
MATERIALES PARA FOTOCATÁLISIS Y ELECTROFOTOCATÁLISIS

Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jimenez González y Miguel A. Blesa

1. MATERIALES NO SOPORTADOS

El TiO_2 en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. Resulta por lo tanto importante discutir brevemente algunos de los métodos más comunes de preparación de TiO_2 en polvo.

Las materias primas para la producción de TiO_2 son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno y anatasa natural.

La ilmenita posee un 43-61 % de TiO_2 y entre 34 y 49% de óxido de hierro. Se encuentra en depósitos naturales primarios sitios en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU. También se encuentran arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto.

El rutilo se extrae de arenas de río, que poseen entre 90 y 98 % de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg. El principal productor es Australia.

El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula. Este tipo de partícula es especialmente adecuado para los procesos de cloración en lecho fluidizado.

En Brasil se encontraron los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de TiO_2 de un 30 a un 40%. Este mineral constituye una importante fuente potencial de materia prima para la obtención de TiO_2 por el método de cloración.

Existen dos métodos en uso para la obtención del TiO_2 a partir de las materias primas: el *proceso sulfato* y el *proceso cloro*. (los detalles se pueden ver en la referencia [1].) El proceso cloro se encuentra en expansión, y es el que provee la materia prima para la preparación del TiO_2 de mayor uso en fotocatalisis. El proceso se basa en el tratamiento de rutilo sintético con cloro para formar el tetracloruro de titanio gaseoso. Este compuesto es relativamente fácil de purificar y se lo utiliza para producir TiO_2 en los procesos que se discuten a continuación.

1.1. Métodos de preparación de polvos

Métodos en fase vapor: El método más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de TiO_2 es el conocido como *oxidación en llama* [2]. El proceso se basa en la combustión con O_2 en una llama de una mezcla de H_2 y TiCl_4 :



Las gotas del óxido líquido nucleon rápidamente en el vapor y luego coalescen [3]. La morfología depende del tiempo de residencia en la llama; tiempos largos conducen a partículas de mayor diámetro, presumiblemente formadas por agregación de las partículas

primarias [4]. El tamaño de partícula oscila entre los 10 y 100 nm. Independientemente del tiempo de residencia, los productos formados por oxidación en llama son generalmente fases metaestables; en el caso del TiO_2 , el producto mayoritario es anatasa. Este comportamiento es típico de los líquidos cristalizados rápidamente, que generan la fase sólida más parecida a la fase líquida.

El proceso de agregación de sílice en la llama $\text{O}_2 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ fue estudiado ampliamente, y los resultados pueden extenderse a otros sistemas [5]. En el comienzo, el proceso de agregación en la llama es “balístico”: los monómeros recorren distancias grandes comparadas con el tamaño del cúmulo (*cluster*) al que se unen. Cuando choca, el monómero penetra profundamente en el cúmulo, y se forman partículas densas, que llegan a alcanzar unos 9 nm de diámetro. En esas condiciones, el camino libre que recorren los monómeros antes de chocar es similar al radio del cúmulo, y las partículas continúan creciendo por un mecanismo Browniano: los cúmulos más pequeños chocan con los más grandes y quedan anclados en la superficie. La morfología cambia de partículas densas a agregados ramificados. El aumento del tiempo de residencia en la llama lleva a la obtención de partículas de superficie menos rugosa (ver referencia [6] y referencias relacionadas).

Cuadro I. Otros métodos en fase vapor

Otros métodos en fase vapor, menos usados que el anterior, son:

Plasma: Los reactivos se vaporizan en un plasma generado por un arco eléctrico o por excitación con radio frecuencia, a una temperatura de entre 7.000 y 15.000 K. Se puede utilizar prácticamente cualquier material de partida, obteniéndose como producto final una fase amorfa o metaestable del óxido, en la forma de partículas submicrométricas, habitualmente agregadas.

Haz de electrones: Se evapora el óxido sólido bombardeándolo con un haz de electrones. El vapor condensa en la forma de partículas densas muy pequeñas (< 10 nm), que no se aglomeran.

Láser: El calentamiento puntual de sustratos adecuados con un láser produce por pirólisis partículas pequeñas con una distribución de tamaños estrecha.

Aerosoles: En una primera etapa, se prepara una dispersión fina de un precursor líquido en un vapor adecuado. Por ejemplo, Matijević y Visca [7]. condensaron un alcóxido de titanio sobre los núcleos sólidos de un aerosol de AgCl . En la segunda etapa, las gotitas se hidrolizan en otra cámara con vapor de agua, y finalmente se calientan a unos 150 °C para completar la reacción. Se obtienen partículas amorfas, de buena monodispersión (entre 60 y 600 nm).

Métodos en solución: Se ha descrito en la literatura un gran número de métodos para obtener partículas de TiO_2 en solución. En la mayoría de los casos se busca la obtención de partículas submicrométricas, con una estrecha dispersión de tamaño, capaces de producir polvos de gran área superficial. Independientemente de las buenas características que puede tener el material obtenido por esta vía, el costo es elevado y no compite con la producción de partículas por el método de oxidación en llama. Por ese motivo, estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales muy bien caracterizados, para estudios fundamentales de laboratorio, y para preparar soles precursores de películas de TiO_2 depositadas sobre distintos sustratos (ver 2.3). Los precursores usuales son TiCl_4 o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente en exceso de agua y producen las partículas primarias del óxido hidratado. Por ejemplo, la ecuación (2) describe la hidrólisis del isopropóxido (*i*-Opr⁻):



Las partículas primarias se agregan y forman partículas mayores siguiendo una cinética del tipo Smoluchowski [8]. La agregación puede evitarse manteniendo condiciones ácidas o básicas que garanticen altas cargas superficiales en las partículas (ver Sección 1.3 y Capítulo

4); en esas condiciones se consigue incluso la desagregación de los flóculos formados inicialmente (peptización). El tamaño y la densidad de las partículas obtenidas están estrechamente relacionados con la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Eliminando por diálisis el exceso de reactivos y los subproductos de reacción, se obtienen partículas “esponjosas” muy poco cristalinas de alta área superficial. Por evaporación o desestabilización, pueden producir geles que, a su vez, se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa, aunque los precursores dializados a pH muy bajo pueden conducir a rutilo). [9-12]

Recientemente, llevando a cabo la peptización en autoclaves a presión, se obtuvieron partículas cristalinas desagregadas, con bajo contenido de impurezas [13-16].

1.2. Materiales disponibles

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado; la Tabla I resume algunas de sus propiedades. Todos ellos han sido usados en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables. El Degussa P-25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada (ver [Sección 1.3](#)).

Proveedor	d_p / nm	d_a / nm	S_g / m ² g ⁻¹
Aldrich	150 - 200	300	9.6
Merck	100 - 200	300	10
Fisher	100 - 300	400	8.8
Fluka	100 - 400	370	9.2
Degussa	30 - 90	700	48
Hombikat	80 - 100	900	352

Tabla I. Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los agregados formados en agua de conductividad 18 M Ω (d_a) y superficie específica de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores. Tomada de M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, **100**(51), 20043-20050 (1996).

1.3. Estabilidad de las suspensiones (Teoría de Derjagin, Landau, Verwey y Overbeek, DLVO)

Cuando se acercan dos partículas coloidales, las fuerzas de London dan origen en todos los casos a interacciones atractivas entre los átomos de las dos partículas. Estas fuerzas se originan en la interacción de los dipolos fluctuantes creados por la mutua polarización de las nubes electrónicas. Pueden existir además fuerzas entre dipolos permanentes (fuerzas de Keesom), o entre un dipolo permanente y un dipolo inducido (fuerzas de Debye). Estas fuerzas de atracción son aditivas sobre todos los átomos (teniendo en cuenta las distancias de cada caso), por lo cual la fuerza de atracción entre dos partículas de un mismo material resulta de la integración sobre el volumen de las partículas, y adquiere valores importantes. La integración es relativamente sencilla para geometrías simples y permite calcular la energía de interacción V_A , que es función de la distancia h . Para dos planos infinitos V_A es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, con una constante de proporcionalidad propia de

cada material, medida por la denominada *constante de Hamaker A*, cuyo valor oscila entre 10^{-19} y 10^{-20} J.

$$V_A = -A/12\pi h^2 \quad (3)$$

Para esferas, la expresión es más complicada; contiene un término logarítmico que produce un decaimiento más lento que en el caso de los platos para distancias cortas, pero más rápido para distancias largas. Para distancias de separación h mucho menores que el radio (R), se aplica la ecuación (4), que predice una dependencia con la inversa de la distancia. Como $R/\pi h \ll 1$, las partículas deben acercarse más que en el caso anterior, a unos pocos nanómetros para que la atracción sea importante.

$$V_A = -AR/12h \quad (4)$$

En ausencia de otros factores, las energías de atracción conducen a velocidades de agregación elevadas, correspondientes al llamado *régimen rápido* de Von Smoluchowski, ecuaciones (5) y (6), donde n es la concentración de partículas y k_r es la constante de agregación difusional, para esferas de radio R con un coeficiente difusional D :

$$-dn/dt = k_r n^2 \quad (5)$$

$$k_r = 16\pi RD \quad (6)$$

Para prevenir la agregación, debe existir una barrera de repulsión electrostática entre las partículas (debida a la existencia de cargas superficiales), o se debe impedir el acercamiento por adsorción de una película orgánica suficientemente gruesa.

En el [Capítulo 4](#) se describió la generación de cargas σ_0 y potenciales superficiales ψ_0 ; también se describió el perfil del potencial eléctrico ψ en la región de la doble capa eléctrica del lado de la solución, según los diversos modelos de la misma. A partir de la expresión de $\psi(h)$, se puede calcular la energía de repulsión entre las partículas, V_R . Para dos esferas se aplica la ecuación (7), donde n_0 es la concentración analítica en moléculas por unidad de volumen, $\gamma = ze\psi_0/4kT$ es un potencial eléctrico reducido,¹ donde e es la carga del electrón, $z = \pm 1$ y k es la constante de Boltzman; κ^{-1} es una medida del espesor de la doble capa (ver [Capítulo 4](#)).

$$V_R = 64\pi R n_0 k T \gamma^2 \kappa^{-2} \exp(-\kappa h) \quad (7)$$

La energía de interacción total V_T es la suma de las contribuciones atractivas y repulsivas. Para partículas esféricas y para $R \gg h$,

$$V_T = 64\pi R n_0 k T \gamma^2 \kappa^{-2} \exp(-\kappa h) - AR/12h \quad (8)$$

La Figura 1 muestra como varía V_T con la distancia de separación en el caso más general. Cerca de las partículas hay un mínimo profundo (atracción) producido por las fuerzas de van der Waals. Para acceder a este mínimo, es necesario superar la barrera de repulsión electrostática asociada al máximo de la Figura 1. Si la barrera es mayor que $\cong 10$ kT, todas las colisiones producidas por el movimiento Browniano son elásticas, porque las partículas no

¹ Se ha usado el potencial superficial ψ_0 para definir el potencial reducido. Esta expresión es correcta cuando la carga superficial se debe sólo a la quimisorción de protones. Cuando existe quimisorción de aniones y cationes, las expresiones dependen de los planos de adsorción de aniones y cationes, y en general será más correcto usar ψ_β o ψ_d (ver [Capítulo 3](#)) para definir el potencial reducido. Como esta última magnitud suele identificarse con el potencial ζ , las mediciones electroforéticas proveen importante información para predecir la estabilidad de una suspensión.

poseen energía suficiente para sobrepasar el máximo; la suspensión es estable (no hay agregación). La altura de la barrera depende de diversas variables (ecuación (8), en su máximo). Desde el punto de vista de su control, las más importantes son γ y κ . La primera está definida por el pH de la solución e influida por la quimisorción de aniones y cationes, y adopta valores elevados (barreras altas) lejos del valor de pH_0 , que es del orden de 6,5 para el dióxido de titanio (ver [Capítulo 4](#)). Cuanto menor es el espesor de la doble capa, κ^{-1} , que depende esencialmente de la fuerza iónica, menor es el potencial de repulsión.

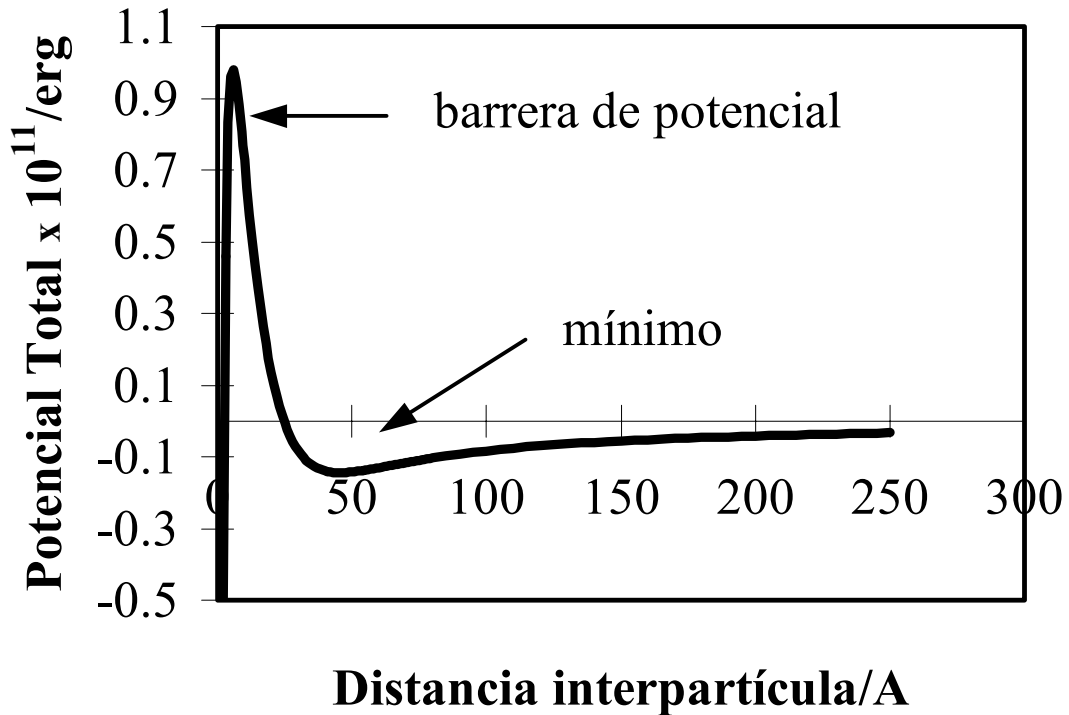


Figura 1. Variación de la energía potencial en función de la distancia de separación, para dos partículas esféricas de radio 100 nm. $A = 10^{-12}$ erg; $\kappa = 1,04 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ (electrolito 1:1; 0,1 M).

La Figura 2 muestra el efecto del aumento de la concentración de electrolito (de la fuerza iónica): cuando ésta aumenta, la altura de la barrera disminuye, y además aparece un mínimo secundario a distancias más grandes. Este mínimo no es suficientemente profundo como para producir agregación, pero sí para formar flóculos de partículas débilmente unidas, que se desagregan reversiblemente. Si la concentración de electrolito aumenta más, la barrera desaparece y el sistema coagula inmediatamente. La efectividad del electrolito para reducir la repulsión depende fuertemente de la valencia de los contraiones (iones con carga opuesta a la de la superficie, que se concentran en la doble capa eléctrica). La teoría DLVO provee bases racionales para la regla empírica de *Schulze-Hardy*, que indica que la concentración de electrolito necesaria para producir la floculación de un sol, c_f , es inversamente proporcional a la sexta potencia de la carga z del contraion (ecuación (9), donde C es una constante).

$$c_f = \frac{C \epsilon^3 k^5 T^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (9)$$

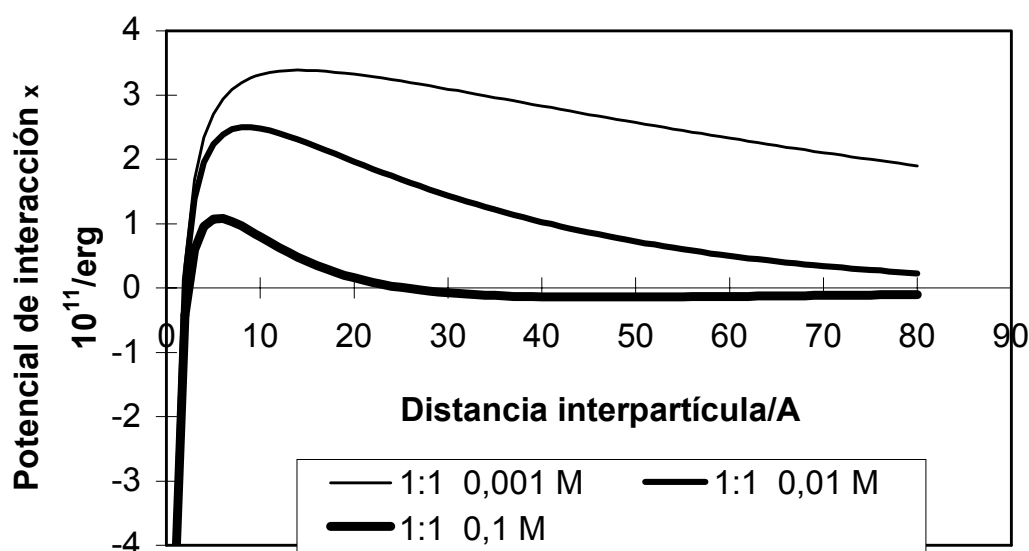


Figura 2. Efecto de la fuerza iónica sobre la energía potencial en función de la distancia de separación, para dos partículas esféricas de 100 nm de radio. $A = 10^{-12}$ erg. Electrolito 1:1.

La regla es válida sólo si la adsorción de contraiones es puramente electrostática. La adsorción específica modifica considerablemente la estabilidad de los soles, aumentándola o disminuyéndola. La Figura 3 muestra el efecto de la presencia de fosfato en solución sobre la movilidad electroforética de una suspensión de TiO_2 , y por ende sobre la estabilidad a cada valor de pH. En efecto, la estabilidad de la suspensión se correlaciona estrechamente con la magnitud del potencial zeta (ver [Capítulo 4](#)): en forma aproximada se requiere $\zeta^1 \geq 30\text{-}50$ mV para que el sol sea estable.

Además de los dos factores indicados, el radio de las partículas también afecta a la barrera de repulsión, que es mayor para partículas grandes. Este efecto resulta de las distintas dependencias de V_A y V_R con R , y predice que las partículas pueden crecer hasta alcanzar un tamaño crítico, que conduce a soles estables. Si la suspensión contiene partículas de distintos tamaños, las más chicas se adhieren con rapidez a las más grandes; los soles que contienen partículas de diversos tamaños son en general inestables frente a la coagulación.

En presencia de la barrera descrita, la velocidad de coagulación se hace mucho menor que el límite rápido de Smoluchowski. Aunque la ecuación (5) mantiene su forma, el valor de la constante k disminuye según la ecuación (10); W es la llamada *relación de estabilidad*, dada por la ecuación (11) donde r es la distancia desde el centro de una partícula esférica de radio R .

$$(k_R/k) = \log W \quad (10)$$

$$W = 2R \int_{2R}^{\infty} \exp(V/kT) r^{-2} dr \quad (11)$$

En la referencia (8) se puede consultar un tratamiento más detallado de los temas discutidos en este apartado.

¹ Ver nota al pie en pag. 146.

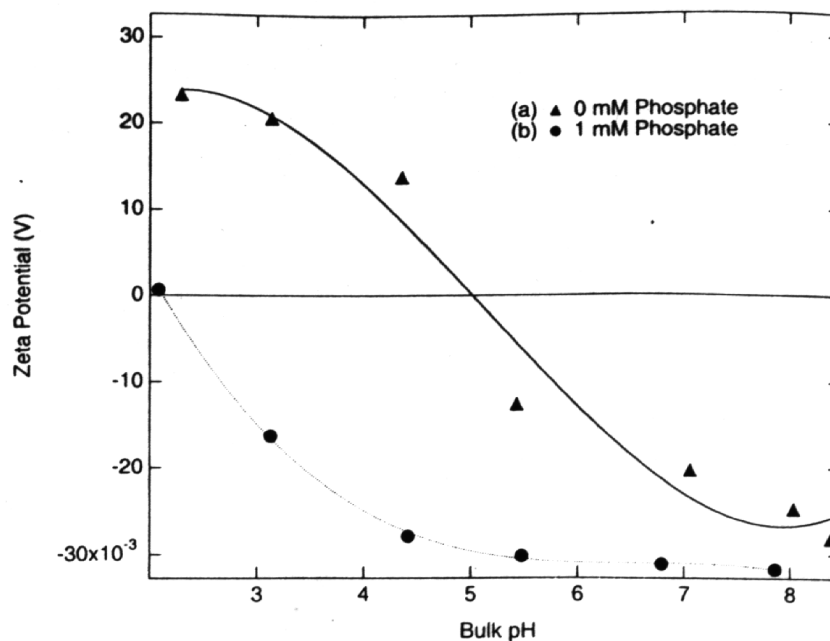


Figura 3. Movilidad electroforética de TiO₂ en NaCl 10 mM, sin (▲) y con (●) fosfato de potasio. (Tomado de B. P. Nelson, R. J. Candal, R. M. Corn y M. A. Anderson; *Langmuir*, X, 2000). Nótese el valor de pH_o ≅ 4,9 (comparar con [Capítulo 4](#)).

2. MATERIALES SOPORTADOS

El uso de TiO₂ en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo es impracticable. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO₂ soportado sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae aparejado algunos problemas, que mencionaremos a continuación, sus ventajas son evidentes en el tratamiento de gases y en la aplicación de fotocatalisis asistida por potencial.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO₂ al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO₂ como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

Se puede agrupar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.

2.1. Fotocatalizadores dispersos en el volumen del soporte

En el tratamiento de gases es muy importante evitar las caídas de presión provocadas por el pasaje del gas a través del catalizador. Este problema se resuelve muy bien utilizando catalizadores monolíticos, que consisten en estructuras sólidas atravesadas por canales paralelos por los que circula el gas.

Estos monolitos están comúnmente contruidos con materiales cerámicos que contienen al catalizador. La construcción de monolitos de TiO_2 puro está limitada por la fragilidad y por el alto costo del proceso. Durante los últimos años, grupos de investigación del CIEMAT y del IPC (CSIC) en Madrid han desarrollado un procedimiento que permite preparar monolitos que contienen TiO_2 . Se preparan *pastas verdes* de mezclas de TiO_2 (típicamente con 50% en peso), silicatos de magnesio naturales (sepiolita) y agua, con propiedades reológicas adecuadas para moldear por extrusión monolitos con canales de sección cuadrada (tipo panal de abejas, pero de sección cuadrada) de entre 2 y 4 mm de lado. La consistencia y plasticidad de la pasta verde se adecua controlando la cantidad de agua incorporada y con aditivos orgánicos. El uso como ligante de sepiolita (un silicato natural abundante en España y de bajo costo) otorga buena consistencia a la pasta verde y resistencia adecuada al producto final. Otros silicatos naturales, abundantes en otras regiones, también son potencialmente útiles.

La pieza extrudada se corta del tamaño adecuado y se seca *cuidadosamente* (típicamente a 110 °C durante 4 hr, con una rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹), para evitar modificaciones en la geometría. Una vez seca, se la somete a un tratamiento térmico adecuado para otorgarle estabilidad mecánica (típicamente, se calienta a 500 °C durante 4 horas). Las propiedades finales del catalizador dependen fundamentalmente de la proporción en peso y del tipo de TiO_2 utilizado, de la temperatura de tratamiento térmico y de la geometría del monolito (especialmente del diámetro del canal). Antes del tratamiento térmico, las piezas son blancas (dependiendo del contenido de titanio) y se oscurecen con la temperatura (cambian a marrón oscuro entre los 100 y 1200 °C); vistas al microscopio, se presentan como un arreglo de fibras de sepiolita que enlazan agregados esferoidales de TiO_2 . Si el contenido de TiO_2 es superior al 80%, aparecen grietas visibles a simple vista. Los materiales compuestos tienen mayor porosidad que los obtenidos a partir de los componentes puros, en virtud de su estructura fibrilar. La porosidad de los materiales tratados a temperaturas superiores a 800 °C decae abruptamente; este cambio está relacionado con cambios en la estructura cristalina. Notablemente, la sepiolita estabiliza la fase anatasa, de mayor poder catalítico. La morfología de las partículas de TiO_2 afecta la actividad catalítica del material final; los mejores resultados se obtuvieron con un precursor hidroxilado, en forma de gel. Si se usa TiO_2 no hidroxilado disminuyen el área superficial y la actividad catalítica para la oxidación de tolueno en un 36 y un 8%, respectivamente, mientras que la porosidad aumenta en un 8.3%. La eficiencia de la oxidación aumenta en un 8% al cambiar el área de los canales, desde 16 a 9 mm², por el uso más eficiente de la luz (más detalles se encuentran en las referencias [17-20]).

2.2. Preparación de películas

Las películas de TiO_2 sobre sustratos inertes se usan como fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, y para fotoelectrocatalisis. Dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato, se utilizan distintos métodos para preparar las películas. Los

métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, los que usan suspensiones en fase líquida (acuosa o alcohólica), y los que usan una fase vapor para el transporte de material a depositar.

Métodos que utilizan suspensiones en fase líquida

Existen dos vías principales para fijar TiO_2 sobre distintos tipos de sustratos, que utilizan medios líquidos [21]:

Suspensiones de TiO_2 prefabricado (STPF): Esta ruta está basada en la preparación de suspensiones de TiO_2 particulado en un dispersante adecuado, utilizando TiO_2 previamente sintetizado por alguno de los métodos discutidos en la [Sección 1.1](#). La suspensión se pone en contacto con el sustrato utilizando algunos de los métodos discutidos más adelante. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie; se evapora entonces el solvente y se seca la película para eliminar los restos de solvente. Habitualmente, se repite la operación para disminuir imperfecciones. Finalmente la película se fija con un tratamiento térmico adecuado que conduzca a la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato; la temperatura depende fuertemente del sustrato. En muchos casos, especialmente cuando el dispersante es agua, se utilizan agentes ligantes tales como alcohol polivinílico o polietilenglicol [15-16], para mejorar la adherencia de las partículas entre sí y con el sustrato. Durante el tratamiento térmico, los ligantes se eliminan completamente por oxidación. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido. Muy probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas entre partículas y superficies cargadas [22], aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte (por ejemplo con el vidrio).

Suspensiones Preparadas por Método Sol-Gel: En este caso las partículas de TiO_2 se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 . El proceso de formación de las películas involucra los siguientes pasos: *i)* hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales, *ii)* condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua, *iii)* condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas, *iv)* gelificación con formación de una estructura tridimensional, *v)* deshidratación y densificación por calentamiento. Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis: *i)* hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos [23-24]; *ii)* hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas (ver 1.1. y referencias [9-16]). El tamaño de partícula y las características de las películas depende de las condiciones de síntesis del sol. Los soles poliméricos producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. A partir de soles particulados se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas; cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento en las películas es menos compacto y son más porosas [25]. En lo que respecta a la actividad fotocatalítica de las películas preparadas con uno u otro método, se han informado resultados algo contradictorios; probablemente porque no siempre los experimentos se realizaron en las mismas condiciones y/o porque no se consideraron efectos de limitación de transporte de masa [21]. En general se acepta que deben conseguirse áreas superficiales lo mayor posible y que la fase más fotoactiva es la anatasa. Sin embargo, tanto el área superficial como la fase presente luego del tratamiento térmico, dependen fuertemente del sustrato, como se verá más adelante en la [Sección 2.3](#).

Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato, existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método.

Dip-coating: Se sumerge el sustrato en el sol, se lo mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se lo extrae a velocidad controlada. El control del tiempo de contacto es especialmente importante cuando se usan sustratos porosos cuyos poros se llenan por capilaridad, en el proceso denominado *slip-casting* que se discutirá más abajo. La Figura 4 muestra los procesos que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

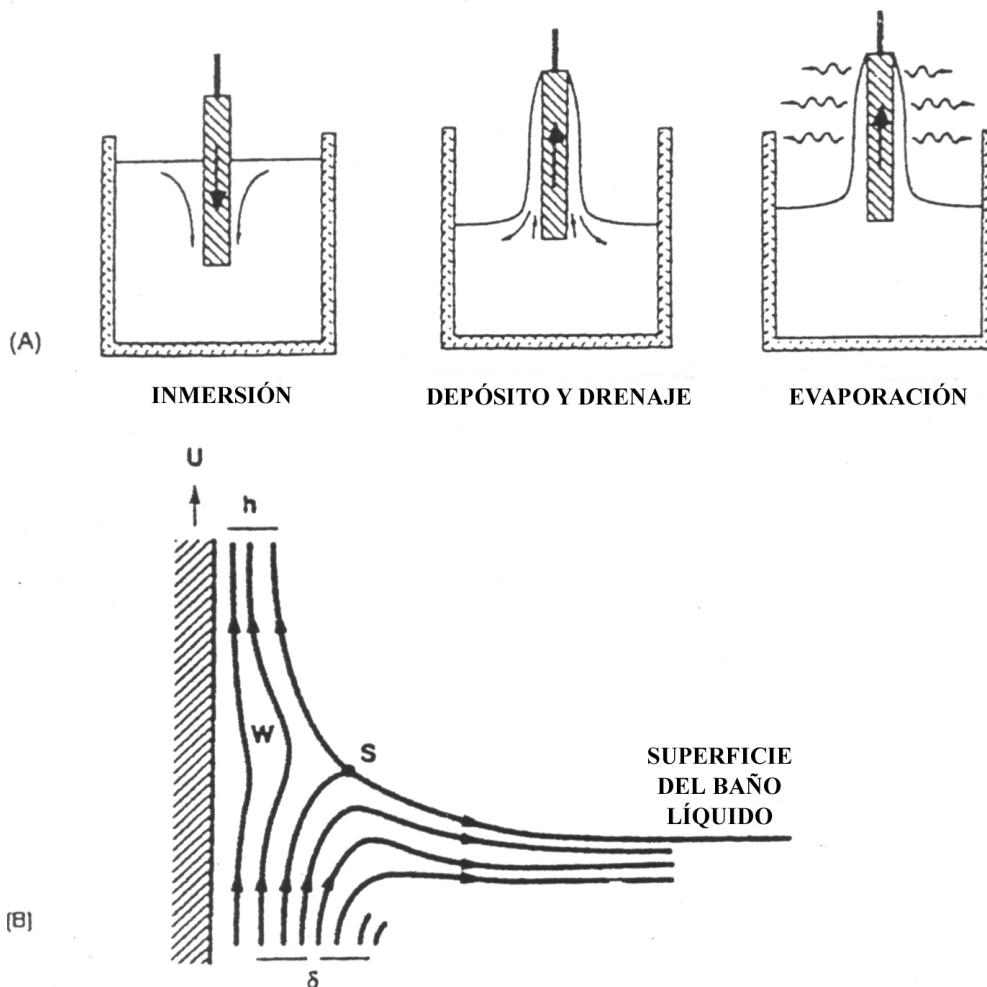


Figura 4. (A) Etapas del proceso de dip-coating. (B) Corrientes del líquido durante la extracción del sustrato.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo (ver referencia [25] para más detalles). Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato (U) y la viscosidad del líquido η son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g :

$$h = c(\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (12)$$

donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos, ρ = densidad del líquido, g = aceleración gravitatoria.

En los procesos sol-gel, η y U no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad:

$$h = 0,94(\eta U/\gamma)^{2/3}(\eta U/\rho g)^{1/2} = 0,94(\eta U)\gamma^{-1/6}(\rho g)^{1/2} \quad (13)$$

La ecuación (13) es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción U , mayor es el espesor de la película.

Los procesos que ocurren durante el secado de la película ya se comentaron en los párrafos anteriores

Muchas de estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de agentes tensioactivos adecuados al baño permite evitar esta falta de homogeneidad [26].

Spin-coating: El proceso se divide en cuatro etapas: *i) depósito:* se coloca un exceso de sol sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; *ii) "spin-up":* al aplicar aceleración y velocidad angular al sustrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga; *iii) "spin-off":* el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que el film se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad; *iv) evaporación:* si bien la evaporación ocurre desde el comienzo mismo de todo el proceso, para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción de líquido y de adelgazamiento de la película sólo cuando el *spin-off* se hace muy lento. La Figura 5 representa los pasos descriptos previamente.

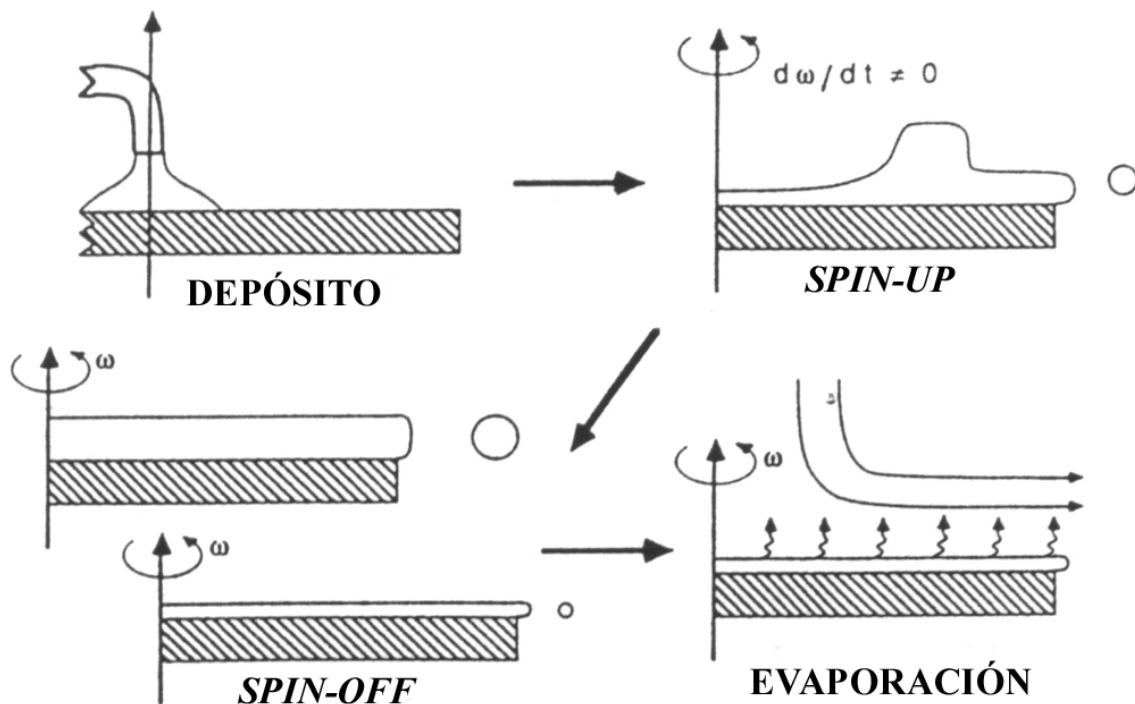


Figura 5. Etapas del proceso de spin-coating.

A diferencia del *dip-coating*, el *spin-coating* produce películas que tienden a uniformar su espesor durante el *spin-off*, mientras la viscosidad no dependa de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el sustrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrífuga, y el rozamiento viscoso. Durante el *spin-up*, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza de gravedad y el rápido adelgazamiento de la película aplasta a todas las fuerzas inerciales distintas a la centrífuga.

El espesor de una película inicialmente uniforme durante el *spin-off* se describe por la ecuación (14), donde h_0 es el espesor inicial, t es el tiempo y ω la velocidad angular; ρ y η se suponen constantes. Las películas que no son inicialmente uniformes, tienden a alcanzar este espesor uniforme a tiempos mayores.

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2} \quad (14)$$

Cuando la película se hizo muy delgada y viscosa, el espesor sigue disminuyendo, pero controlado ahora por la evaporación. La rotación del sustrato con velocidad constante hace que la evaporación del solvente, y por ende el espesor, sea muy uniforme.

Slip-casting: Este proceso es similar al *dip-coating*, pero se aplica a sustratos porosos. El líquido ingresa al soporte por capilaridad, y las partículas suspendidas van generando una capa de gel sobre las superficies con las que entra en contacto. La diferencia de presión por capilaridad, ΔP_c , entre los poros del soporte (de radio r , en el caso de capilares cilíndricos) y el líquido, es proporcional a $(2\gamma_{lv}\cos\beta)/r$, donde β es el ángulo de contacto entre el líquido y la interfaz sólida. La velocidad inicial de formación de las películas depende del tamaño de los poros del soporte. Por un lado, la fuerza impulsora aumenta al aumentar ΔP_g (poros pequeños). Sin embargo, al disminuir el tamaño de poro aumenta la resistencia al flujo y la caída de presión en el soporte (ΔP_s). Por lo tanto, existe una relación óptima para obtener la máxima fuerza impulsora, ΔP_g ($\Delta P_g = \Delta P_g - \Delta P_s$), para la formación de películas. Cuando el líquido fluye, las partículas se siguen depositando sobre la capa de gel, y tanto el espesor como la resistencia al flujo van aumentando con el tiempo. El espesor de la capa del gel (L_g) puede describirse con la ecuación (14), donde K es una constante que incorpora factores relacionados con la resistencia al flujo de la película de gel y de su tortuosidad, tamaño de partícula y de poro, y L_a es el espesor de la película adherida por *dip-coating* [27].

$$L_g = 2K\gamma_{lv}\cos\beta\Delta P_g\eta^{-1}t^{1/2} + L_a \quad (14)$$

Este proceso conduce a espesores mínimos de la película que dependen de los componentes de la misma, y que se sitúan en el orden de 0,5-1 μm . La ecuación (14) muestra que se puede reducir el espesor de la película aumentando la viscosidad de la solución.

Métodos en fase vapor. Entre los principales procesos de depósito en fase de vapor podemos citar: evaporación, depósito químico de vapor (en inglés, *chemical vapor deposition*, CVD) y bombardeo (*sputtering*) entre otros.

Los depósitos por evaporación se llevan a cabo en una cámara a 10^{-5} Torr de presión o menos, en la cual se sitúa una fuente de vapor- por ejemplo un cable resistivo en contacto térmico con el material a evaporarse - y un sustrato. Una corriente eléctrica circula por el cable resistivo que disipa calor por efecto Joule, por lo que la presión de vapor del material a evaporarse se incrementa y libera átomos, los cuales son lanzados hacia la cámara depositándose sobre el sustrato donde se está formando la película. Problemas de contaminación, adherencia y dificultades en la evaporación de materiales refractarios han llevado a utilizar por ejemplo, láseres pulsantes de entre 1 a 100 Joules, arcos eléctricos,

electrones, etc. En la evaporación con haz de electrones, éstos, luego de ser generados termoiónicamente, se aceleran eléctrica y magnéticamente hacia el crisol que contiene el material a evaporarse. La técnica falla en el control de la estequiometría. Mediante evaporación reactiva se puede, por ejemplo, obtener óxidos a partir de fuentes metálicas evaporadas en atmósfera de oxígeno. En este caso la presión del gas reactivo suele ser de al menos 10^{-3} Torr.

En depósitos químicos de vapor CVD, los constituyentes en fase vapor reaccionan para formar una película sólida en la superficie del sustrato, el cual se encuentra a temperatura elevada. El proceso se caracteriza por la difusión, adsorción y reacción químicas de los reactantes en la superficie, seguidos por la desorción y difusión de productos de la superficie. Esta técnica puede llevarse a cabo a presión atmosférica o en vacío, cuando por ejemplo los reactantes pueden reaccionar con el oxígeno del aire o cuando se va a utilizar un plasma para potenciarla (en inglés, *plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). Algunos ejemplos de aplicaciones fotocatalíticas con películas fabricadas utilizando pirólisis en rocío (en inglés, *spray pyrolysis*) se puede hallar en [28-31] por PECVD en [32-33] y una comparación entre *spray pyrolysis* con algunos métodos químicos en [34].

En depósitos por *sputtering*, una cámara sometida a presiones menores a 10^{-5} Torr contiene dos electrodos, el cátodo o blanco, con el material a depositarse y mantenido durante el depósito a un potencial negativo de algunos kV, mientras que de cara a él se encuentra el ánodo o sustrato. El sustrato puede ser conectado eléctricamente a “tierra”, dejado flotante o a un potencial determinado y calentado o enfriado según sea el caso. En estas circunstancias, se introduce un gas noble a la cámara, usualmente argón a unos mTorr de presión. Por efectos del alto potencial aplicado, la pequeña cantidad de portadores de carga que fluyen en el sistema se incrementan con los electrones emitidos por el blanco y por ionización del argón. Los iones de argón acelerados eléctricamente llegarán al blanco con energías entre 10 y 30 eV, arrancando átomos y electrones, los átomos del blanco al llegar al sustrato formarán la película, mientras que los electrones ionizarán el argón hasta el punto que se obtenga una descarga plasmática autosostenida. Para mantener el plasma suficientemente intenso, usualmente se confinan magnéticamente los electrones en regiones cercanas al blanco (*magnetron sputtering*). Cuando se utilizan gases reactivos, como por ejemplo oxígeno, para oxidar los átomos de un blanco metálico que se dirigen hacia el sustrato, el proceso se denomina *sputtering reactivo*. En caso en que se utilicen materiales dieléctricos como blanco, el potencial alterno usado debe caer en el rango de la radiofrecuencia. Las referencias [35-36] proveen mayores detalles, y las referencias [37-40] informan sobre las aplicaciones fotocatalíticas de películas fabricadas por *sputtering*.

Recientemente se obtuvieron películas de óxido de titanio con una gran superficie interna y fotoactividad utilizando *magnetron sputtering reactivo* DC con blancos de titanio en atmósfera de oxígeno y argón. La razón O_2/Ar del flujo de gases se mantuvo constante durante el depósito; se usaron presiones de ~ 12 mTorr, que generan plasmas deficientes en oxígeno. Las películas se prepararon sobre sustratos mantenidos a una temperatura específica, entre 50° y $250^\circ C$. A bajas temperaturas se obtuvieron películas amorfas, con una microestructura uniforme y compacta [41-42]. Las obtenidas a alta temperatura resultaron cristalinas, pasando de anatasa a rutilo cuando disminuyó la relación O_2/Ar , y con una gran superficie interna. Se obtienen depósitos de gran superficie interna, asociada a una morfología arborescente o con forma de pluma (*penniform structure*) [43]. La morfología indica que el depósito está limitado por difusión. Según el modelo de las cuatro zonas de Thornton [44], el sistema se encuentra en la zona 1; en ella, la baja movilidad de los átomos que llegan al sustrato hace que puntos elevados de la superficie reciban más material que los valles, produciendo fronteras abiertas (efecto de sombra). En el presente caso, como el depósito toma

lugar bajo un ángulo de 50° entre la dirección principal del flujo de depósito y la normal al sustrato, el cual fue rotado durante el depósito, se obtiene uniformidad en las películas y bajo condiciones apropiadas se alcanzan altas superficies internas, caracterizadas por la forma arborescente característica.

2.3. Películas: sustratos

Hasta el momento se utilizaron una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el SiO_2 , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo [21]. La selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Debe destacarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con TiO_2 tanto como soporte como para armar ventanas. Otro materiales que se usaron como soportes incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) [45-47], cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiables” [48-49]), zeolitas [50] y plásticos [51]. A continuación discutiremos algunos de los sustratos más comunes y sus aplicaciones.

Vidrio, sílice fundida y cuarzo. El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [52]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500°C ; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100°C .

Los primeros reactores prototípicos se construyeron simplemente recubriendo la pared interna de tubos de vidrio con TiO_2 por cualquiera de los métodos descritos más arriba. Estos reactores se usaron para estudiar fotocatalisis en fase gaseosa y en solución acuosa (ver por ejemplo los trabajos pioneros de Matthews [53] y de Anderson [54]).

Con vistas a aplicaciones prácticas se utilizan otros tipos de soporte de vidrio, según el sistema a tratar. En el caso del tratamiento de gases, es muy importante contar con gran área superficial y evitar las caídas de carga dentro del reactor. Esto se consigue, por ejemplo, utilizando anillos de vidrio[55] o fibra de vidrio [56] recubiertas con TiO_2 . En ambos casos, la luz puede propagarse a través del sustrato, mejorando su aprovechamiento. Estos materiales se usan con éxito en dispositivos comerciales para la purificación de aire [57]. También se utilizaron este tipo de soportes para el tratamiento de aguas, aunque no se conocen hasta el momento aplicaciones comerciales. En estos casos es muy importante el efecto abrasivo del agua, que remueve el recubrimiento de TiO_2 con el tiempo de uso. También suele observarse un efecto de envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación (ver [Capítulo 8](#)); indudablemente este efecto también se presenta cuando se utiliza TiO_2 particulado, pero en estos casos es más notable, tal vez debido a la menor área expuesta del catalizador.

Las fibras ópticas resultan un soporte muy interesante para el TiO_2 . Este caso es diferente a los anteriores porque la luz se propaga por el interior de la fibra. La refracción radial de la luz en la interfaz fibra/ TiO_2 genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra. Estos sistemas permitirían realizar tratamiento de aguas en sitios de difícil iluminación, convirtiéndose en un reactor *in situ*. Un punto crucial es la optimización del espesor y la microestructura de la película, de forma tal que la luz sea absorbida parcialmente por el TiO_2 , pero no tanto como para que se absorba completamente en una

distancia corta, y los portadores de carga puedan llegar a la interfaz TiO_2 /fluido. Miller y colaboradores realizaron un interesante estudio sobre la propagación de la luz en cuarzo recubierto con TiO_2 [58]. Hoffmann y colaboradores [59-60] y Anderson y colaboradores [61-62] estudiaron la aplicación de este sistema en la purificación de agua. Uno de los problemas más graves es la adhesión del TiO_2 a las fibras ópticas; este problema fue resuelto parcialmente en el grupo de Anderson, utilizando un sistema de dos capas de TiO_2 aplicadas por sol-gel. La primera, se adhiere fuertemente a la fibra por tratamiento térmico a 800 °C y la segunda se adhiere sobre la primera por calentamiento a solo 300 °C. De esta forma se consigue buena adhesión sin perder área superficial ni actividad del catalizador (predomina la fase anatasa).

Heller y colaboradores utilizaron esferas huecas de vidrio recubiertas de TiO_2 para la eliminación fotocatalítica solar de manchas de petróleo. De esta forma se mantiene el catalizador a flote, evitando que el petróleo absorba toda la radiación UV necesaria para activar su destrucción [63-64].

La excelente reseña de Pozzo y colaboradores provee más referencias sobre otros sustratos que se probaron para el tratamiento de aguas, como la arena y el gel de sílice [21].

El vidrio conductor, consistente en una película de SnO_2 dopada con indio (III) o con fluoruro, se utiliza mucho como sustrato en aplicaciones fotoelectroquímicas. Se prepararon películas de TiO_2 utilizando todos los procedimientos descritos en 2.2. Una revisión completa escapa a este capítulo, pero se puede encontrar información en las referencias: [15-16, 65-67]. La temperatura máxima de calentamiento, para evitar la degradación del recubrimiento conductor, es próxima a los 600 °C.

Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio). Los metales comunes tales como el aluminio, el acero y el latón, son soportes atractivos para el TiO_2 debido a su bajo costo, y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas. Entre los metales más estudiados se encuentran el acero, el titanio y el aluminio.

El TiO_2 depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica, aunque menor que la de depósitos sobre vidrio o vidrio conductor [45-46, 68]. Ha [45], propone que la formación de una película de óxido de hierro por tratamiento térmico en atmósfera de aire, mejora la adhesión del TiO_2 al sustrato. Los sustratos metálicos permiten en principio la construcción de fotoelectrodos para reactores fotoelectrocatalíticos (ver [Capítulo 8](#)); sin embargo, la oxidación del sustrato puede constituirse en un problema serio. En el caso del acero, no pudo evitarse hasta el momento la oxidación del metal durante los procesos fotoelectrocatalíticos; el problema se origina en el carácter microporoso de las películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar.

Existen pocos estudios sobre la utilización de aluminio como sustrato. En aplicaciones fotocatalíticas en fase acuosa, Candal y colaboradores [46] informaron que en el caso de películas preparadas por sol-gel la actividad fotocatalítica del material es buena, aunque la estabilidad es muy pobre (en medios con fuerza iónica 0,1 M). La película se desprende después de tratamientos prolongados, como consecuencia de la corrosión del sustrato. La aplicación de potenciales positivos acelera notablemente el deterioro del material.

El titanio resulta un buen soporte para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, por tratarse de un metal válvula, resistente a la corrosión electroquímica. Por técnica sol-gel se prepararon fotoelectrodos de Ti/TiO_2 con buena estabilidad y actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica, utilizando temperaturas de tratamiento térmico de 300 °C [47]. Las películas de TiO_2 preparadas por oxidación térmica del sustrato a 300 °C no presentan

actividad fotocatalítica ni fotoelectrocatalítica; sólo un tratamiento a 500 °C durante 5 horas produce una masa de TiO₂ adecuada para lograr actividad fotoelectrocatalítica.

Interacción sustrato TiO₂. La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO₂. Estos cambios afectan la actividad catalítica del TiO₂. La temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO₂ está soportado sobre vidrio, vidrio conductor [69] o acero [45]. La interacción entre el sustrato y la película proviene de, al menos, dos fenómenos identificados. Por un lado, la formación de uniones químicas entre el sustrato y el TiO₂ modifican las propiedades electrónicas de la región interna de la película de TiO₂. Lassaletta y colaboradores [70] postulan que la formación de uniones Si-O-Ti en TiO₂ soportado sobre cuarzo, hace disminuir la carga positiva sobre el Ti(IV) como consecuencia del mayor grado de covalencia de la unión, y adquiere un entorno tetraédrico; estos efectos producen una disminución en la movilidad de los electrones y un aumento en la energía de banda prohibida. Por otro lado, la migración de iones desde el sustrato hacia la película, durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del TiO₂. Cuando se usan sustratos de vidrio blando el Na⁺ migra hacia la película [71]. Lo mismo ocurre con el hierro y el cromo cuando se usa acero como sustrato [72]. Las especies extrañas presentes en la película pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO₂.

3. TiO₂ MODIFICADO

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatálisis con TiO₂, se han seguido diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación de los pares hueco-electrón. Entre las estrategias más importantes, se destacan: (i) la optimización de la velocidad de la reacción redox para tener en cuenta que la captura de los electrones por los oxidantes suele ser intrínsecamente más lenta que la captura de los huecos por los reductores (ver [Capítulos 5 y 8](#), Blanco y colaboradores, [72] y referencias ahí citadas), por ejemplo por agregado de captadores de electrones; (ii) modificación de la estructura y composición del catalizador.

Entre los enfoques seguidos se incluyen la modificación de la superficie específica del TiO₂, el dopado con iones metálicos y la adición de compuestos capaces de transferir carga al semiconductor.

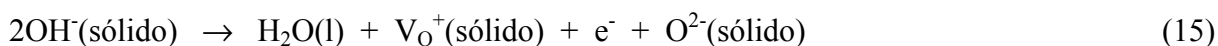
Investigadores chinos y japoneses informaron la obtención de mejoras en las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de TiO₂. Se atribuyen las mejoras a la adición durante la preparación por sol-gel de agentes como polietilenglicol, que permiten la obtención de estructuras con número y tamaño de poro variable [73].

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores [74], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO₂ con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO₂. El dopado con Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺ y Rh³⁺ a niveles entre 0,1 y 0,5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co³⁺ y Al³⁺ provocó una disminución en la fotorreactividad. Se pudo correlacionar los efectos observados con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotorreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

El TiO_2 puro y estequiométrico es dieléctrico. Su estequiometría puede cambiarse mediante la creación de vacancias de oxígeno, dopado con cationes aliovalentes, o por reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} [75-76]. Por dopado con tántalo y rutenio [77], se pudo obtener películas delgadas de hasta $72 \Omega \text{ cm}$ de resistividad, lo que se asocia a la formación de Ti^{3+} . También se ha informado que las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 mejoran por dopado con tántalo y rutenio.

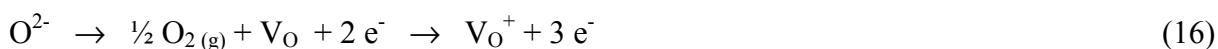
Se ha informado el uso de Pt-TiO_2 en fotocatalisis [78], e incluso el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 , por dopado con platino [79]; sin embargo, los mecanismos que rigen dicho comportamiento aún no se han dilucidado completamente. Básicamente, la presencia de islas de platino en contacto con las partículas de TiO_2 tiene varios efectos. Por un lado, en casos favorables, disminuye el ancho de la banda prohibida, lo que permite un mejor aprovechamiento de la luz visible. Además, la junta metal/semiconductor permite la transferencia de los portadores mayoritarios (electrones) del TiO_2 al Pt; esta transferencia equilibra los niveles de Fermi, incrementa la acidez de la superficie del TiO_2 (el pH_0 baja, ver referencia [80]) y estabiliza la formación de vacancias durante el tratamiento térmico (deshidroxilación) de materiales sintetizados por sol-gel [81a]. La disminución de E_g y la estabilización de vacancias están vinculadas. Finalmente, el platino puede modificar la proporción de las fases (anatasa, rutilo, brookita) obtenidas después del tratamiento térmico, favoreciendo la formación de rutilo. Posiblemente, al aumentar la deshidroxilación se produce la transformación de anatasa en rutilo; también es posible que centros de PtO_2 con estructura de rutilo, favorezcan la nucleación y crecimiento del rutilo [81b].

Los materiales sintetizados en medio ácido están más fuertemente hidroxilados, y por lo tanto los efectos del Pt son más notables. Según Sánchez y López [82], en medio ácido la reacción de hidrólisis es mucho mayor que la de policondensación y los geles resultantes son hidroxilados. El proceso de deshidroxilación se inicia aproximadamente a 200°C ; la deshidratación genera vacancias aniónicas mono-ionizadas V_O^+ . Cuando la hidroxilación es máxima (menor valor de E_g), las vacancias aniónicas se forman según la ecuación (15).



Los cristallitos de platino captan los electrones para alinear los niveles de Fermi del metal y del semiconductor. En la red del dióxido de titanio, el efecto neto es entonces una disminución de aniones por deshidroxilación y de electrones por transferencia al platino. Las muestras obtenidas por impregnación con platino se comportan de la misma forma. Los valores de E_g dependen del tratamiento térmico y varían con el contenido de Pt de una forma aún no bien documentada.

Las muestras preparadas en medio alcalino son menos hidroxiladas, y los efectos del platino son menores. En medio básico, E_g disminuye con el aumento en la temperatura de sinterizado, lo que demuestra la existencia de defectos. Los geles son menos hidroxilados, y la reacción (15) contribuye poco a la formación de vacancias. En cambio, predomina la formación de vacancias por desorción de oxígeno a temperaturas mayores que 600°C , ecuación (16).



En estas muestras poco hidroxiladas, la transferencia de electrones al platino es menos marcada.

Para aprovechar mejor la energía solar, se han empleado como sensibilizadores nanopartículas de semiconductores de menor energía de banda prohibida. Si se usan

nanopartículas de CdS cubiertas por TiO₂, cabe esperar la inyección de electrones desde la banda de conducción de CdS hacia TiO₂, y una disminución de la recombinación de los portadores de carga generados durante la fotoexcitación del CdS. Kang y colaboradores [83] informan una mejora en la fotodescomposición de 4-clorofenol en solución acuosa, al emplear CdS como sensibilizador. Sin embargo, al final de la corrida se detectan en el agua niveles de Cd de las ppb. La presencia de este metal tóxico en el agua representa una desventaja muy seria (ver [Capítulo 4](#)).

El uso de colorantes, como Rosa bengala, clorofila, ftalocianinas o porfirinas, permite el aprovechamiento de la inyección de carga desde los estados excitados del colorante, adsorbido al TiO₂, hacia la banda de conducción del semiconductor. Hodak y colaboradores [84], y Héquet y colaboradores [85], han demostrado que el radical catión generado por la inyección de electrones desde ftalocianinas al semiconductor, es el oxidante en sistemas iluminados solamente con luz visible.

La fotosensibilización es un método conveniente para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores de gran ancho de banda prohibida hacia la región del visible. Típicamente, el colorante es adsorbido en la superficie de las partículas de semiconductor y al absorber luz visible alcanza estado(s) excitado(s) que son reductores muy enérgicos, capaces de inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor [86].

La absorción de luz puede generar estados excitados singuletes (espín 0) o triplete (espín 1). Si bien ambos estados pueden inyectar carga al semiconductor, numerosos estudios indican que el estado singulete del colorante adsorbido es la especie principalmente responsable de la inyección de carga, con valores de $k > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Si bien el tiempo de vida media del estado triplete es mayor, se conoce poco acerca de la inyección de carga de este estado excitado [87]. En principio, el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso de sensibilización. El estado excitado singulete es el participante principal cuando el colorante interactúa fuertemente con la superficie del semiconductor. Cuando la interacción es débil, se espera que únicamente el estado excitado triplete pueda participar en la inyección de carga, que está controlada difusionalmente [87].

Wang y colaboradores [88] estudiaron la sensibilización de TiO₂ con escuarina, y mencionan como antecedentes el uso de oxazinas, eritrocina-B, eosina, clorofilina, ftalocianinas, complejos de Ru(bpy)₃²⁺ y sus derivados. Siguiendo un modelo propuesto previamente por Patrick y Kamat [87], atribuyen la sofocación (en inglés, *quenching*) de la fluorescencia para un sistema colorante-TiO₂ a la fuerte adsorción del colorante sobre las partículas coloidales del semiconductor, e inyección de electrones desde el estado singulete a la banda de conducción. Chen y colaboradores [89] usan el potencial de oxidación del colorante y la energía del máximo de absorción para calcular la energía de los niveles ocupado de mayor energía y desocupado de menor energía (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, homo, y *lowest unoccupied molecular orbital*, lumo), a fin de establecer la factibilidad de la transferencia de carga desde el estado singulete hacia la banda de conducción del TiO₂.

Entre los sensibilizadores más eficientes se encuentran los derivados funcionalizados de los complejos de rutenio(II) con bipyridina [90]. La funcionalización del ligando con grupos carboxilato da lugar a fuertes interacciones químicas entre la superficie del catalizador y el sensibilizador, por complejación superficial del Ti(IV).

La literatura sobre fotosensibilización con colorantes está esencialmente dirigida al mejoramiento de celdas fotogalvánicas, y su aplicación a los procesos fotocatalíticos, es sólo incipiente. En este campo, el obstáculo mayor por vencer es sin duda la obtención de

colorantes lo suficientemente estables (insolubles) como para poder procesar volúmenes importantes de aguas contaminadas.

AGRADECIMIENTOS

RJC agradece la financiación de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT TX-002) y de la Agencia de promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT 4438). MAB agradece subsidios de CNEA (P5), CONICET, y ANPCyT. MAB es miembro de CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter y K.H. Büchel; "Industrial Inorganic Chemistry", VCH Publisher, N.Y., 1989.
- [2]. W. Zhu, S.E. Pratsini, "Nanotechnology (Molecularly Designed Materials)", capítulo. 4, **622**, 64-78. G. Moog-Chow y K.E. Gonsalves, Editores; ACS Symposium Series, 1996.
- [3]. G.D. Ulrich, *Combustion Science Tech.*, **4**, 45-57 (1971).
- [4]. G.W. Scherer "Better Ceramics Through Chemistry", 205-211. C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich editores, North-Holland, New York, 1984.
- [5]. D.W. Schaefer, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **13**, 22-27, (1998).
- [6]. C.J. Brinker y G.W. Scherer, "Sol Gel Science", capítulo 4, 284-291. Academic Press, Boston, New York, 1990.
- [7]. M. Visca y E. Matijevic, *J. Coll. Interf. Sci.*, **68**, 308-319, (1979).
- [8]. P.C. Hiemenz, "Principles of Colloids and Surface Chemistry", capítulo 10, 396-453.
- [9]. Q. Xu y M.A. Anderson, *J. Mater. Res.*, **6**, 1073-1081, (1991).
- [10]. B.L. Bischoff y M.A. Anderson, *Chem. Mater.*, **7**, 1772-1778 (1995).
- [11]. L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez Becerril, J. Peral, X. Domenèch y R. Rodríguez Clemente, *Mat. Res. Bull.*, **35**, 193-200 (2000).
- [12]. M.E. Calvo y R.J. Candal, *XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, San Martín de los Andes, Argentina, 23-27 abril 2001.
- [13]. A. Chemseddine y T. Moritz, *Eur. J. Chem.*, 235-245 (1999).
- [14]. C. Chi-Wang y J.Y. Ying, *Chem. Mater.*, **11**, 3113-3120 (1999).
- [15]. C. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzman, V. Shklover y M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157-3171 (1997).
- [16]. S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, *Chem Mater.*, **10**, 2419-2425 (1998).
- [17]. J. Blanco, P. Avila, M. Yates y A. Bahamonde, "Preparation of Catalysts VI", 755-764. G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs y P. Grange Editores, Elsevier Sci., 1995.
- [18]. J. Blanco, P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, B. Sánchez y M. Romero, *Catalysis Today*, **29**, 437-442 (1996).
- [19]. P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *Appl. Catal. B: Environmental*, **17**, 75-88 (1998).
- [20]. B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila y A. Bahamonde, *Catal. Today*, **54**, 369-377 (1999).
- [21]. R.L. Pozzo, M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catal. Today*, **39**, 219-231 (1997).
- [22]. A. Haastriek, *Environ. Sci. Tech*, **30**, 817 (1996).
- [23]. B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087 (1986).
- [24]. Q. Xu y M.A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1939-1945 (1994).
- [25]. C.J. Brinker, G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Capítulo 13, 787-837. Academic Press INC, 1990.
- [26]. M.A. Anderson y R.J. Candal, resultados no publicados.
- [27]. A.F.M. Leenars y A.J. Burggraaf, *J. Coll. Interf. Sci.*, **105**, 27-40 (1985).
- [28]. A. Akihico y G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L191 (1996).
- [29]. J.A. Birne y B.R. Eggins, *J. Electroanal Chem.*, **457**, 61 (1998).
- [30]. K.Y. Kim y S.B. Park, *Hwahak Konghak*, **36**, 116 (1998).
- [31]. Wold, Y.M. Gao, D. Miller, R. Kershaw y K. Dwight, *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.*, 505 (1996).
- [32]. Y.A. Kao, X.T. Zhang, L.Q. Chong, D.Y. Wang, T.F. Xie, Y. Huang, Z.F. Cui, W.G. Shi, X.J. Liu, Z.Y. Wu, Y.B. Bai, T.J. Li y Y. Wu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **497**, 79 (1998).

- [33]. M. Takashi, T. Matsuyama y H. Yamamoto, *World Congr. Part Technol 3 UK, Institution of Chemical Engineers*, 1684 (1998).
- [34]. R.I Bickley, L.T. Hogg, T. Gonzalez-Carreño y L. Palmisano, *Stud. Surf. Sci. Catal. Preparation of Catalysts VI*, 589-596 (1991).
- [35]. K. Wasa y S. Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", 1-293, Noyes, Park Ridge, USA, 1992.
- [36]. R. Parsons, "Thin Film Processes II", 177-208. J.L. Vossenr y W. Kern Editores, Academic, Boston, USA, 1991.
- [37]. J. Sheng, J. Karasawa y T. Fukami *J. Mater Sci. Lett.*, **16**, 1709 (1997).
- [38]. J.H. Choi, D.H. Shim, K.P. Jang, K.C. Mangung, J.K. Kim, W.J. Lee y T.K. Hakhoechi, **36**, 1477 (1998).
- [39]. D. Dimitriu, A.R. Bally, C. Ballif, V.I. Parvulescu, P.E. Schmid, R. Sanjines y F. Levy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, Preparation of Catalysts VII, 485 (1998).
- [40]. J. Rodríguez, M. Gómez, S.E. Lindquist y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **360**, 250 (2000).
- [41]. J. Rodríguez, M. Gómez, J. Edher, G.A. Niklasson y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **365**, 120 (2000).
- [42]. M.M. Gomez, J. Lu, J.L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt y C.G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8712 (2000).
- [43]. J. Rodríguez, M. Gómez, J. Lu, E. Olsson y C.G. Granqvist, *Advanced Materials*, **12**, 341 (2000).
- [44]. J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 239 (1977).
- [45]. H.Y. Ha y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, **122**, 217-221 (1996).
- [46]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Adv. Oxd. Tech.*, **3**, 270-276 (1998).
- [47]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, **125**, 906-912 (1999).
- [48]. T. Watanabe, A. Nakajima, K. Hashimoto, Y. Shigesato, T. Harada y N. Ohnishi, *5th, International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*, 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [49]. A. Nakajima, A. Fujishima y T. Watanabe, *5th, International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*, 16-17. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [50]. Y. Xu y H. Langford, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11501 (1995).
- [51]. K. Tenakone, C.T.K. Tilakaratne y I.R.M. Kottegoda, *J. Photochem. Photobiol. A*, **87**, 177 (1995).
- [52]. W.A. Zeltner, C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Chemtech*, 21(1993).
- [53]. R. Matthews, *J. Phys Chem.*, 3328 (1987).
- [54]. J. Sabate, M.A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards y C.G. Hill Jr., *J. Catal.*, **127**, 167 (1991).
- [55]. A. Sirisuk., C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Catal. Today*, **54**, 159-164 (1999).
- [56]. Equipamiento presentado por Zentox Corporation, N. Y., *5th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*.
- [57]. M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **34(24)**, 5206-5210 (2000).
- [58]. L.W. Miller, M.I. Tejedor-Tejedor y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **33(12)**, 2070-2075 (1999).
- [59]. M.J. Peill y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 2974 (1995).
- [60]. N.J. Peill, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Tech.*, **30**, 2806 (1995).
- [61]. D.C. Gapen Jr., *MS Thesis*, University of Wisconsin, Madison.
- [62]. L.W. Miller M.I. Tejedor-Tejedor, B.P. Nelson y M.A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **103(40)**, 8490-8492 (1999).
- [63]. I. Rosemberg, J.R. Brock y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3423 (1992).
- [64]. J. Schwitzgebel, J.C. Ekerdt, H. Gerischer y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5633 (1995).
- [65]. K. Vinodgopal, S. Hotchandani y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9040-9044 (1993).
- [66]. D.H. Kim y M.A. Anderson, *Envir. Sci. Technol.*, **28(3)**, 479-483 (1994).
- [67]. K. Vinodgopal y P.V. Kamat, *Chemtech*, **26**, 18-22 (1996).
- [68]. A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.M. Herrmann, H. Tahiri e Y. Ait-Ichou, *App. Catl. B: Environmental*, **7**, 49 (1995).
- [69]. D.H. Kim, M.A. Anderson y W.A. Zeltner, *J. Environ. Engr.*, 590-594 (1995).
- [70]. G. Lassaletta, A. Fernandez, J.P. Espinosa y A.R. Gonzalez-Elipse, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1484 (1995).
- [71]. Y. Paz y A. Heller, *J. Mater Res.*, **12**, 2759-2766 (1997).
- [72]. J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, P. Fernández Ibáñez, J. Cáceres Vázquez, A. Campos Rodríguez, A. Carrión Muñoz., *Informes Técnicos CIEMAT*, 923, febrero 2000.
- [73]. J. Yu, Xiujuan Zhao y Quingnan Zhao, *Thin Solid Films*, **379**, 7-17 (2000).
- [74]. W. Choi, A. Termin y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669-13679 (1994).
- [75]. A. Bokhimi, O. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez y R. Gómez, *J. Mater. Res.*, **10(11)**, 2788-2796 (1995).
- [76]. T. López, R. Gómez, G. Pecci, P. Reyes, X. Bokhimi y O. Novaro, *Materials Letters*, **40**, 59-65 (1999).
- [77]. H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka y T. Yoko, *Thin Solid Films*, **315**, 266-272 (1998).

- [78]. M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová y L. Lapčík, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **61**, 399-406 (1991).
- [79]. I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F. Fu-Ren, Fan y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3207-3210 (1980).
- [80]. N.J. Renault, P. Pichat, A. Foissy y R. Mercier, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2733 (1986).
- [81]. a) T. López, E. Sánchez, R. Gómez, L. Ioffe e Y. Borodko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61(2)**, 289-295 (1997).
b) E. Sánchez, T. López, R. Gómez, B.A. Morales y O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **122**, 309-314 (1996).
- [82]. E. Sánchez y T. López, *Materials Letters*, **25**, 271-275 (1995).
- [83]. M.G. Kang, Hyea-Eun Han y K. Kim, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **125**, 119-125 (1999).
- [84]. J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92(24)**, 5081-5088 (1996).
- [85]. V. Héquet, P. Le Cloirec, C. González y B. Meunier, *Chemosphere*, **41**, 379-386 (2000).
- [86]. K. Vinodgopal, X. Hua, R.L. Dahlgren, A.G. Lappin, L.K. Patterson y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10883-10889 (1995).
- [87]. B. Patrick y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1423-1248 (1992).
- [88]. Ch. Wang, Ch. Liu, W. Wang y T. Shen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **109**, 159-164 (1997).
- [89]. C. Chen, X. Qi y B. Zhou, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **109**, 155-158 (1997).
- [90]. P. Falaras, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **53**, 163-175 (1998).