En este apartado, se trata la morfología. Siguiendo la metodología descrita, se tabularon los valores de morfología, indicando la combinación de las variables, en cuanto a si están en niveles bajos, intermedios o altos, como se muestra en la tabla 3.7.

A3. Tabla 3.7. Morfologías obtenidas para el sistema A2

Muestra	Temperatura de sinterización (T)	Voltaje (V)	Morfología
1A2	+1	+1	6
2A2	+1	0	2
3A2	+1	-1	5
4A2	-1	+1	3
5A2	-1	0	7
6A2	-1	-1	8
7A2	0	+1	9
8A2	0	0	4
9A2	0	-1	10

Para el cálculo de los efectos, se emplearon las fórmulas 3.1 a 3.9, y se siguió el mismo procedimiento descrito.

$$\text{Efecto 1 de T} = 4.333 - 6 = -1.667.$$

$$\text{Efecto 1 de V} = 6 - 7.667 = -1.667.$$

$$\text{Efecto 2 de T} = 7.667 - 6 = 1.667.$$

$$\text{Efecto 2 de V} = 4.333 - 7.667 = -3.334.$$

$$\text{Efecto 3 de T} = 4.333 - 7.667 = -3.334.$$

$$\text{Efecto 3 de V} = 6 - 4.333 = 1.667.$$

Cálculo de los efectos de interacciones entre variables sobre la morfología

Se calculó el efecto de dos variables sobre la morfología. La forma de cuantificar el valor de las interacciones, fue de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente. Los valores obtenidos fueron:

$$\text{VT 1} = ((6 - 5) - (3 - 8))/4 = 1.5.$$

$$\text{VT 2} = ((6 - 2) - (9 - 4))/4 = -0.25.$$

$$\text{VT 3} = ((4 - 10) - (7 - 8))/4 = -1.25.$$