

El Uso de un Método Simplificado en la Síntesis Combinatoria de Materiales

Nota de Divulgación

Dr. Jorge Medina Valtierra (1, 2) Ing. Lidia E. Verduzco Grajeda (1)

(1) Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos No.1801 Ote., Fracc. Bona-Gens, Aguascalientes, C.P. 20256, Ags. Tel.: 01449-9105002 Ext.159

(2) Centro de Investigaciones en Óptica, A. C., Unidad Aguascalientes. Prol. Constitución No. 607, Fracc. Reserva de Loma Bonita, Aguascalientes 20200, Ags. E-mail: jormeval@yahoo.com

Resumen

En este escrito, a manera de ejemplo, se da una descripción breve del desarrollo de recubrimientos ultra-delgados usados con fines tecnológicos, inclusive dentro de un perfil nanométrico lo que es una actualidad. Se enfatiza el uso del método sol-gel para la fabricación de placas de vidrio con películas de dióxido de titanio dopado con diversos metales de transición, y su uso como ventanas ecológicas para la degradación foto-catalítica, bajo luz solar, de contaminantes orgánicos adheridos a las placas de vidrio. El uso de la *química combinatoria* ha probado su efectividad en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos por lo que su uso en este trabajo teórico será con la finalidad de llevar a cabo una combinación de metales en las películas de manera tal, que por medio de este se encuentre la mejor región para aplicar un *diseño acotado de experimentos* y con puntos centrales permita encontrar la *superficie de respuesta* que nos proporcione un punto óptimo de combinaciones en la absorción de luz visible y degradación de los contaminantes.

Palabras clave

Películas catalíticas, método sol-gel, síntesis combinatoria, diseño de experimentos acotado, superficie de respuesta

Abstract

In this paper we present a brief description of novel preparation and technologic application of ultra-thin coatings on glass plates. This development has a nanometric profile which is a current subject. Here, we emphasize the use of sol-gel method to deposit metal-doped titanium dioxide films on a glass substrate. Metals used belong to the transition group into the periodic table and they are able to absorb in the visible radiation range. Plates with doped TiO₂ can be used like ecologic windows to degrade semi-volatile

organic contaminant deposited on their surfaces, under sun light. **Chemistry combinatory**, a methodology proposed in this paper, has proved its efficiency in the development of new catalysts and bio-materials. Different doped TiO₂ films can simultaneously be proved with a degradation process in order to observe the best degradation region after ordering all plates in accordance with kind and content of metal in the TiO₂ film. Hence, a **quoted design of experiments** in the chosen zone allow to find the **surface of response** that give us an optimum point of combined conditions in the degradation of organic contaminants under visible radiation or sun light.

Key words

Photo-catalytic thin films, sol-gel method, Combinatory synthesis, quoted design of experiments, surface of response.

Introducción

La química combinatoria fue desarrollada a principios de los años 80's para el descubrimiento acelerado de nuevos fármacos. Se ha probado que el método combinatorio puede ser efectivo también para el descubrimiento de nuevos catalizadores, como el desarrollo de películas delgadas catalíticas. A últimas fechas se ha observado un incremento exponencial de sus aplicaciones en diversas áreas de la química, lo que ha venido a cambiar los viejos esquemas de producción de compuestos químicos.

Un método combinatorio total consiste de tres tipos de tecnología. La primera, es una síntesis combinatoria del material por medio de matrices o combinaciones que son grupos de experimentos o pruebas bien organizados e indexados. Después, un análisis fisicoquímico que permita determinar las composiciones de los materiales y que puede ser combinatorio. Por ultimo el diagnóstico de los materiales o de las pruebas. Esto se representa en la siguiente figura.

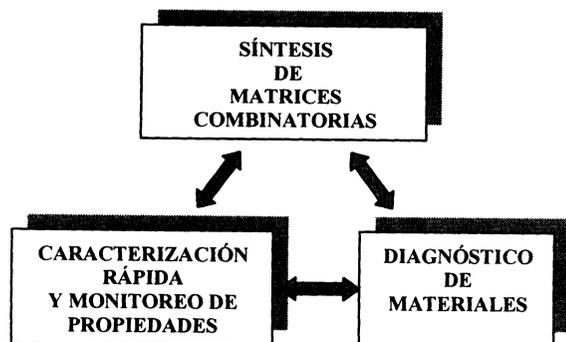


Fig. 1. Las tres tareas básicas del método combinatorio

La *química combinatoria* abarca diversas actividades como el uso de un monitoreo total en la evaluación, la miniaturización de los sistemas y la robotización o automatización de la metodología experimental, cuando sea posible, entre otras. El uso de estas metodologías tiene como objetivo acelerar el descubrimiento de nuevos materiales y de optimizar su evaluación y producción, resultando con esto un notable ahorro de tiempo y de horas-hombre respecto a los procedimientos convencionales.

El surgimiento del monitoreo de alta-totalidad (denominado *high-throughput screening*) de matrices combinatorias ha revolucionado el descubrimiento de nuevos compuestos químicos y materiales diversos de la misma manera que se dio la influencia del microchip en el desarrollo de computadoras y la electrónica en general [1].

Las combinaciones corresponden al diseño de una matriz de experimentos en un monitoreo y puede haber varios ciclos de monitoreo o generaciones con el fin de optimizar una preparación o una evaluación. Cada matriz es diferente dependiendo del gusto del diseñador, necesidad del usuario o características del sistema químico analizado sobre todo del número de variables que pueden ser los diferentes componentes de un material o las condiciones usadas en su evaluación.

Teoría Específica

Como ejemplo ilustrativo de la aplicación de química combinatoria mencionaremos de la literatura la preparación de películas de TiO_2 (Dióxido de Titanio) dopadas con diferentes concentraciones de cobalto [2]. La figura 2 ofrece diversas combinaciones de concentraciones de cobalto cuantificado como % atómico. Del análisis de resultados se sabe que las muestras con concentraciones de cobalto entre 9 y 8.8 en % atómico, respectivamente, dan la más alta actividad foto-catalítica. Las películas de TiO_2 con

concentraciones de cobalto inferiores de 4.6 en % atómico de cobalto parecen no tener un efecto significativo en la actividad foto-catalítica significativa bajo irradiación de luz visible.

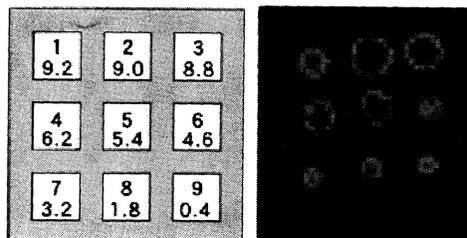


Fig. 2. Ejemplo de una matriz lineal

El ejemplo anterior se trata de la aplicación de una matriz lineal. Se pueden usar otros niveles, o sea, matrices desde binarias hasta cuaternarias.

A continuación se da un ejemplo del uso de matriz ternaria donde las diferentes combinaciones de experimentos se pueden acomodar en un diagrama más complejo y en un número variable. En el sistema ternario, los mejores resultados se presentan como manchas que definen zonas óptimas (figura 3).

La foto-catálisis heterogénea es hoy en día una de las alternativas que más ha impactado a los químicos para su uso en investigación ambiental. Su importancia radica en el uso de un material semiconductor (usualmente TiO_2), que al ser irradiado con luz ultravioleta, este sufre una excitación tal que produce electrones (e^-) y huecos (h^+) sobre una banda electrónica de valencia en los átomos de Ti.

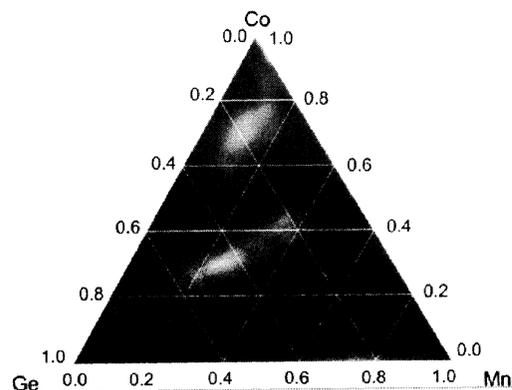


Fig. 3. Ejemplo de una matriz ternaria. Placas de vidrio con película de TiO_2

Los electrones (e-) al sufrir excitación energética emigran a una banda de conducción y son capaces de iniciar reacciones químicas. El espacio de migración entre estas dos bandas es conocido como GAP por lo que entre más grande sea su valor, mayor será la energía necesaria para que el electrón sea transferido de una banda a otra. Sin embargo este proceso es inestable y puede rápidamente recombinarse disipando la energía absorbida como calor, por lo que, además de ser transitorio marca la velocidad de recombinación determinando la eficiencia de la foto-catálisis.

El dióxido de titanio (TiO₂), es un semiconductor utilizado en foto-catálisis heterogénea, debido a que sus propiedades físicas y químicas permiten obtener resultados satisfactorios en la degradación de contaminantes orgánicos. Lo anterior, aunado a un alto índice de refracción, excelente transmitancia óptica en la región visible y ultravioleta y una alta constante dieléctrica [3], hacen de este semiconductor el más utilizado actualmente. El uso del proceso del sol-gel, ofrece potenciales ventajas y permite obtener: pureza, homogeneidad y un control de la rugosidad y porosidad sobre o dentro de las películas, combinada con la facilidad de formar materiales con área superficial grande a bajas temperaturas [4].

El dopaje del dióxido de titanio con metales de transición permite incrementar su actividad foto-catalítica debido a que los metales o sus óxidos son capaces de absorber la radiación visible generando electrones que son atrapados por la superficie del TiO₂ aumentando así su eficiencia en la producción de iones OH que funcionan como proyectiles foto-catalíticos que desestabilizan compuestos orgánicos.

Este proceso combinado se visualiza en la figura 4.

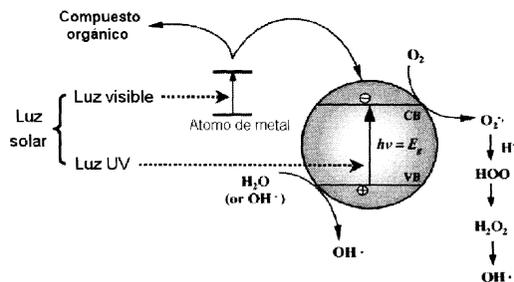


Fig. 4. Formación de radicales OH sobre el TiO₂ Aplicación de la Química Combinatoria.

Una optimización de las condiciones del dopaje en las películas de TiO₂ puede ser llevado a cabo utilizando la química combinatoria. Ya que se ha

probado que el método combinatorio puede ser efectivo también para el descubrimiento de nuevos catalizadores, especialmente del tipo de películas delgadas catalíticas. En este trabajo se intenta desarrollar un método combinatorio adecuado para acelerar el análisis de las pruebas foto-catalíticas.

En este trabajo teórico se propone usar en primera instancia una matriz lineal múltiple donde se pueden manejar en el dopaje de las películas de TiO₂, 8 metales con 6 concentraciones diferentes para cada uno dando la siguiente matriz.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
P	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
E	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
S	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Tabla 1. Aplicación de la síntesis combinatoria en forma de una matriz lineal múltiple

En esta matriz todavía no hay combinación de metales sino que se usa en cada columna un solo metal a concentraciones variadas desde 0 hasta 5% atómico. Para demostrar la reproducibilidad de los resultados se pueden usar réplicas en cada casillero.

La aplicación de la química combinatoria nos permitirá visualizar la zona de mejores resultados que se traducirá en una región de mayor foto-degradación, misma que se puede usar para la aplicación de un diseño de experimentos ya acotado con estos resultados para evitar la selección de experimentos al azar.

El resultado en cada placa de vidrio es la desaparición del compuesto orgánico puesto encima como contaminante debido a la radiación solar recibida. Si se toman fotos en un tiempo determinado a cada placa sobre un fondo negro, los resultados extremos son una placa con contaminante sin degradar que se verá de color blanco y una placa "limpia" de contaminante (vidrio solo antes de agregar el contaminante o bien la placa con degradación total del compuesto orgánico) que se aprecia de color negro.

Un posible resultado general de la Química Combinatoria pudiera ser la siguiente Tabla 2, compuesta por fotos tomadas a las placas que han sido acomodadas de acuerdo a la matriz de la Tabla 1.

%	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
P								
E								
S								
O								

Tabla 2. Posible resultado de la matriz para la degradación de contaminante encima de las placas

Esta medición de la capacidad de degradación del semiconductor y el nivel de auto-limpieza de las placas, será confirmada por la relación entre la pérdida de peso del contaminante y la disminución en la señal de la vibración Raman a 671 cm⁻¹. Dicha señal pertenece al fluoranteno que será la molécula modelo utilizada en este trabajo [5].

Diseño de experimentos acotado

Una muestra experimental es una placa de vidrio con película de anatasa que tendrá sobre ella un recubrimiento de contaminante orgánico. Pero también puede haber una placa de vidrio sin película de anatasa pero con recubrimiento de contaminante orgánico, esto con el fin de diferenciar y cuantificar una posible degradación del contaminante debido sólo a la exposición de la luz solar. Con el fin de optimizar la actividad foto-catalítica de las placas de vidrio con anatasa, se adaptará un diseño de experimentos compuesto con puntos centrales. El caso más sencillo adaptado de los resultados de la Química Combinatoria puede ser un diseño factorial 2² con repeticiones de los datos centrales y realizados al azar.

La respuesta puede ser el porcentaje de degradación del fluoranteno (Y) evaluada por espectroscopia Raman aunque pueden ser dos respuestas (Y y Z) donde Z puede ser la pérdida de peso debido a la eliminación del fluoranteno y otros compuestos intermediarios, y por lo tanto resultarían dos gráficas. En nuestro ejemplo teórico los factores que se manejan son el contenido de cobalto (Co) definido como X₁ y el contenido de Níquel (Ni) variable X₂ que son los metales que dieron mayor degradación (celdas en color negro o casi negro) y en un rango de concentraciones más amplio (Tabla 2), inclusive este rango debe usarse en los experimentos.

El diseño de experimentos previamente acotado se muestra en la siguiente tabla de asignación (Tabla 3).

Experimentos	Variables numéricas		Respuesta
	X ₁	X ₂	
1	1	1	Y ₁
2	1	2	Y ₂
3	1	3	Y ₃
4	2	1	Y ₄
5	2	2	Y ₅
6	2	2	Y ₆
7	2	2	Y ₇
8	2	3	Y ₈
9	3	1	Y ₉
10	3	2	Y ₁₀
11	3	3	Y ₁₁

Tabla 3. Tabla de asignación a los experimentos en este diseño de experimentos acotado previamente

En el análisis de diseños experimentales es común que se suponga una linealidad en el ajuste de datos, es decir la aplicación de un modelo de primer orden. Esto no es estrictamente necesario y al modelo se pueden agregar los términos de interacción β_{ij}x_ix_j. Esto da como resultado una deformación del plano para tener la posibilidad de analizar la curvatura del modelo propuesto y de obtener una condición óptima derivada del análisis estadístico de los experimentos.

De esta manera el modelo a considerar es el de segundo orden, que en muchas ocasiones resulta más apropiado.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \epsilon \quad (1)$$

Agregar réplicas en los puntos centrales de los tratamientos, protege el diseño contra la curvatura de los efectos de 2º, orden, independiza el margen de error y además no afecta las estimaciones usuales de los efectos en un diseño 2^k. El anterior diseño se puede complicar si hubiésemos escogido los tres metales más importantes de la tabla 2; Fe, Co y Ni dando como resultado un diseño 3^k, que puede ser una opción aún más certera, pero ciertamente más compleja de resolver.

Superficie de respuesta

Para el análisis de los datos a obtener se manejará una superficie de respuesta la cual mediante un análisis de regresión se ajustará el modelo que permitirá visualizar el comportamiento de las variables a controlar [6]. Cuando se analiza una superficie curva y se encuentra el análisis lejos del punto óptimo, el área suele ser plana y un modelo de primer orden puede ser adecuado. Cuando se encuentren cerca del

punto óptimo se requiere generalmente un modelo que incorpore la curvatura para aproximar la respuesta. En la mayoría de los casos, el modelo es de 2° orden. La respuesta (Y) en un proceso depende de un conjunto de variables (X_1, X_2, \dots), y del error aleatorio o ruido (ϵ). Así tenemos para una respuesta que es función de los niveles de dos factores.

$$y = f(x_1 + x_2) + \epsilon \quad (2)$$

Donde ϵ es el error observado. Si la respuesta esperada es:

$$E(y) = f(x_1 + x_2) = \eta \quad (3)$$

$$\eta = f(x_1 + x_2) \quad (4)$$

Esta última ecuación representa una superficie de respuesta en la cual se grafican los valores de n contra las variables X_1 y X_2

Se puede representar gráficamente la Superficie de Respuesta como se muestra en la figura 5, donde η se grafica contra los niveles de X_1 y X_2 .

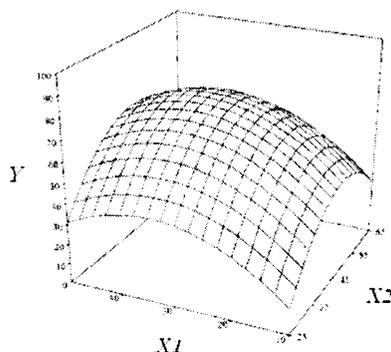


Fig. 5. La superficie de respuesta de una serie de experimentos

En ocasiones se grafican los contornos de dicha superficie donde cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta [7]. La superficie de respuesta obtenida de un paquete de software puede ser parecida a la figura anterior.

Conclusiones

En este método propuesto, al variar las combinaciones de precursores añadidos al material en diferentes proporciones, posiciones o composiciones, se puede generar una muy diversa variación composicional. Hay propiedades de un material que pueden verse críticamente afectadas por pequeñas trazas de una impureza o defecto, en este caso hay que tener cuidado del grado de afectación que produce una impureza o un defecto y cómo se traduce macroscópicamente en las propiedades físico-químicas del material y en los resultados totales [8].

Referencias

- [1] D.G. Schukin, R.A. Caruso, (2003) *Chem Commun.* (Advanced Article) 1478-1479.
- [2] L.L. Hench, J.K. West, (1990), "The Sol- Gel Process", *Chem. Rev.* 90 33- 72.
- [3] <http://www.solgel.com/News/sgnews.htm>, visitado el 15 de Octubre de 2003.
- [4] Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., (2003), "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catalysis Today* v77, No. 4, 299-314
- [5] H. Koch, A. Liepold, K. Roos, M. Stocker, W. Reschetilowski, (1999), *Chemistry Engineering Technology.* 22 807-811.
- [6] X.S. Zhao, M.G.Q. Lu, C. Song, (2003), Immobilization of aluminum chloride on MCM-41 as a new catalyst system for liquid-phase isopropylation of naphthalene", *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, 191, 67-74.
- [7] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, (2002), "Isopropylation of m-Cresol over Mesoporous Al-MCM-41 Molecular Sieves", *Journal of Catalysis*, v210, No.2, 367-374.
- [8] W. Deng, P. Bodart, M. Pruski, B. H. Shanks, (2002), "Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by nonionic templating" *Microporous and Mesoporous Materials*, v52, No.3, 169-177.

Artículo recibido: 21 de noviembre de 2006

Aceptado para publicación: 14 de junio de 2007