

El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones

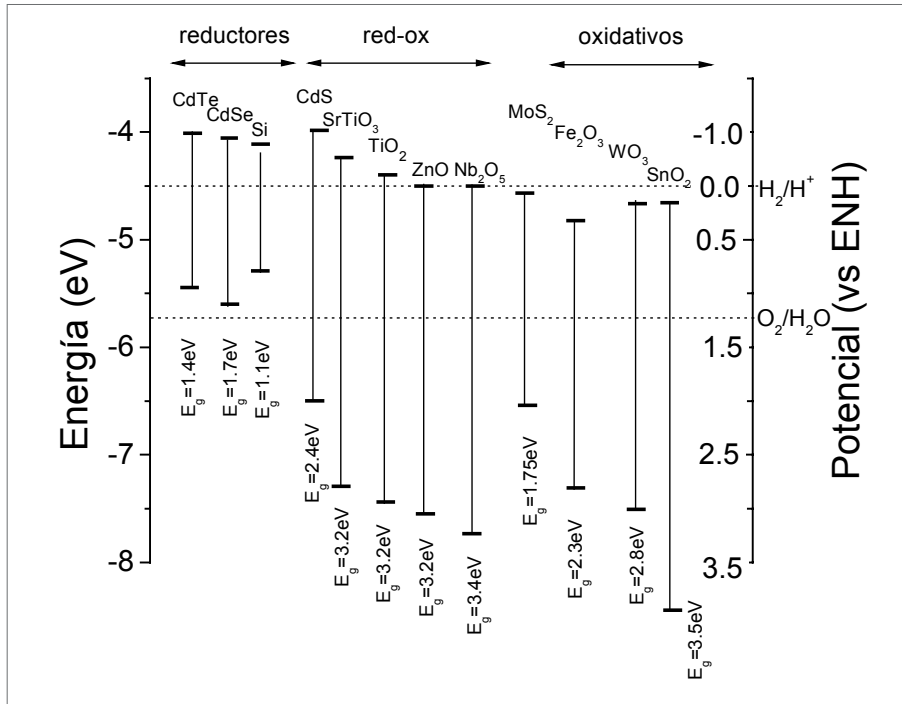
Juan Rodríguez^{1,2}, *Roberto J. Candal*^{3,4,5},
José Solís^{1,2}, *Walter Estrada*^{1,2}, y *Miguel A. Blesa*^{5,6,7}

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú; ² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú, correo electrónico: jrodriguez@IPEN.GOB.PE; ³ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina; ⁴ Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín; ⁵ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); ⁶ Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina; ⁷ Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín.

1. Introducción

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia (B.V.) y de conducción (B.C.) respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina «Band gap», banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor. La figura 1 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, que puede ser expresados en eV (escala izquierda de la figura 1) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la figura 1). Se muestran los potenciales redox de las cuplas ($H^+/\frac{1}{2}H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH). Nótese que dichas líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

Figura 1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [1, 2].



De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H₂, sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.

Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

Luego de la separación electrón hueco, la transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico por el hueco, puede producirse por cualquiera de los siguientes caminos: *i*) transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador, *ii*) a través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, como el •OH o superóxido (O₂⁻) formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbidos sobre el catalizador, *iii*) ambos caminos en simultáneo. El electrón fotogenerado debe ser secuestrado por algún oxidante presente en el medio de reacción, típicamente oxígeno, agua oxigenada o persulfato de amonio entre otros. Aquellos semiconductores de la tabla 1 que tengan un potencial de oxidación mayor a 2 V respecto del ENH son potenciales oxidantes de contaminantes orgánicos tales como fenoles, aminas aromáticas, etc. [3] (ver Capítulo 10).

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4,1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área activa.

2. Síntesis de nanopartículas de TiO₂

El óxido de titanio nanométrico con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en fotocatalisis. También es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados. Se puede obtener por diferentes métodos, entre los que se pueden nombrar:

2.1. Métodos industriales

Se han implementado industrialmente dos métodos para la obtención del TiO₂, no necesariamente nanométrico. Éstos son el proceso sulfato y el proceso cloro [4]. Se estima que industrialmente el 47% de los polvos de TiO₂ son fabricados siguiendo el proceso sulfato y 53% el proceso cloro.

Método Sulfato

Fue el primer proceso comercial para la manufactura del TiO₂. El material que se usó de punto de partida fue tradicionalmente la ilmenita, sin embargo recientemente se han utilizado otros minerales con mayores concentraciones de TiO₂.

El mineral es inicialmente secado, separado y clasificado de modo que se asegure la sulfatación en un baño con ácido sulfúrico concentrado o en una reacción continua de digestión exotérmica. Se debe tratar de maximizar la conversión del TiO₂ a sulfato de titanilo soluble en agua usando una cantidad mínima de ácido. Luego de precipitar el FeSO₄·7H₂O y filtrar con el objetivo de retirar las últimas impurezas, el sulfato de titanilo es evaporado e hidrolizado para producir los clusters de óxido de titanio, el cual mediante un proceso de precipitación adecuado toma un tamaño de partícula deseado. Estas partículas después de una adecuada calcinación toman la forma cristalina requerida.

Método Cloro

El método más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de TiO₂ es conocido también como oxidación en llama [5]. En este caso se parte de un mineral o un desarrollo sintético con una alta concentración de TiO₂. Se procede a mezclar con carbón y reaccionar en una fuente fluidizada con cloro a aproximadamente 900°C hasta obtener TiCl₄. Se procede entonces a un proceso de enfriamiento para retirar algunas impurezas. El resto del vapor es condensado hasta líquido seguido por una destilación fraccionada para producir TiCl₄ puro. Mucho del éxito de este método está referido a las características de este intermediario, el cual puede ser purificado, analizado, almacenado y reprocesado tanto como sea necesario. Posteriormente se pasa a una segunda etapa, en la cual se realiza la combustión en una llama oxigenada de TiCl₄.



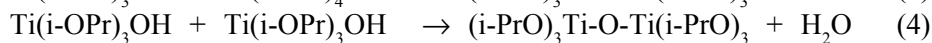
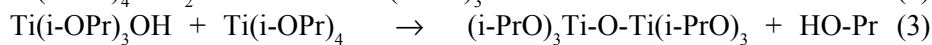
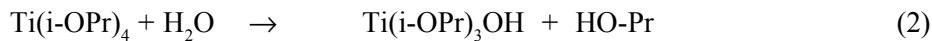
Las gotas del óxido líquido nuclean rápidamente en el vapor y luego coalescen [6]. La morfología depende del tiempo de residencia en la llama; tiempos largos

conducen a partículas de mayor diámetro, presumiblemente formadas por agregación de las partículas [7]. 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 meta-estables; en el caso del TiO₂, el producto mayoritario es anatasa.

2.2. Métodos de laboratorio

Estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales con características definidas a partir de soluciones acuosas o alcohólicas que contienen precursores de TiO₂. Los precursores usuales son tetracloruro [8] o alcóxidos de titanio [8, 9, 10, 11]. Mediante la hidrólisis controlada del precursor o empleando una relación [precursor]/[H₂O] elevada, se obtienen soles de TiO₂ de distintas características. En el primer caso suelen obtenerse soles poliméricos, en los cuales el TiO₂ aparece con estructuras de baja dimensionalidad (por ejemplo fibras). En el segundo caso se obtienen soles particulados que, dependiendo del pH de la solución, resultan cristalinos o amorfos.

Las reacciones involucradas en la hidrólisis de alcóxidos [12] se muestran a continuación, usando el *iso*-propóxido (*i*-Opr) como ejemplo:



Las reacciones (3) y (4) son de condensación y, dependiendo de la cantidad de agua, pueden continuarse dando polímeros (defecto estequiométrico de agua) o partículas (en exceso de agua).

En el curso de la formación de soles particulados, las partículas primarias se agregan y forman partículas mayores para disminuir la energía de Gibbs. Este proceso es dinámico ya que a medida que la nucleación y el crecimiento de las partículas se desarrolla, la solución cambia su composición y su energía libre de Gibbs [13].

El pH del medio juega un rol muy importante determinando las velocidades de hidrólisis y condensación. El pH también influye sobre la estructura cristalina del TiO₂, por lo general el medio muy ácido ayuda a la formación de partículas con contenido de rutilo, mientras que los medios básicos orientan hacia la formación de anatasa.

La hidrólisis del TiCl₄ es muy violenta y suele controlarse empleando agentes complejantes como acetilacetato.

Las partículas sólidas dispersas en un medio líquido que contiene un electrolito sufren la adsorción de H⁺ y OH⁻ en su superficie, en cantidades que dependen del pH del medio. Cada semiconductor está caracterizado por un pH particular al cual las partículas no están cargadas (punto de carga cero)⁽¹⁾. Por esa razón la agregación puede evitarse manteniendo condiciones ácidas o básicas que garanticen altas cargas superficiales en las partículas, llegando incluso a la peptización o desagregación de los agregados formados inicialmente [14, 15].

¹ Estas ideas, muy simplificadas, son válidas si la solución no contiene iones distinto de H⁺ y OH⁻, capaces de adsorberse específicamente. Para más detalles, ver ref. [50].

Luego de la eliminación del exceso de reactivos y los subproductos de reacción, los soles descritos más arriba producen agregados muy poco cristalinos de alta área superficial. Por evaporación o desestabilización, los soles 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) [16, 17].

Las condiciones hidrotermales, que corresponden a temperaturas y presiones superiores a 100°C y 0,1 MPa respectivamente (en autoclaves a presión), se han usado con éxito para llevar a cabo la peptización, resultando nanopartículas cristalinas desagregadas y con bajo contenido de impurezas [18, 19, 20]. Estas condiciones favorecen la formación de estructuras metastables, más complejas, de baja simetría y que requieren menores cambios de entropía y entalpía que en condiciones normales [21]. Aunque hasta la fecha no hay un estudio sistemático que aclare el rol que juegan tales condiciones en la naturaleza de los productos de la reacción, parece ser que la naturaleza del solvente es fundamental, ya que la temperatura y la presión influyen fuertemente sobre propiedades tales como la constante dieléctrica, la viscosidad, entre otras [22].

El ultrasonido ha sido aplicado con éxito durante la hidrólisis del isopropóxido de titanio en agua o en una razón 1:1 de EtOH : H₂O₂; las nanopartículas obtenidas han tenido mejor actividad fotocatalítica que las Degussa P25 [23]. El mecanismo de formación sonoquímica de TiO₂ nanocristalino está basado en el efecto que la irradiación ultrasónica en la especie hidrolítica agregada genera localmente muchos centros activos los cuales van a ser las semillas del crecimiento nanocristalino.

Finalmente deben mencionarse las técnicas de síntesis que utilizan moléculas moldes (*templates* en inglés) para generar TiO₂ en la forma de partículas o películas con porosidad ordenada (mesoporos). Usualmente se emplean tensioactivos capaces de formar micelas sobre las que se deposita el TiO₂. Durante el tratamiento térmico el tensioactivo se elimina y en su lugar quedan cavidades o poros arreglados en forma regular. Esta técnica se ha combinado recientemente con el autoensamblado inducido por evaporación (en inglés, AISA) [24].

3. Fotocatalizadores soportados como películas

Los fotocatalizadores en polvo suspendidos en el medio a descontaminar sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas (ver Tabla 2, más adelante). Su uso requiere además la necesaria incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas. Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato fijo. Sin embargo, surgen problemas adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta a la solución en comparación con las suspensiones [25]. Por otro lado, problemas de adherencia y de envenenamiento del fotocatalizador son también comunes. Adicionalmente, se debe realizar una adecuada selección del sustrato para que su

interacción con el fotocatalizador sea, sino benéfica, por lo menos inocua. En este caso se utiliza como sustratos vidrio, vidrio recubierto con ITO o con SnO₂:F, metales, cerámicos, plásticos, etc. Se ha informado que durante el tratamiento térmico del proceso de depósito, algunos iones del sustrato migran hacia el fotocatalizador como es el caso del Na⁺ en sustratos de vidrio [26]. Los métodos de depósito se pueden dividir en dos grupos: los que parten de una fase líquida y los que parten de gas o vapor.

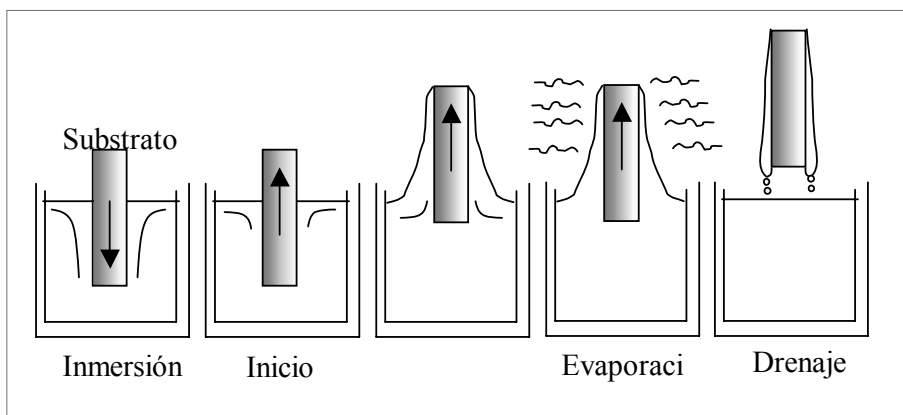
3.1. Métodos de depósito que utilizan suspensiones en fase líquida.

Se ha llegado a depositar películas basadas en nanopartículas de TiO₂ con incrementos en áreas superficiales de ~300 veces en películas de 3 μm [27] y un factor de rugosidad de hasta 1.100 para el caso de películas de entre 7 y 12 μm de espesor [28]. Los métodos usuales de fijación son el *dip-coating*, *spin-coating* y sus variantes.

Dip-coating

Se sumerge el sustrato en el sol, se lo mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se lo extrae a velocidad controlada.

Figura 2. Etapas del proceso de *dip-coating*.



La figura 2 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.

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 [29].

Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato U y la viscosidad del líquido ζ son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor h resulta de la fuerza viscosa de arrastre del líquido de densidad \tilde{n} y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g , como se muestra en la ecuación (5), donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos:

$$h = c(\zeta U / \tilde{n}g)^{1/2} \quad (5)$$

En los procesos sol-gel, ζ 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 $\tilde{\alpha}$, paralela a la de gravedad:

$$h = 0,94(\zeta U/\tilde{\alpha})^{1/6}(\zeta U/\tilde{\eta}g)^{1/2} = 0,94(\zeta U)^{2/3} / \tilde{\alpha}^{1/6}(\tilde{\eta}g)^{1/2} \quad (6)$$

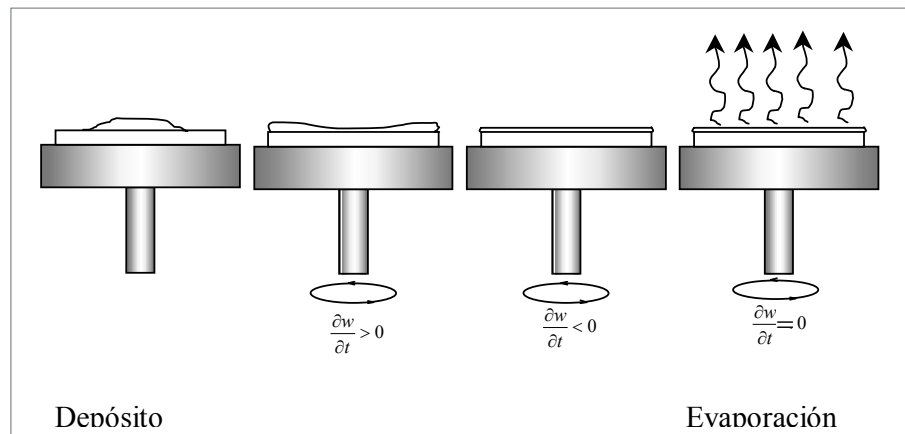
La ecuación (6) es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción U , mayor es el espesor de la película h . Estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de agentes tenso activos adecuados a la suspensión permite evitar esta falta de homogeneidad.

Cuando se realiza el depósito sobre sustratos porosos, el depósito lleva por nombre *slip-coating*. 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, entre los poros del soporte y el líquido, es proporcional al 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. 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. Se puede reducir el espesor de la película aumentando la viscosidad de la solución [27].

Spin-coating

El proceso consiste en colocar un exceso de la solución a depositar sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; se aplica una velocidad angular al sustrato y el líquido fluye radialmente hacia fuera. Luego, 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. Finalmente se completa el proceso de evaporación del solvente, dando lugar a la formación de la película (figura 3).

Figura 3. Etapas del proceso de spin-coating.



En los procesos *dip-coating* y *spin-coating*, es necesario un tratamiento térmico para evaporar el solvente que contiene al fotocatalizador. Asimismo, la adición de polietilenglicol a la solución evita aglomerados e incrementan la porosidad en las películas. A diferencia del *dip-coating*, el *spin-coating* produce películas que tienden a uniformizar 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 (7), donde h_0 es el espesor inicial, t es el tiempo y $\dot{\omega}$ la velocidad angular; $\tilde{\eta}$ y $\dot{\omega}$ se suponen constantes. Las películas que no son inicialmente uniformes, tienden a alcanzar este espesor uniforme a tiempos mayores.

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\tilde{\eta} \dot{\omega}^2 h_0^2 t / 3\zeta)^{1/2} \quad (7)$$

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.

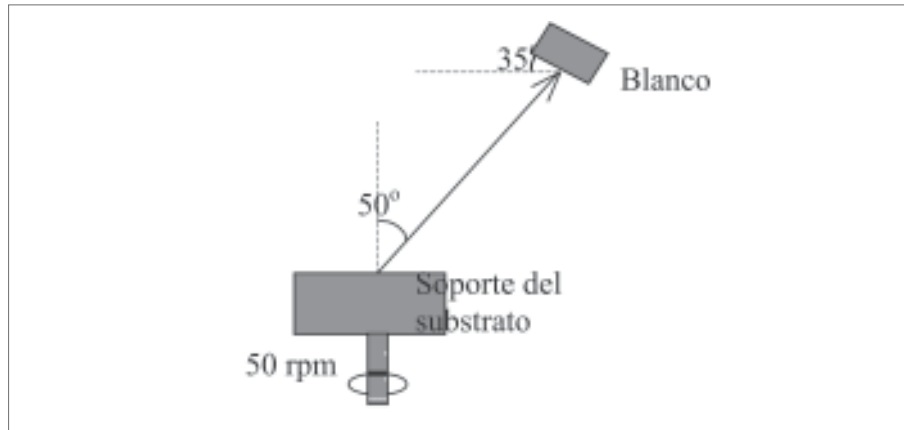
3.2. Métodos de depósito que utilizan fase gaseosa o vapor

Se pueden citar: evaporación, bombardeo (*sputtering*), depósito químico por vapor (siglas en inglés, CVD) y rociado pirolítico. Los depósitos por evaporación y bombardeo se realizan evaporando un blanco metálico el cual se va a oxidar en una atmósfera de oxígeno o evaporando directamente los semiconductores, para lo cual se necesitan evaporadores de alta energía como por ejemplo láseres pulsantes de CO₂, haces de electrones, etc. El control estequiométrico de las películas en estos métodos es reducido, pero sus propiedades mecánicas son buenas.

Bombardeo (*sputtering*)

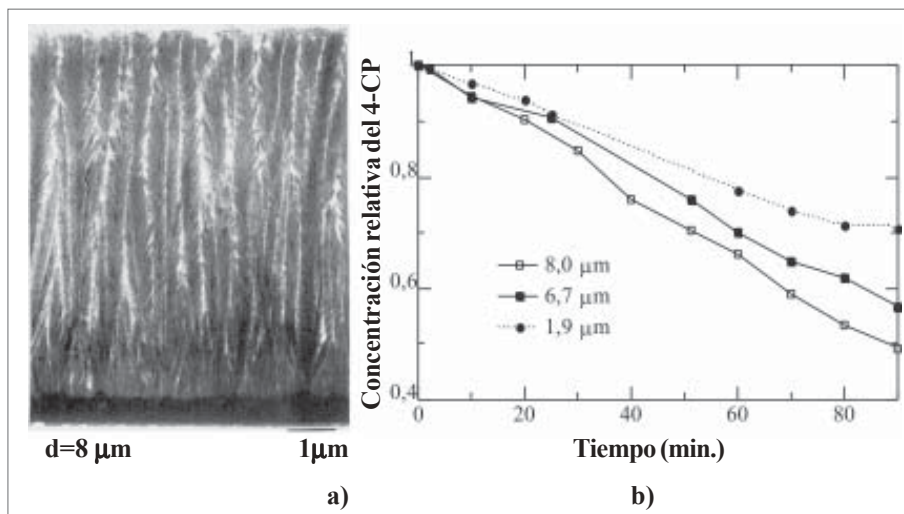
En depósitos por *sputtering* (figura 4), se tiene una cámara con dos electrodos, sometida a presiones menores a 10⁻⁵ Torr (760 Torr = 0,1 MPa). En el blanco se encuentra el material a depositar mantenido a un potencial negativo de algunos kV, mientras que de cara a él se encuentra el sustrato, que puede 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 en la cámara, usualmente argón a unos mTorr de presión. Por efectos del alto potencial aplicado 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. Usualmente se confinan magnéticamente los electrones en regiones cercanas al blanco, o se usan gases reactivos, como por ejemplo el oxígeno, para oxidar los átomos de un blanco metálico que se dirigen hacia el sustrato.

Figura 4. Esquema de un sistema de depósito por *sputtering*.



La figura 5(a) muestra la imagen transversal TEM de una película arborescente de TiO_2 , su característica principal es una estructura paralela extendiéndose sobre la longitud total de la sección transversal de la película. Una gran superficie interna se pone así de manifiesto, con un factor de rugosidad, obtenido por voltametría cíclica, de 1.200 en películas de $8 \mu\text{m}$. Estudios realizados por espectroscopia de masas con iones secundarios (SIMS) en películas fabricadas a partir de nanopartículas y las fabricadas por *sputtering*, indican que estas últimas muestran un área superficial ligeramente menor [30], aunque mejor adherencia. El efecto del espesor en la degradación fotoelectrocatalítica del 4-clorofenol se muestra en la figura 5(b). En este tipo de procedimientos el TiO_2 se deposita sobre un sustrato conductor (típicamente vidrio conductor -ITO-), construyéndose un fotoelectrodo. La aplicación de un potencial positivo (respecto al potencial de banda plana) sobre el fotoelectrodo mejora el rendimiento del proceso fotocatalítico. El potencial aplicado secuestra los electrones fotogenerados disminuyendo la recombinación hueco-electrón.

Figura 5. (a) Micrografías por TEM de la sección transversal de una película arborescente de óxido de titanio [31]. (b) Degradación fotoelectrocatalítica de 4-clorofenol con TiO_2 depositado por *sputtering*. Las muestras fueron sometidas a 0,7 V de potencial bias.

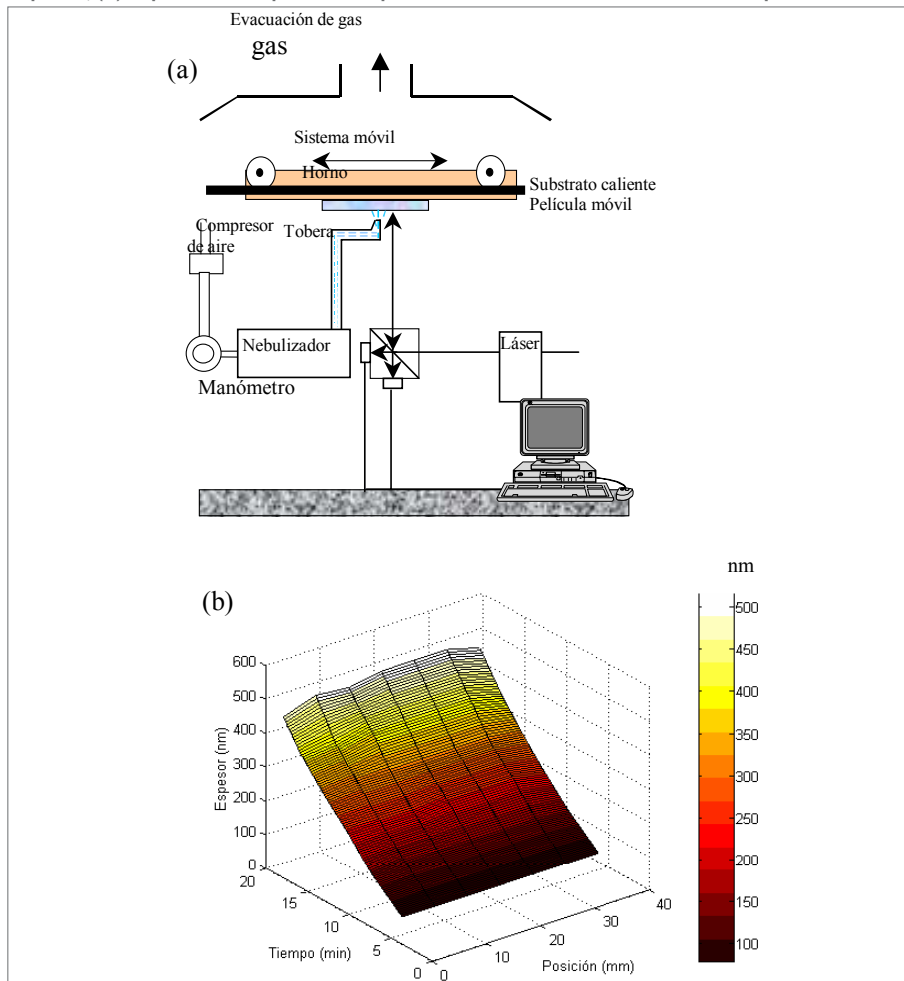


Depósitos por reacción química desde vapor (CVD)

En los procesos CVD, los constituyentes en fase gaseosa o vapor reaccionan para formar una película sólida en la superficie del sustrato, el cual se encuentra a una temperatura elevada. El proceso se caracteriza por difusión, adsorción y reacción química de los reactantes en la superficie, seguidos por desorción y difusión de los productos de la superficie. Esta técnica puede llevarse a cabo a presión atmosférica o en vacío.

El depósito por rociado pirolítico, una variante del CVD, se realiza a presión atmosférica. En este caso el pulverizador pirolítico mostrado en la figura 6(a) recibe por un ramal una presión de aire de ~ 30 lb/pulg². y por el otro, una solución coloidal del semiconductor o del precursor a depositar. La interacción del flujo de gas con la solución dará lugar por efecto Venturi a que se forme una nube la cual asciende y al llegar al sustrato, que se encuentra a una temperatura elevada, evaporará su solvente formando así la película. Con el objetivo de asegurar la homogeneidad de la película, la tobera por donde sale la nube de gas se mueve paralelamente al sustrato [32,33]. En algunos sistemas se ha colocado un sistema *in situ* de análisis del espesor de la película en crecimiento, figura 6(b).

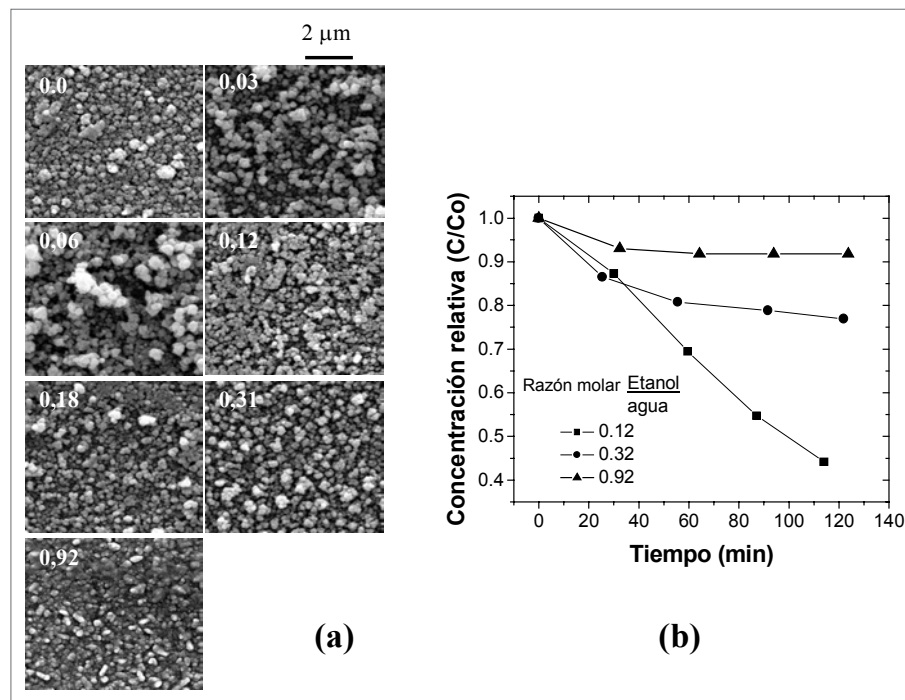
Figura 6. (a) Sistema de depósito por rociado pirolítico, con sistema de medida *in situ* del espesor; (b) espesor en un perfil de la película de ZnO obtenido durante el depósito.



Los materiales depositados por esta técnica son muy sensibles a las condiciones de depósito. Así, en la figura 7(a) se presentan las fotografías SEM de las muestras de ZnO depositadas a partir de soluciones de acetato de cinc a diferentes razones de solventes etanol a agua, asimismo, en la figura 7(b) se observa su influencia en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.

En las refs. [34,35,36] se pueden consultar aplicaciones fotocatalíticas con películas fabricadas utilizando rociado pirolítico; sobre películas preparadas por PECVD, ver [37, 38]. Para una comparación entre rociado pirolítico con algunos métodos químicos consultar [39] y para películas obtenidas por sputtering ver [32,40].

Figura 7. (a) Micrografías SEM de películas de ZnO preparadas a pH = 4,5 y 350°C; (b) Concentración relativa calculada después de irradiación UV para los tiempos mostrados con el objetivo de degradar 35×10^{-5} M de anaranjado de metilo, las muestras fueron sometidas a 0,7 V de potencial bias. Las tres curvas corresponden a películas preparadas a las razones molares etanol a agua indicadas en la figura [41].



3.3. Fotocatalizadores dispersos en el volumen del sustrato

En este caso, se hacen mezclas del fotocatalizador soportado sobre el sustrato en polvo, siguiendo generalmente uno de los métodos arriba explicados y un aglutinante como por ejemplo la urea formaldehído o carboximetilcelulosa. Por un proceso de extrusado y deshidratado se obtienen monolitos listos para su uso. Se encuentra en la literatura aplicaciones fotocatalíticas de monolitos preparados sobre la base del TiO_2 con sepiolita, un conocido silicato [42]. También se ha usado carbón activado como soporte pastillado del catalizador, haciendo uso de su gran área superficial, que puede llegar a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [43]. Asimismo, se han informado que materiales compuestos de TiO_2 con polímeros, utilizando dimetilsiloxano, han dado resultados promisorios en la descontaminación de fenol. Para el diseño de estos materiales se debe tener en cuenta

que la actividad fotocatalítica sólo se lleva a cabo en las zonas iluminadas, por lo que su geometría debe ser adecuada a la iluminación disponible.

El proceso fotocatalítico ha sido usado también para depositar metales en la superficie del fotocatalizador. En este caso se colocan soluciones de sales de plata o cobre (conocidos por su efecto bactericida) en la superficie del fotocatalizador, los cuales luego de la irradiación UV son reducidos a sus estados de valencia cero y depositados en su forma metálica.

3.4. Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato

En la tabla 1 se resumen algunos métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato [1].

Tabla 1. Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato

Substrato	Agente de depósito	Método de depósito
Acero, aluminio, concreto, resina, papel, fibra textil, vidrio cristalino	Polvo de titanio con una resina que proteja al sustrato y sujete al sustrato el catalizador	Grabado Dip coating Spray
Vidrio	Agente de cubrimiento basado en una síntesis sol-gel	Dip coating Screen printing Spin coating
Cerámico	Sol de titanio en una suspensión acuosa	Screen printing Spray Dip coating

4. Materiales Fotocatalizadores disponibles comercialmente

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado, no necesariamente manufacturado por el mismo proveedor; la tabla 2 resume algunas de sus propiedades. De todos ellos el Degussa P-25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que en general los materiales contienen partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

Tabla 2. Óxidos de titanio en polvo disponible comercialmente [44]

Proveedor	Diámetro de partícula (nm)	Diámetro de los agregados (nm)	Área superficial por unidad de masa (m ² /g)
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
Kemira 5-230	-----	-----	230

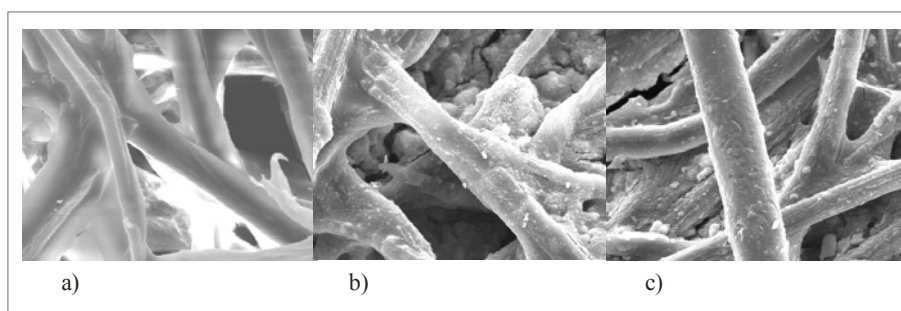
Asimismo existen en el mercado internacional diversas compañías que ofrecen productos que contienen fotocatalizadores soportados. Entre ellas podemos citar:

- Cerámicas y pinturas con características auto-limpiantes Hydrotec, que ofrece TOTO [45].
- Asfalto cubierto con cemento conteniendo al material fotocatalítico de Fujita corp.
- Pinturas fotocatalíticas para la purificación del aire de Okisumo Corp.
- Bloques de concreto autolimpiantes, Mitsubishi Materials Corp.
- Fotocatalizador con respuesta en el rango visible desarrollado por Ecodevice Co.
- Diferentes materiales fotocatalíticos, TAYCA Corp.
- Papel fotocatalizador, Ahlstrom [46].
- Ventanas auto-limpiantes, Pinkilton Activ [47].

4.1. El papel Ahlstrom

Este producto contiene dióxido de titanio impregnado en una matriz celulósica. Se fabrica en diversas opciones, que difieren en el agregado o no de sílice, o de las características del «*binder*». A continuación se muestran microfotografías de algunos papeles.

Figura 8. Microfotografías SEM de papel Ahlstrom: (a) papel con sólo binder, sin fotocatalizador; (b) papel con fotocatalizador sin uso; (c) papel con fotocatalizador, después de tres horas de contacto con agua.



El papel libera inicialmente una cierta cantidad de dióxido de titanio, para después estabilizarse. Para el fotorreactor SOLWATER se escogió finalmente el papel que presentó las mejores características: mantenimiento de su integridad física después de un uso prolongado, liberación mínima de materia orgánica (del *binder*) y de dióxido de titanio.

5. Limitaciones

El escalamiento de la aplicación del TiO_2 a escala industrial ha encontrado diferentes limitaciones entre las que podemos resaltar las siguientes:

Una gran limitación para la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador utilizando radiación solar es su limitada absorción de menos del 5% de su espectro (ver Capítulos 6 y 7). Esto es debido a su gran ancho de banda óptico que solo absorbe a longitudes de onda menores a 400 nm. Sin embargo se están realizando grandes esfuerzos para solucionar este problema. En la literatura se pueden encontrar que la mezcla de los óxidos de titanio y hierro han generado un corrimiento de la absorción hacia zonas de menor energía [48], asimismo se ha informado que el TiO_2 dopado con platino genera también una reducción del ancho de banda óptico [49]. Además, este tipo de dopaje

metal-semiconductor, permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, que acelera la captura de los electrones por los oxidantes, reacción que suele ser más lenta que la captura de los huecos por los reductores.

El uso de nanopartículas, buscando el incremento del área superficial del semiconductor, trae aparejados también cambios en su distribución electrónica, que limita el rango de longitudes de onda de la luz capaces de excitar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los portadores. En ese sentido se ha informado un incremento del ancho de banda óptico debido a la discretización de los estados de energía, mientras que la migración interfacial de carga en las nanopartículas tiende a decrecer ya que no hay lugar para la usual acumulación de carga superficiales. El movimiento de los portadores de carga es esencialmente difusional, haciendo que la probabilidad de recombinación aumente.

Cuando las partículas sólidas están dispersas en un medio líquido que contiene un electrolito, algunos iones son adsorbidos preferencialmente a su superficie. Cuando la concentración del electrolito aumenta, la fuerza iónica aumenta, por lo tanto la altura de la barrera de potencial disminuye. 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 de potencial desaparece y el sistema coagula inmediatamente [50].

Otras de las limitaciones es la inestabilidad del fotocatalizador en medio líquido, la cual se debe principalmente a los fenómenos de corrosión y fotocorrosión, que pasaremos a explicar mas extensamente.

5.1. Corrosión

Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la tabla 3 frente a la descomposición en sus elementos, es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación. La tabla 3 muestra los semiconductores de banda prohibida ancha más importantes para nuestros fines. Los semiconductores comunes no incluidos, y muy usados en electrónica, como Si, Se, Ge, GaAs o InP tienen valores demasiado pequeños de ancho de banda prohibida y, además, son poco estables en contacto con agua.

Tabla 3. Ancho de banda óptico y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores [50]

Semiconductor	Ancho de banda óptico (eV)	Energía de Gibbs de formación (kJ mol ⁻¹)
TiO ₂ (rutilo)	3,03	889,4
TiO ₂ (anatasa)	3,20	883,3
ZnO	3,35	320,5
a-Fe ₂ O ₃	2,2	743,5
a-ZnS	3,68	201,3
CdS	2,43	156,5
ZnSe	2,58	163,0

Las estabildades frente al agua son muy variables. Los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos, o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido. Los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación.

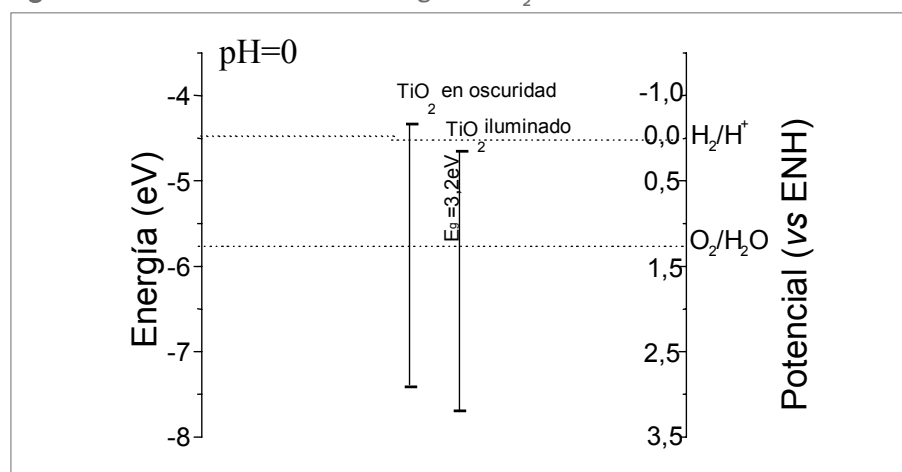
Los iones metálicos del semiconductor también pueden participar en reacciones redox. La reducción neta a metal elemental es en general desfavorable. Sin embargo, aquellos iones que pueden tomar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la descomposición redox, que puede implicar una reacción estequiométrica neta de tipo redox, o puede dar lugar a la catálisis de la disolución ácida. Un ejemplo del primer tipo es la disolución reductiva de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que pone iones Fe^{2+} en solución, a costa de la oxidación del reductor. Un ejemplo del segundo tipo es la disolución ácida del ZnO , al cabo de la cual el Zn^{2+} no sufre ningún cambio en su estado de oxidación.

La solubilidad de los óxidos metálicos está relacionada con la tendencia a la hidrólisis de los cationes. Los iones de alta relación carga a radio, como el Ti(IV) , se hidrolizan con mucha facilidad y forman óxidos altamente insolubles, excepto en condiciones extremas de $\text{pH}^{(2)}$. En cambio, los iones de menor relación carga a radio, como el Zn^{2+} , se hidrolizan menos y forman óxidos más solubles. En estos casos, la compatibilidad con soluciones ácidas depende de consideraciones cinéticas. Sólo si el óxido se disuelve muy lentamente, puede en principio ser útil. La solubilidad de los semiconductores limita también su uso en medios muy alcalinos.

5.2. Fotocorrosión

La activación del semiconductor por absorción de luz, genera un corrimiento de los niveles HOMO y LUMO por población del segundo a costa del primero [51]. En el caso del TiO_2 (figura 8), la capacidad potencial del TiO_2 para reducir al agua, desaparece cuando se generan los pares electrón / hueco.

Figura 8. Posición de las bandas de energía del TiO_2 en oscuridad e iluminado.



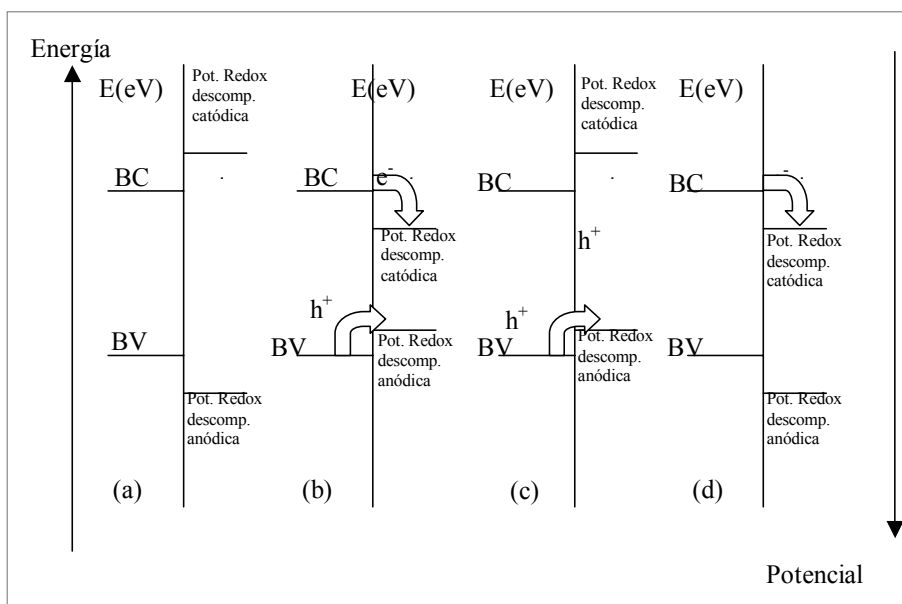
² Los iones de muy alta relación carga a radio, como el Cr(VI) , forman también óxidos muy solubles, que se disuelven generando aniones disueltos (como el cromato).

Considerando lo anterior, la factibilidad de un proceso fotocorrosivo en un semiconductor depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a las cuplas redox disueltas. Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán los que tengan bandas de valencia de menor energía, o bandas de conducción de mayor energía, que la correspondiente a las cuplas redox de las especies disueltas y del agua. La figura 9 ilustra los cuatro casos posibles:

- a) El semiconductor es estable.
- b) Ambas descomposiciones son favorables.
- c) Solo la descomposición anódica es favorable.
- d) Solo la descomposición catódica es favorable.

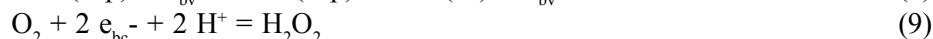
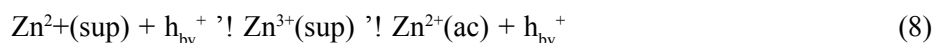
El material es fotoestable únicamente en el caso (a). Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxido oxidados, regenerando el óxido metálico. Alternativamente, tanto los h_{bv}^+ como los e_{bc}^- pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador.

Figura 9. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: (a) material estable, (b) material inestable anódica y catódicamente, (c) material inestable anódicamente, (d) material inestable catódicamente. Adaptado de [52].



El dióxido de titanio es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica (figura 8). Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del dióxido de titanio, es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocatalisis.

El óxido de cinc tampoco es resistente a la fotocorrosión anódica en medio ácido. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de H_2O_2 como producto principal de la oxidación del agua y de la reducción de O_2 .



En medio básico el ZnO se vuelve estable a la fotocorrosión; en lugar de la ecuación (8), se genera oxígeno como producto de la captura de huecos por los iones OH⁻.



El sulfuro de cadmio es susceptible de fotocorrosión anódica y catódica y este material es de escasa utilidad para fotocatalisis.

Referencias

- [1] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).
- [2] T. Sakata y T. Kawai, *Photosynthesis with semiconductor powders*, chapter 10 in *Energy resources trough photochemistry and Catalysis* ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA, (1983).
- [3] N. Serpone, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 38, 369, (1995).
- [4] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter y K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Publisher, N.Y., (1989).
- [5] W. Zhu y S.E. Pratsini, *Nanotechnology (Molecularly Designed Materials)*, G. Moog-Chow y K.E. Gonsalves, editores, ACS Symposium Series, capítulo 4, 622, 64-78, (1996).
- [6] G.D. Ulrich, *Combustion Science Tech.*, 4, 45, (1971).
- [7] G.W. Scherer, *Better Ceramics Thorough Chemistry*, C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich ed., North-Holland, New York, 205-211, (1984).
- [8] K. Yanagisawa y J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 7781, (1999).
- [9] T. Wen, J. Gao, J. Shen y Z. Zhou, *J. Mater. Sci.*, 36, 5923, (2001).
- [10] P. Falaras y A.P. Xagas, *J. Mater. Sci.*, 37, 3855, (2002).
- [11] T. Sugimoto, X. Zhou y A. Muramatsu, *J. Colloid and Int. Sci.*, 252, 339, (2002).
- [12] C.F. Baes y R.E. Mesner, *The hydrolysis of Cations*, Willwy, New-York, (1976).
- [13] W.D. Kingery, H.K. Bowen y D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiew & Sons, Ed., New-York, (1976).
- [14] B.E. Yoldas, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 54, 289, (1975).
- [15] B.L. Bischoff y M. Anderson, *Chem.Mater.*, 7, 1772, (1995).
- [16] Q. Xu y M.A. Anderson, *J. Mater. Res.*, 6, 1073, (1991).
- [17] L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez Becerril, J. Peral, X. Domenèch y R. Rodríguez Clemente, *Mat. Res. Bull.*, 35, 193, (2000).
- [18] A. Chemseddine y T. Moritz, *Eur. J. Chem.*, 235, (1999).
- [19] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, *Chem. Mater.*, 10, 2419, (1998).
- [20] M. Quintana, *Influencia del catalizador en la obtención de las fases cristalinas del TiO₂* Master Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (2004).
- [21] A. Stein, S.W. Séller y T.E. Mallouk, *Science*, 259, 1558, (1993).
- [22] J.P. Jolivet, M. Henry y J. Livage, *Water and cations in aqueous solution in Metal oxide chemistry and synthesis*, John Willey & sons, LTD, England, (2000).
- [23] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho y col., *Chem. Común.*, 415, (2000).
- [24] P. Araujo, M.A. Blesa y G.J. de A. A. Soler-Illia, *Memorias del XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica*, Río Hondo (Santiago del Estero), (2005).
- [25] R. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez y M.A. Blesa, *Materiales para Fotocatalisis y Electrofotocatalisis, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 7, 189-210, (2004).
- [26] Y. Paz y A. Heller, *J. Mater Res.*, 12, 2759, (1997).
- [27] M. Gratzel, *Renewable Energy*, 5, 118, (1994).
- [28] A. Kay y M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, 97, 6272, (1993).
- [29] C.J. Brinker y G.W. Scherer; *Sol-Gel Science*, Academic Press INC, Capítulo 13, 787-837, (1990).

- [30] M.M. Gomez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt y C.G. Granqvist, *Solar Energy Mat. Sol. Cells*, **64**, 385, (2000).
- [31] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Lu, E. Olsson y C.G. Granqvist, *Advanced Materials*, **12**, 341, (2000).
- [32] B. Mullin, Low cost, non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications, Prage, **171**, (1989).
- [33] G. Comina, J. Rodríguez, J.L. Solís y W. Estrada, *Meas. Sci. Technol.*, **16**, 685, (2005).
- [34] A. Akihico y G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L191, (1996).
- [35] J.A. Birne y B.R. Eggins, *J. Electroanal Chem.*, **457**, 61, (1998).
- [36] M. Miki-Yoshida, V. Collins-Martínez, P. Amezcaga-Madrid y A. Aguilar-Elguezabal, *Thin Solid Films*, **419**, 60, (2002).
- [37] 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).
- [38] M. Takashi, T. Matsuyama y H. Yamamoto, World Congr. Part Technol 3 UK, Institution of Chemical Engineers, **1684**, (1998).
- [39] R.I. Bickley, L.T. Hogg, T. Gonzalez-Carreño y L. Palmisano. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, Preparation of Catalysts VI: 589-96.
- [40] 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).
- [41] M. Quintana, J. Rodríguez, J. Solís y W. Estrada, *J. Photochemistry*, en prensa.
- [42] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila y A Bahamonde, *Catal.Today*, **54**, 369, (1999).
- [43] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solís, J. Rodríguez y W. Estrada, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **228**, 293, (2005).
- [44] M.I. Cabrera, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20043, (1996).
- [45] http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/index.htm.
- [46] <http://www.ahlstrom.com/>.
- [47] <http://www.activglass.com/Pages/aboutframe.html>.
- [48] D. Mahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, D. Wiechgrebe, R. Goslich, en TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air, D. Ollis y Ekabi (eds) Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1994).
- [49] M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová y L. Lapčík, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **61**, 399, (1991).
- [50] R. Candal, S. Bilmes and M. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea», Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 4, 97-122, (2004).
- [51] Electron transfer I, Ed. J. Mattay, Springer Verlag, Alemania, (1994).
- [52] H. Gerisher, Solar Photoelectrolysis with semiconductors electrodes, in Solar Energy Conversion, Ed. B.O. Seraphin, Springer Verlag, Alemania, (1979).