

**ANA M.
PEIRÓ MUÑOZ**

**NUEVAS
APORTACIONES AL
DESARROLLO DE
METODOLOGÍAS EN
QUÍMICA VERDE**

- **Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos**
- **Preparación de Fotocatalizadores mediante Procesos Químicos Suaves**

**Unitat de Química Física
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona**

Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde:

- ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA
DE CONTAMINANTES FENÓLICOS
- PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES
MEDIANTE PROCESOS QUÍMICOS SUAVES

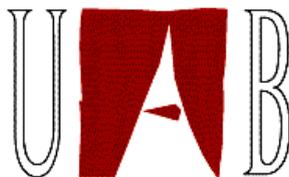
ANA M^a PEIRÓ MUÑOZ

Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde:

- ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA
DE CONTAMINANTES FENÓLICOS
- PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES
MEDIANTE PROCESOS QUÍMICOS SUAVES

Unitat de Química Física

Departament de Química



Universitat Autònoma de Barcelona

ENERO 2003

**A mi madre y a mi hermano,
por estar siempre a mi lado.
A mi padre, siempre en mi corazón.**

“Green Chemistry is not a new branch of science, but more a new philosophical approach that underpins all of chemistry and has technological, environmental and societal goals. Through applying and extending the Principles of Green Chemistry chemists can contribute to sustainable development.”

Mike Lancaster

in Green Chemistry: An Introductory Text

“Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux”

Marcel Proust

JOSÉ PERAL PÉREZ,
PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA FÍSICA,
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Y

JOSÉ ANTONIO AYLLÓN ESTEVE,
PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA FÍSICA,
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

CERTIFICAN:

Que Ana M. Peiró Muñoz, licenciada en Ciencias Químicas, ha desarrollado, bajo nuestra dirección, en la unidad de Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, el trabajo que lleva por título *Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: -Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos -Preparación de Fotocatalizadores mediante Procesos Químicos Suaves*, expuesto en la presente memoria, para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que conste a efectos legales, firmamos el presente certificado.

José Peral Pérez

José Antonio Ayllón Esteve

Bellaterra, Enero de 2003

Agradecimientos

En primer lugar, deseo agradecer a mis directores de tesis, José Peral y José Antonio Ayllón, su valiosa ayuda en las diferentes etapas del trabajo. Deseo agradecer especialmente a José Peral su apoyo en todas mis iniciativas, dándome la seguridad y los medios necesarios para llevarlas a cabo, y a José Antonio Ayllón su visión crítica y su constante ayuda durante la etapa de preparación y caracterización de los materiales que se presentan en esta tesis doctoral. Por supuesto, también deseo expresar mi más sincero agradecimiento a Xavier Domènech por haberme aceptado en el grupo de investigación para iniciar este trabajo y por su ayuda y consejo en muy diferentes temas durante estos años.

Siempre tendré muy buenos recuerdos de todas las compañeras del laboratorio, Laura, Montse, Eva, Maribel, Nuria y Julia, con las que he pasado grandes momentos tanto dentro como fuera del trabajo. Tampoco quiero olvidar a los compañeros de despacho Llorenç, Gonzalo, Neus, Jordi y María, ni a Liliana, Montse o Nieves. A todos ellos les agradezco muchos buenos momentos.

Agradezco a la Unidad de Química Física su apoyo económico durante todo este tiempo, con una plaza de profesor asociado al principio, y con la beca de la unidad, más tarde. Esta beca me ha dado la oportunidad de realizar dos estancias en el extranjero, en Londres y en Potsdam (Alemania) de abril a julio del 2001 y del 2002, respectivamente. Estas estancias han sido muy enriquecedoras tanto a nivel científico como personal. Agradezco al Dr. James Durrant, del Imperial College de Londres y a la Dra. Rachel Caruso, del Instituto Max-Planck de Coloides e Interfases, que me aceptaran para trabajar en sus respectivos grupos. Ha sido una experiencia fantástica. Siempre agradeceré al grupo de Londres (Richard, Richard Monkhouse, Thierry, Saif, Manos, John, Carol y Mili) su acogida y sus innumerables detalles durante y tras la estancia. También, que me iniciaran en la fotografía y me enseñaran a ver las cosas con otros ojos. De Alemania agradezco especialmente la ayuda de Rachel, Jahn, Heike y Atul. En mi recuerdo quedan también Frank y Alysha.

Quiero agradecer a varias personas su ayuda durante la investigación que se recoge en el primer trabajo publicado de esta tesis: A Luis Rodríguez, de la Unitat de Química Física de la UAB, le agradezco haber realizado los cálculos teóricos que en él aparecen, al Dr. Paulís y a la Dra. Alba Eustaquio, del Servei d'Anàlisi de la UAB, su ayuda con los análisis de HPLC-MS y CG-MS, a la Dra. Olga Jáuregui, de los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, por su atención en los análisis de HPLC-ES-MS y a la Dra. Roser Sauleda, del Grupo de Ciència i Electroquímica de Materials de esa misma Universidad, por realizar varios análisis de cromatografía de exclusión iónica.

A la Dra. Agustina García del Institut de Biologia Fonamental de la UAB, por permitirme utilizar las técnicas de fluorescencia de su laboratorio, durante la elaboración del segundo trabajo publicado de esta tesis. Al Dr. Joan Sola, de la Unitat de Química Inorgànica de la UAB, por facilitar el uso del instrumento de FT-IR, para el segundo y tercero de los trabajos publicados. Al Dr. Puigdollers y al Dr. Francisco Javier Muñoz, de la Universidad Politècnica de Catalunya y del Centro Nacional de Microelectrònica (CNM, CSIC) por proporcionarme las obleas de silicio necesarias para realizar la investigación recogida en esos mismos trabajos.

También agradezco al Grupo de Crecimiento Cristalino del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC), especialmente a la Dra. Concepción Domingo, haberme permitido trabajar en su laboratorio durante la investigación que se recoge en el tercer trabajo publicado de esta tesis, así como permitirme utilizar sus equipos de microondas y técnicas de caracterización, durante el resto de la investigación.

Quiero mencionar a la Dra. Elena Vigil, de la Universidad de la Habana, con la que he tenido la oportunidad de colaborar en dos de las ocasiones en las que ha venido a España, y a la que admiro por su extraordinaria motivación, perseverancia y capacidad de trabajo. Le agradezco haberme dado la oportunidad de visitar Cuba en enero del 2002 con motivo del Congreso Fotociencias '02.

Al Dr. Enric Brillas, del Grupo de Ciència i Electroquímica de Materials de la Universidad de Barcelona, también tengo que agradecerle haber podido realizar en su laboratorio el trabajo experimental que se describe en el cuarto trabajo publicado de esta tesis.

También agradezco a los miembros del Servei de Microscòpia de la UAB su ayuda con el SEM y el TEM durante la etapa de caracterización de los materiales preparados, su paciencia y amabilidad.

No quiero olvidar el apoyo de mis compañeros del grupo de la UB, que pese al tiempo y la distancia siempre nos recordamos, Fausto, Ismael, Eli, Pau, Albert, Raúl y Gemma. Tampoco quiero olvidar el apoyo de Marta Mas, Marta Otero, David, Ester y Montse.

A toda mi familia tengo que agradecer su apoyo incondicional, tanto en los buenos como en los no tan buenos momentos, y que creáis en mi incluso cuando ni yo misma soy capaz de hacerlo. Sin vosotros está claro que esto no habría podido empezar ni acabar. Muchas gracias a todos por vuestra ayuda.

Por último, aunque pueda sonar extraño, deseo agradecer su buen hacer a todos los investigadores que me han precedido en los temas relacionados con el trabajo de esta tesis. Sin su trabajo, sin su base experimental y conceptual, está claro que no hubiera sido capaz de explicar de manera científica los procesos que he estudiado en este trabajo.

He puesto especial cuidado en no olvidarme de nadie. Estoy segura de que he recibido ayuda de muchas otras personas sin que yo haya sido consciente de ello. A todas ellas les envió un gran abrazo.

Con la conclusión de esta tesis veo el inicio de una nueva etapa, que deseo empezar con el mismo entusiasmo y curiosidad con que inicié la que ahora acaba.

La presente tesis doctoral se ha elaborado en forma de compendio de publicaciones, según la normativa aprobada por la Comisión de Doctorado de la Universitat Autònoma de Barcelona el 15 de noviembre de 1994, y modificada los días 6 de febrero de 1997 y 19 de noviembre de 2001. La relación de artículos con la que se llevó a cabo la solicitud, que fue aprobada en la sesión celebrada el día 8 de octubre de 2002, se presenta en la siguiente tabla:

<i>Nº</i>	<i>Título de la publicación, autores, revista</i>
1	TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds Ana M. Peiró, José A. Ayllón, José Peral, Xavier Domènech <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 30 (2001) 359-373
2	Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions Ana M. Peiró, José Peral, Concepción Domingo, Xavier Domènech, José A. Ayllón <i>Chemistry of Materials</i> 13 (8) (2001) 2567-2573
3	Titanium (IV) oxide thin films obtained by a two-step soft-solution method Ana M. Peiró, Elena Vigil, José Peral, Concepción Domingo, Xavier Domènech, José A. Ayllón <i>Thin Solid Films</i> 411 (2002) 185-191
4	Electrochemically assisted deposition of titanium dioxide on aluminium cathodes Ana M. Peiró, Enric Brillas, José Peral, Xavier Domènech, J.A. Ayllón <i>Journal of Materials Chemistry</i> 12 (2002) 2769-2773

Índice

Prefacio.....	1
---------------	---

Primera parte

Introducción General

CAPÍTULO UNO

Química Verde	5
----------------------------	----------

1.1 Introducción

1.2 ¿Qué es la química verde? Definición y aparición del concepto

1.2.1 Los principios de la química verde

1.2.2 Áreas de la química verde

CAPÍTULO DOS

Catálisis. Fotocatálisis Heterogénea	19
---	-----------

2.1 Catálisis

2.2 Fotocatálisis Heterogénea

2.2.1 Introducción. Aspectos generales

2.2.2 Características del óxido de titanio (TiO₂)

2.2.2.1 Características del TiO₂ Degussa P25

2.2.3 Principales procesos electroquímicos en la superficie del TiO₂ iluminado

2.2.4 Procesos de oxidación y reducción de especies adsorbidas

2.2.5 Cinética de los procesos de fotocatálisis heterogénea.

Cinética de Langmuir-Hinshelwood

2.2.6 Líneas actuales de investigación en fotocatálisis heterogénea (1999-2002)

CAPÍTULO TRES

Métodos de preparación de películas finas. Interés del uso de procesos químicos suaves 51

- 3.1 Introducción
- 3.2 Métodos de preparación de películas de TiO₂
- 3.3 Formación de películas a partir de coloides
- 3.4 Deposición desde la fase líquida (LPD)
- 3.5 Métodos de electrodeposición
 - 3.5.1 Electrodeposición catódica
 - 3.5.2 Deposición electroforética

Segunda parte

Trabajo de Investigación

Objetivos 85

CAPÍTULO CUATRO

Sobre los Trabajos Publicados 87

- 4.1 **Publicación 1: Estudio de fotocatalisis heterogénea 89**
 - 4.1.1 Introducción. Procesos contaminantes de las aguas en la industria papelera
 - 4.1.2 Resultados y discusión
 - 4.1.3 Conclusiones
- 4.2 **Publicación 2: Deposición de un coloide de TiO₂ anatasa 101**
 - 4.2.1 Introducción
 - 4.2.2 Resultados y discusión
 - 4.2.3 Conclusiones

4.3	Publicación 3: Deposición LPD asistida por radiación microondas ..	109
4.3.1	Introducción. Relevancia del método LPD en la presente tesis doctoral	
4.3.2	Resultados y discusión	
4.3.3	Conclusiones	
4.4	Publicación 4: Deposición asistida electroquímicamente	121
4.4.1	Introducción. Uso simultáneo de la electrodeposición catódica y la deposición electroforética	
4.4.2	Resultados y discusión	
4.4.3	Conclusiones	

CAPÍTULO CINCO

Trabajos Publicados	127
5.1 Publicación 1	129
5.2 Publicación 2	147
5.3 Publicación 3	157
5.4 Publicación 4	167
Conclusiones Finales	175
Apéndice	181
Referencias Bibliográficas	199

Prefacio

La presente tesis doctoral se ha organizado en dos *Partes*:

La **Primera Parte** contiene la **Introducción General**, recogida en dos capítulos.

En el **Capítulo 1** se introduce el concepto de *química verde* y se enumeran sus Principios y las áreas que engloba.

En los **Capítulos 2 y 3** se desarrollan los temas de principal interés para esta tesis doctoral, como son la *Fotocatálisis heterogénea* (tema principal de la primera publicación) y los *Métodos de preparación de películas finas* (de relevancia para las otras tres publicaciones), respectivamente.

La **Segunda Parte** contiene los **Objetivos** del presente trabajo, así como tres capítulos que recogen la investigación realizada para esta tesis doctoral.

En el **Capítulo 4** se encuentra un resumen de cada uno de los trabajos publicados durante la elaboración de esta tesis doctoral y se enmarca estos trabajos en el contexto particular en el que fueron concebidos, señalando las motivaciones de cada uno de ellos. Además, se discuten los resultados obtenidos y se enumeran las conclusiones derivadas de cada uno de los trabajos.

El **Capítulo 5** consiste en una recopilación de los trabajos publicados durante la elaboración de la presente tesis doctoral.

Por último, se enumeran las **Conclusiones Finales** del trabajo.

Existen también dos **Apéndices** en los que se recogen otras investigaciones realizadas durante la elaboración de este trabajo y, por último, un apartado de **Referencias Bibliográficas**.

Primera parte

Introducción General

Capítulo 1

Química Verde

1.1 Introducción

Actualmente las industrias se ven inmersas en un ritmo creciente de producción con el fin de abastecer las necesidades de consumo de una población mundial en aumento. Las Naciones Unidas proyectan un crecimiento global de la población de aproximadamente 3.700 millones de personas en los próximos 50 años. Este crecimiento creará una demanda todavía mayor de productos y de servicios, especialmente en los países en vías de desarrollo, coincidiendo con su previsible mayor incremento de población.

Casi todo lo que utilizamos ha sido creado, influenciado, intensificado o preservado por la química.^[Baker,S.2001] Es innegable que los importantes avances de la ciencia en los últimos tiempos han proporcionado soluciones a muchos de los problemas de la humanidad, especialmente en los campos de la salud, la alimentación, las comunicaciones y los nuevos materiales. Sin embargo, el coste ambiental de estos avances ha sido, y continúa siendo, muy elevado.

Históricamente, la sociedad en general, y la industria en particular, se han desarrollado sin demasiada preocupación por las consecuencias ambientales. La conciencia pública sobre temas ambientales ha despertado recientemente, y esto ha sucedido, básicamente, como consecuencia de la aparición de problemas globales como el de la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global del planeta, la pérdida de especies biológicas, la disminución de fuentes de energía no renovables o los elevados niveles de contaminación de la atmósfera y del agua. Gran parte de estos problemas se han generado a partir de vertidos antropogénicos de sustancias químicas al suelo, agua y aire. La magnitud de estos vertidos, publicada por la mayor parte de los gobiernos, es impactante. Por ejemplo, de acuerdo con los últimos datos proporcionados por la Agencia de Protección Ambiental Americana,^[EPA,2000] sólo en el año 2000, se vertieron en

Estados Unidos más de 3 millones de toneladas de compuestos químicos tóxicos, refiriéndose este dato únicamente a unos 650 compuestos tóxicos, de los aproximadamente 70.000 que se encuentran disponibles comercialmente en la actualidad.^[OCDE,2000] Otro ejemplo es el de Gran Bretaña, donde en 1998 se emitieron alrededor de 2.000 toneladas de compuestos orgánicos volátiles, proviniendo un 70% de esta cantidad de procesos industriales.^[Lancaster,M.2002]

La acción de los gobiernos ante esta situación ha sido aplicar medidas reguladoras a las industrias para que lleven a cabo sus procesos de la manera más respetuosa posible con el medio ambiente. A modo de ejemplo, en la Figura 1 puede verse la evolución de la legislación ambiental en Estados Unidos, entre los años 1870 y 1995. Mientras que entre 1870 y 1950, el número de leyes de contenido ambiental era inferior a 20, en 1995 su número ya superaba las 120. Esta acción del gobierno ha generado un grave problema para las industrias puesto que las presiones de la legislación ambiental tienen un elevado impacto en el coste de la producción, sobre todo debido al creciente coste del tratamiento de los residuos. Por este motivo, hace algún tiempo que la propia industria ha considerado necesario el desarrollo de una *práctica industrial sostenible*, terminología que sugiere la necesidad de utilizar procesos industriales a la vez eficientes y respetuosos con el medio ambiente y la salud humana. Es evidente que la preocupación de las empresas por encontrar soluciones responde sobre todo a motivos económicos, y no éticos. De todas formas, es igualmente reconfortante ver que se está empezando a actuar al respecto.

mayor. El desarrollo de procesos ambientalmente benignos es, por tanto, un importante reto tanto para los químicos industriales como académicos, pues son ellos los que poseen la capacidad de investigar sobre nuevas metodologías químicas durante la fase de planificación y diseño de las síntesis y los procesos.^[Estévez,C.]

Ante este hecho, es de vital importancia que la comunidad investigadora cambie su manera tradicional de pensar y empiece a explorar los beneficios del uso de tecnologías alternativas a las convencionales, que conduzcan a la tan necesaria *práctica industrial sostenible*.^[Rogers,R.D.2000] De esta urgencia ha surgido ya una nueva manera de entender la química a la que se ha llamado *química verde* (green chemistry), *química sostenible* (sustainable chemistry), *química ambientalmente benigna* (environmentally benign chemistry), *química limpia* (clean chemistry) o '*prevención de la contaminación a nivel molecular*', entre otros sinónimos. El término química verde es actualmente el más utilizado por su vívida evocación a la naturaleza. Sin embargo, dado que puede asumir una connotación política no intencionada, algunos autores prefieren usar el término de química sostenible, a pesar de que no parezca describir la disciplina tan claramente.^[Tundo,P.2000] La *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ha hecho uso de ambos términos para describir la disciplina.^[Tundo,P.2000]

1.2 ¿Qué es la *química verde*?

Definición y aparición del concepto

La definición más simple de *química verde* es *el uso o diseño de técnicas y metodologías químicas que reducen o eliminan el uso o generación de residuos y productos nocivos para el medio ambiente o la salud humana.*[Anastas,P.T.1996]
[Anastas,P.T.2000][EPA][Estévez,C.]

La química verde es un ámbito científico de actualidad, innovador y que se está desarrollando rápidamente en todo el mundo.[Estévez,C.] Su éxito se basa en que utiliza principios químicos que garantizan alcanzar, al mismo tiempo, los objetivos económicos de la industria, los de protección ambiental y los de beneficio social. Esta filosofía se conoce en muchas escuelas de economía como la *Triple Bottom Line*,[Elkington,J.] y sus indicadores están siendo utilizados por muchos gobiernos como criterio de desarrollo sostenible.[Lancaster,M.2002] La idea básica consiste en que cualquier tecnología o descubrimiento ambientalmente benigno no impactará en el mercado si no es ventajoso económicamente. De la misma manera, tampoco prosperará aquella tecnología que ignore las necesidades ambientales y humanas. Es evidente que en el desarrollo de la química verde, la investigación básica juega un papel fundamental,[Tundo,P.2000] pero no se puede olvidar que el interés en ponerla en práctica no se reduce al ámbito científico, sino que involucra a toda la sociedad. De hecho, el concepto de química verde se empezó a definir tras la comprensión de que el problema asociado al desarrollo y aplicación de técnicas y metodologías ambientalmente benignas es tan complejo, que su solución es únicamente posible mediante la interacción y el entendimiento entre diferentes entidades del ámbito científico, industrial, público y privado.[Graedel,T.E.2001][Kidwai,M.2001] Fueron aportaciones de diversa índole, como colaboraciones entre universidades e industrias, programas de prevención de la contaminación y divisiones ambientales dentro de sociedades profesionales, las que dieron lugar a la aparición del concepto de

química verde en Estados Unidos, a principios de 1990.[Anastas,P.T.1999][Collins,T.J.1997][EPA] Desde entonces, han surgido multitud de estudios y de programas con el fin de promover su utilización. Algunos ejemplos son el estudio piloto *Alternative Synthetic Pathways for Pollution Prevention (1991)*, incluido en un proyecto innovador de la *Environmental Protection Agency (EPA)*[EPA] de Estados Unidos llamado *Design for the Environment (DfE)*, y el programa *Technology for a Sustainable Environment*, que desde 1993 proporciona la mayor fuente de ayudas del gobierno de los Estados Unidos (aproximadamente 10 millones de dólares) para investigación básica en el área de la química verde. Otro ejemplo es el programa *Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program*, establecido en 1995, y que ofrece premios anuales a progresos en este campo. En el año 2000, el *Council of Chemical Research* de Estados Unidos (una organización formada en 1979 para promocionar la educación e investigación básica en ciencias químicas e ingeniería a través de cooperaciones entre la industria, universidad y gobierno), rediseñó su enfoque de colaboraciones entorno a cuatro temas técnicos centrales: catálisis, nanotecnología, biotecnología y química verde.[Hjeresen,D.L.1999]

Es evidente el elevado interés por la química verde que muestran los gobiernos y muchas industrias de todo el mundo. Lo es tanto, que incluso en Estados Unidos han llegado a identificar esta disciplina como el *método principal para lograr un desarrollo sostenible*. [Warner,J.C.1999] Un desarrollo social sostenible es aquel que garantiza las necesidades de las generaciones presentes sin poner en peligro la posibilidad de satisfacer las de las generaciones futuras.[WCED,1987] Nuestra civilización no es sostenible, presenta problemas, sobre todo tecnológicos, relacionados con la extracción excesiva de recursos naturales y la generación de emisiones a la biosfera, a través de procesos desarrollados, en gran parte, por químicos.[Collins,T.J.2001] Son los químicos, por tanto, como ya se ha mencionado anteriormente, los que, bajo un contexto ético, deben dirigir sus esfuerzos a desarrollar procesos químicos alternativos que no pongan en

peligro el equilibrio ecológico del planeta. Según Terrence J. Collins,^[Collins,T.J.2001] el desarrollo de una tecnología sostenible será capaz de evitar el colapso de nuestra civilización.

Los programas de investigación en química verde han generado un considerable interés en todo el mundo por la posible contribución de la química a un desarrollo sostenible. Actualmente, se están realizando grandes esfuerzos para establecer internacionalmente los principios de la química verde y sus prácticas, como demuestran el creciente número de publicaciones sobre el tema (sobre todo en los últimos tres años (2000-2002)) y un gran número de iniciativas. Ejemplos de estas iniciativas incluyen la creación de redes de trabajo internacionales,^[Hutchings,G.2000] la celebración de conferencias en todo el mundo sobre esta disciplina (a modo de ejemplo, en el año 2001 se celebraron conferencias internacionales en China,^[OE&I,2001] Bélgica,^[Lancaster,M.2001] India,^[Clark,J.H.2001] Rusia,^[Beletskaya,I.P.2001] Estados Unidos^{[Fernández,A.2001][Hjeresen,D.L.2001]} y España^[GCC,2001]) y la creación de centros de investigación de coste millonario.^[Hjeresen,D.L.1999] Los intereses gubernamentales e industriales también han provocado nuevas inversiones en química verde en países como Japón, Italia, Alemania y el Reino Unido. Otros países, como la China^[Wang,D.2000] ^[Xia,J.2001] y la India,^[Kidwai,M.2001] donde la industria química es una de las mayores fuentes de contaminación, también están empezando a explorar las *alternativas verdes*.

En el Cuadro 1 se muestran ejemplos de países que participan en actividades de química verde.^{[GCC,2001][Hjeresen,D.L.1999][Vallribera,M.1999]}

Cuadro 1.— *Ejemplos de países involucrados en acciones de química verde*

Japón: Recientemente el ministerio de *International Technology and Information*, junto con algunas industrias, ha realizado importantes inversiones (más de 50 millones de euros) en investigación y desarrollo en química verde. Además, las industrias químicas y sectores relacionados más importantes han formado un consorcio, el *Japanese Chemical Innovation Institute*, que coordina la mayor parte de la actividad industrial en química verde. También se ha realizado un gran esfuerzo en la distribución de la información a través de una red, la *Green and Sustainable Chemistry Network*.

Italia: El gobierno italiano ha fundado un consorcio de 30 universidades para llevar a cabo investigación y educación en química verde. El consorcio *Italian National Consortium for Chemistry for the Environment* ha abierto tres laboratorios nacionales que se centran en la química verde y que acogen una escuela de verano de química verde con la participación de 23 naciones.

Reino Unido: El esfuerzo del Reino Unido en química verde lo coordina básicamente la comunidad científica. La *Royal Society of Chemistry* lanzó una iniciativa en 1998 para promocionar la química verde mediante una nueva publicación, *Green Chemistry*,^[RSC] además de realizar importantes esfuerzos educacionales y conferencias. La relación entre la industria y la universidad ha sido la base de gran parte de la investigación en química verde y de los esfuerzos de desarrollo.

China: Desde 1998 se ha involucrado en actividades de química verde y ha construido dos centros de investigación importantes: la *National Science and Technological University* en Hefei y la *Sichuan Union University* en Sichuan. El Ministro de Ciencia y Tecnología ha identificado la química verde como uno de los focos clave para la investigación química y el desarrollo. Además, cada año celebra un congreso sobre química verde.

Australia: Se ha fundado recientemente un centro de investigación en química verde en la universidad de Monash, en Melbourne.^[Scott,J.L.2001] Además de la investigación básica en química verde, el centro también identifica las tecnologías aplicables industrialmente y establece iniciativas de cooperación entre la industria y la universidad.

España: El *Instituto de Ciencia y Tecnología* (IUCT) de Mollet, Barcelona, es actualmente la sede española del *Green Chemistry Institute* de Estados Unidos. Está llevando a cabo una serie de iniciativas para promover la investigación, el desarrollo y la transferencia de tecnología en química verde. Desde el 1998 realiza un curso de química verde. En el 2001 organizó la *3rd Green Chemistry Conference* en Barcelona. Otras instituciones que participan activamente en este campo son la *Asociación Española de Fabricantes de Productos de Química Fina* (AFAQUIM) y el *Centre d'Innovació i Desenvolupament Empresarial* (CIDEM) del Departament de Indústria, Comerç i Turisme de la Generalitat de Catalunya. Este último, juntamente con CIRIT, tienen un proyecto bajo el nombre de *Química Verde*, que fue aprobado en el año 2000. Otro ejemplo del interés en esta disciplina es la reciente inauguración del *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona* (IIQAB).

1.2.1 Los Principios de la química verde

La química verde se guía por doce principios.^[Anastas,P.T.2000-2] Individualmente estos principios son muy simples. Lo que es potencialmente innovador, es agruparlos de manera que sirvan a los químicos para diseñar productos con un menor impacto ambiental,^[Poliakoff,M.2001] bien sea modificando los procesos de la química clásica o elaborando una nueva química. Estos doce principios se recogen en el Cuadro 2.^{[Anastas,P.T.2000-2][Estévez,C.]}

Cuadro 2.— *Los 12 Principios de la química verde*

1. Es mejor **prevenir la contaminación** que tratar los residuos.
2. **Economía de átomos:** Diseñar métodos sintéticos para **lograr la máxima incorporación en el producto final de los materiales utilizados en el proceso.**
3. Diseñar las metodologías sintéticas de manera que se usen y generen **substancias de poca, o ninguna, toxicidad** para la salud humana y para el medio ambiente.
4. Diseñar los productos químicos de manera que conserven la eficacia de su función, pero **reduciendo al máximo su toxicidad.**
5. **Evitar el uso de substancias auxiliares** (disolventes, agentes de separación, etc.). Cuando éstas sean necesarias, que sean inocuas.
6. **Minimizar los requisitos energéticos,** evaluándolos por sus impactos ambientales y económicos. Realizar los métodos de síntesis a **temperatura y presión ambiente.**
7. **Utilizar materias primas renovables,** siempre que sea económica y técnicamente viable.
8. **Evitar el uso de grupos protectores o la modificación temporal de grupos funcionales para convertirlos en buenos grupos salientes,** sobretudo en reacciones de síntesis orgánica.
9. **Los reactivos catalíticos** (tan selectivos como sea posible) **son superiores a los reactivos estequiométricos.**
10. Diseñar los productos químicos de manera que al final de su uso **no persistan en el medio ambiente** y se descompongan dando lugar a productos de degradación inocuos.
11. Desarrollar las metodologías analíticas de manera que permitan su **monitorización en tiempo real,** para poder controlar la formación de substancias nocivas.
12. Escoger las substancias utilizadas en un proceso químico de manera que se **minimize el riesgo de accidentes químicos,** incluyendo fugas, explosiones e incendios.

Es obvio que puede ser imposible cumplir todos los principios de la química verde de manera simultánea.^[Anastas,P.T.2000-3] Asimismo, está claro que nada es completamente inocuo; todas las sustancias y actividades ejercen un impacto debido a su propia naturaleza. Lo que en realidad pretende la química verde es *desarrollar una química lo más benigna posible*, que tenga en cuenta el mayor número posible de los principios enunciados en el Cuadro 2. De acuerdo con Anastas y Williamson,^[Anastas,P.T.1996] está claro que, como en todos los aspectos de la ciencia, no todos los proyectos en química verde van a conseguir condiciones o productos completamente benignos. Lo que es realmente importante es realizar el esfuerzo, pues da a los químicos la oportunidad de desarrollar una nueva manera de ver la química, más satisfactoria, y es seguro que el esfuerzo por esa meta dará como resultado, en muchos de los casos, el desarrollo de una excelente química.

1.2.2 Áreas de la química verde

La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE),* dentro del proyecto *Sustainable Chemistry*, ha identificado varias áreas para el desarrollo de la química verde, que se indican a continuación:[Anastas,P.T.2002]

[Estévez,C.][OCDE,1999][Tundo,P.2000]

- *Uso de de materias primas renovables*: Se prefieren materias primas renovables (como la celulosa, el almidón o el CO₂), frente a las que no lo son (como el petróleo) y productos menos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente.
- *Uso de reactivos inocuos*: Se trata de la substitución de reactivos peligrosos por otros inherentemente menos nocivos. Siempre que sea posible, se prefiere que sean catalíticos.
- *Uso de procesos naturales*: El uso de la biosíntesis, biocatálisis y transformaciones basadas en biotecnología por su eficiencia y selectividad.
- *Uso de disolventes alternativos a los tradicionales*: Se investiga el diseño y uso de disolventes no inflamables, ni tóxicos, como alternativa a los disolventes orgánicos volátiles utilizados actualmente.
- *Diseño de productos químicos más seguros*: Se pretende reducir la toxicidad de los productos manteniendo la eficacia de su función. Para este fin se utiliza el diseño molecular estructural y se consideran los principios de toxicidad y los mecanismos de acción.
- *Desarrollo de condiciones de reacción alternativas*: El diseño de condiciones que permitan obtener el producto con mayor selectividad, reduciendo, la generación de residuos.

* OCDE^[OCDE] es una organización intergubernamental formada por representantes de 29 países industrializados de América del Norte, Europa y el Pacífico, con el fin de responder a problemas internacionales. Su sede se encuentra en París.

- *Minimización del consumo de energía*: Reducción de los impactos ambientales asociados al excesivo uso de energía.
- Otro de los grandes campos por desarrollar que se presentan ante los *químicos verdes* son las tecnologías de *energías renovables*, que están emergiendo como el pilar básico de una futura civilización tecnológicamente avanzada. La contribución de los químicos en este campo es posible básicamente en dos temas: el desarrollo de procesos económicamente factibles para la conversión de energía solar en energía química y la mejora de los procesos de conversión de energía solar en eléctrica.^[Ghosh,A.2001]

Varios de estos puntos se tratarán más ampliamente en diferentes apartados de los Capítulos 2 y 3. El tema de la *catálisis* es de relevancia para el primero de los trabajos publicados que constituyen esta tesis doctoral. El trabajo se basa en el uso de la fotocatalisis heterogénea para la destrucción de contaminantes fenólicos en agua, como proceso compatible con las ideas de la química verde que se acaban de comentar. El uso de *disolventes alternativos* y la *minimización del consumo de energía* son temas relevantes para las otras tres publicaciones que conforman la presente tesis doctoral, basadas en obtención de productos (en concreto, películas de materiales semiconductores) mediante procesos químicos ambientalmente respetuosos, también dentro de la línea de la química verde.

Capítulo 2

Catálisis

Fotocatálisis Heterogénea

2.1 Catálisis

Numerosos investigadores asignan a la catálisis un lugar prominente en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente.^{[An,L.d.2001 et al.][Anastas,P.T.2000-3][Simmons,M.S.1996]} En la literatura que concierne al tema se habla de términos como *catalizador ideal* y *catalizador recuperable ideal*,^[Gladys,J.A.2001] haciendo referencia a catalizadores capaces de dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permitan eliminar subproductos y otros compuestos de deshecho de las reacciones convencionales, y que puedan ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. Adicionalmente, estos catalizadores ideales permiten un menor consumo energético (llevan a cabo las reacciones en condiciones suaves).^[Simmons,M.S.1996] Cabe mencionar que estos términos no se conciben como algo que esté realmente al alcance de los químicos, sino como un objetivo hacia el que deben dirigir sus esfuerzos.

El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación.

En lo que respecta a la *elaboración de rutas catalíticas más limpias*, existen en la literatura multitud de ejemplos aparecidos muy recientemente, en los que se cumplen varios de los objetivos mencionados en relación a los catalizadores ideales y a los principios de la química verde. En general, existe cierta tendencia a heterogeneizar los catalizadores homogéneos. Se trata de combinar las ventajas de la catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la facilidad de recuperación y de reciclado de los catalizadores heterogéneos.^[Lancaster,M.2002] Se describe, por ejemplo, el uso de *complejos metálicos* inmovilizados sobre sílice mesoporosa, que pueden participar en reacciones muy selectivas y que pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados.^[Kurusu,Y. 2000 et al.] Las *zeolitas* (polímeros cristalinos inorgánicos

formados por alúminosilicatos y con estructuras abiertas) también poseen un gran potencial en la síntesis ambientalmente benigna, pues su modificación química permite llevar a cabo reacciones con gran selectividad.^[Chavan,S.P.2001 et al.] También se ha descrito para estos catalizadores su reutilización sin pérdida alguna en su actividad.^[Chavan,S.P.2001 et al.] La **biocatálisis** también ha demostrado ser una tecnología útil para la industria química.^[Faber,K.2000 et al.] En algunos casos ha permitido reacciones que no es posible llevar a cabo fácilmente desde la química orgánica clásica, y en otros casos, ha permitido reacciones muy selectivas que pueden reemplazar varias etapas químicas. Un último ejemplo de rutas catalíticas limpias, para la síntesis de compuestos, consiste en el uso de **óxidos e hidróxidos metálicos** para llevar a cabo reacciones de oxidación a temperatura ambiente, con elevado rendimiento y con recuperación del catalizador.^[Choudari,B.M.2002]

En lo que respecta al uso de la catálisis para la *eliminación de la contaminación*, existen diversos métodos de oxidación que utilizan catalizadores sólidos con este fin.^[Matatov,Y.I.1998] La **fotocatálisis heterogénea**, y otros procesos avanzados de oxidación, son también buenos ejemplos del tema en cuestión.

La **fotocatálisis heterogénea** permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Algunas compañías, sobre todo japonesas, han desarrollado varios productos basados en el TiO₂ con estos fines.^[Anpo,M.2000] Por ejemplo, la compañía *Sharp Co.* (Sharp Co., Ltd.; Daikin Ind., Ltd.; Toyota Home, Ltd.) comercializa fotocatalizadores para la limpieza del aire y *Kurare, Inc.* fabrica fibras textiles antibacterianas que contienen TiO₂. Existen también sistemas superhidrofílicos, autolimpiables, materiales de recubrimiento para coches (*Toto, Inc.*) y cemento que contienen TiO₂. Este

último material puede ser utilizado en los hospitales para mantener las paredes esterilizadas y libres de bacterias (*Taiheiyou Cement, Inc.*).

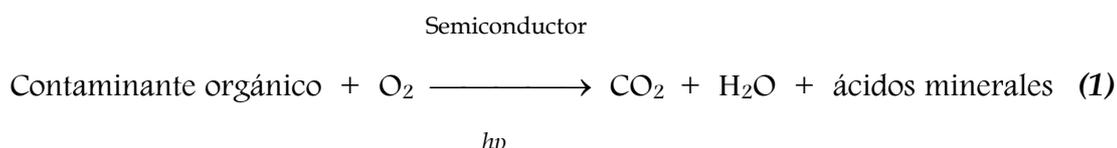
La metodología de destrucción de la contaminación que utiliza TiO_2 cumple varios de los objetivos mencionados en relación a los catalizadores ideales y a los principios de la química verde. Por ejemplo, el TiO_2 es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente (reacción en condiciones suaves, bajo consumo energético), que actúa bajo la acción de luz ultravioleta (que puede ser luz solar), de manera limpia (idealmente, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermedios generados en las reacciones de oxidación) y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente también, puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). En la práctica, es posible que el catalizador vaya desactivándose a medida que tienen lugar los procesos de oxidación en su superficie (por adsorción de especies que bloqueen los sitios activos) y será necesario, entonces, aplicar medidas de reactivación del mismo.

La fotocatalisis heterogénea es el tema principal sobre el que se desarrolla la investigación realizada en el primer trabajo publicado que conforma la presente tesis doctoral. Por este motivo, se presenta a continuación un amplio desarrollo del tema.

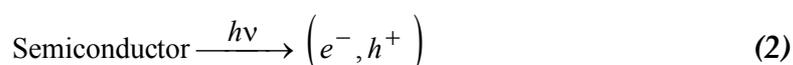
2.2 Fotocatálisis heterogénea

2.2.1 Introducción. Aspectos generales

El término *fotocatálisis* se introdujo en el glosario de la ciencia a principios del 1930. Cuando se habla de fotocatálisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.^[Braslavsky,S.E.1988] Una de las aplicaciones de la fotocatálisis, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador. En este caso, se habla de fotocatálisis heterogénea porque las fotoreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocatálisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda.^[Hoffmann,M.R.1995]



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares *vacíos* (los huecos) que han dejado en la banda de valencia.

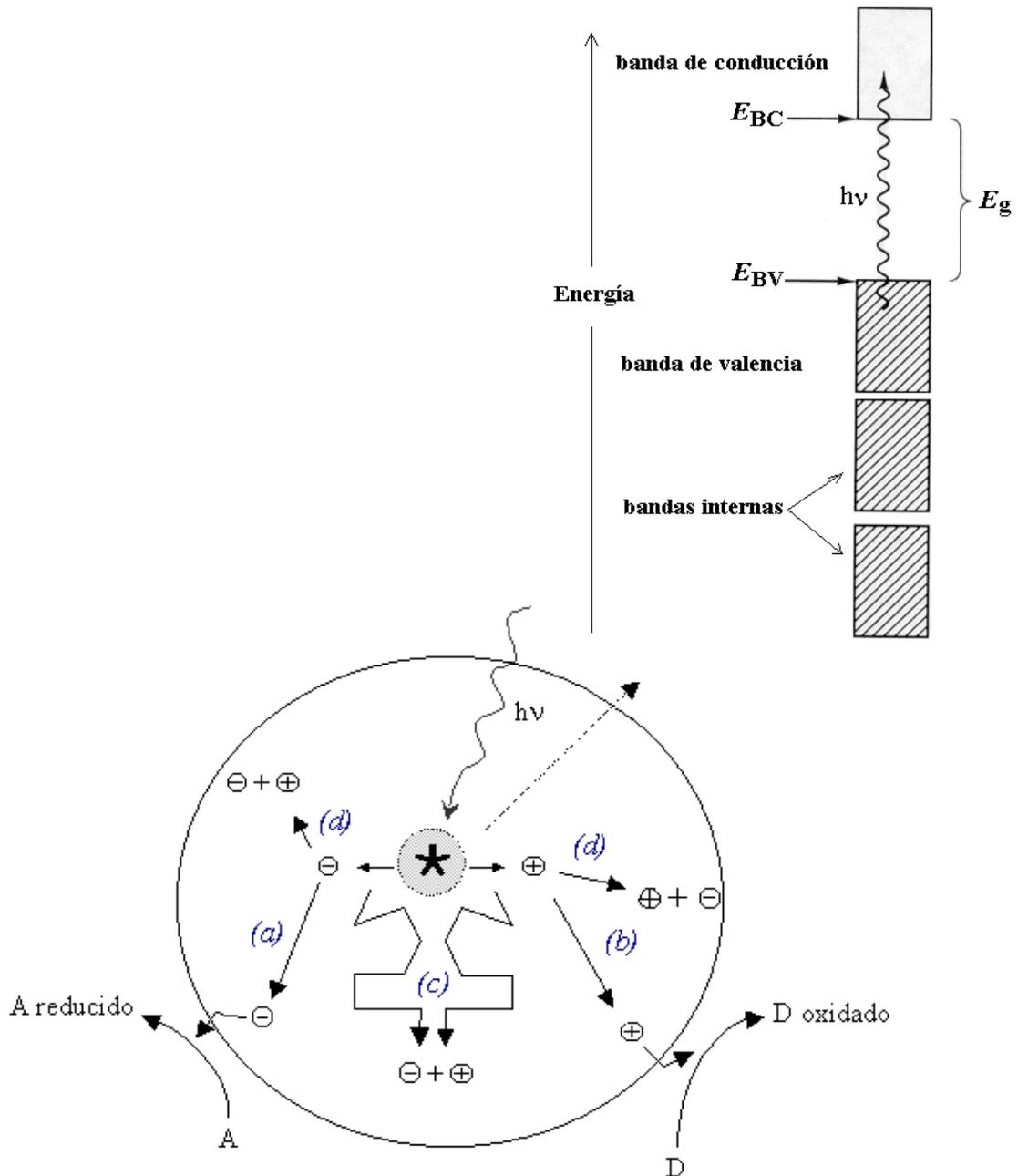


Fig. 2.— Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de semiconductor tras la excitación electrónica.^{[Mills,A.1997][Linsebigler,A.1995]} En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (a) y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un dador de electrones (b). La recombinación electrón-hueco puede tener lugar en el interior de la partícula (c) o en su superficie (d).

Tal como muestra la Figura 2, los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una *transferencia electrónica* con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente.^[Serpone,N.1996] Los electrones reducen a un aceptor de electrones, *A*, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada) tal como muestra el camino *a*. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie *D* dadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (camino *b*).^[Hoffmann,M.R.1995] Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por tanto, la captura de un electrón por parte de una especie *A* genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie *D* genera un catión radical D^+ .^[Fox,M.A.1993] Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa.

Los requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran esquemáticamente en la Figura 3. La reducción fotoinducida está permitida termodinámicamente (ΔG° negativo) para moléculas con un potencial de reducción menos negativo que el límite de la banda de conducción del semiconductor (excepto si existen limitaciones cinéticas).^[Fox,M.A.1993] Por consideraciones similares, la oxidación fotoinducida puede ocurrir a cualquier molécula que posea un potencial de oxidación menos positivo que el límite de la banda de valencia del semiconductor, siempre que la velocidad de formación del catión radical sea competitiva desde el punto de vista cinético con los otros procesos que se muestran en la Figura 3. Cabe mencionar que existen varios procesos con gran influencia sobre la transferencia electrónica interfacial, como son la variación de los potenciales electroquímicos (niveles de Fermi) de las dos

fases para llegar al equilibrio, la formación de capas de carga espacial y el doblamiento de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor,^{[Grätzel,M.1989][Linsebigler,A. 1995]} que ocurren cuando éste se halla en una solución de electrolito que contiene un par redox.

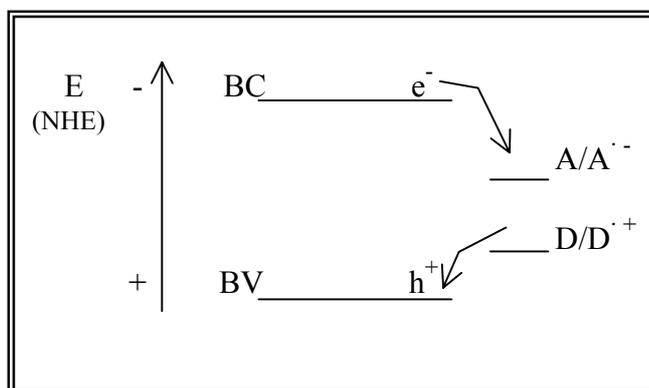


Fig. 3.— Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor.

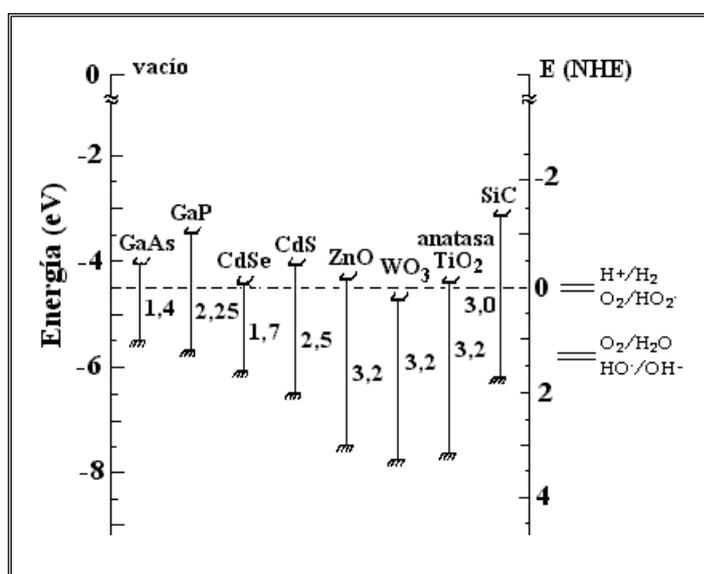
En competición con el proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra el de *recombinación electrón-hueco*. La recombinación puede ocurrir tanto en el interior de la partícula de semiconductor (camino *c*) como en su superficie (camino *d*), y va acompañada de liberación de calor. Debe señalarse que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocátalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.^[Fox,M.A. 1993] Evitar este proceso constituye un área de investigación importante en fotocátalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de los semiconductores. Más adelante se comentan algunas de las estrategias que se investigan actualmente para evitar este proceso (página 48).

En la presente investigación se ha trabajado con el semiconductor dióxido de titanio (TiO_2). Se explican a continuación sus características y los procesos fotocatalíticos que tienen lugar en su superficie.

2.2.2 Características del óxido de titanio (TiO₂)

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros, son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores, que pueden utilizarse como fotocatalizadores, son los que aparecen en la Figura 4. De entre todos ellos, el TiO₂ es, por diversos motivos, el semiconductor más utilizado para aplicaciones ambientales.^[Tahiri,H. 1996] En primer lugar, muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO₂, y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO₂. En contraste, son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen de un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO₂. En segundo lugar, el potencial redox del par H₂O/·OH (OH· + e⁻ → OH⁻) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Este hecho, como se verá más adelante, tiene un interés especial. Otros motivos para la gran utilización del TiO₂ son su estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y su estabilidad bajo iluminación. Por último, el TiO₂ es químicamente inocuo y es barato.^{[Hoffmann,M.R.1995][Tahiri,H.1996]}

Fig. 4.— Potenciales de banda de diferentes semiconductores en electrolito acuoso a pH=1. El eje de la izquierda muestra la escala de energía respecto al vacío y el de la derecha respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). De la referencia [Linsebigler, A. 1995], modificado con datos de la referencia [Mills,A.1997].



Otros semiconductores con actividad fotocatalítica, como el óxido de cinc, el sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, no son estables en todo el rango de pH y sufren procesos de fotocorrosión. Respecto al ZnO, a pesar de tener posiciones de límite de banda muy similares a las del TiO₂, sufre fotocorrosión inducida por autooxidación, que da lugar a la formación de Zn(OH)₂ en la superficie de las partículas de ZnO y a la aparición de Zn²⁺ en disolución, lo cual acaba conduciendo a la inactivación del catalizador.^{[Hoffmann,M.R.1995][Peral,J.1988]} Por otro lado, el CdS y los óxidos de hierro, a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar (energía de salto de banda pequeña), tampoco son apropiados, pues el CdS se descompone dando lugar a especies solubles de Cd²⁺, ambientalmente nocivas,^[Hoffmann,M.R.1995] y los óxidos de hierro también sufren corrosión.

Respecto a la respuesta espectral del TiO₂, cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 i 3,23 eV,^[Rajeshwar,K.1995] según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO₂ sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar,^{[Gerdes,R.1997][Linsebigler,A.1995][Wilke,K.1991]} que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm, como se muestra en la Figura 5.

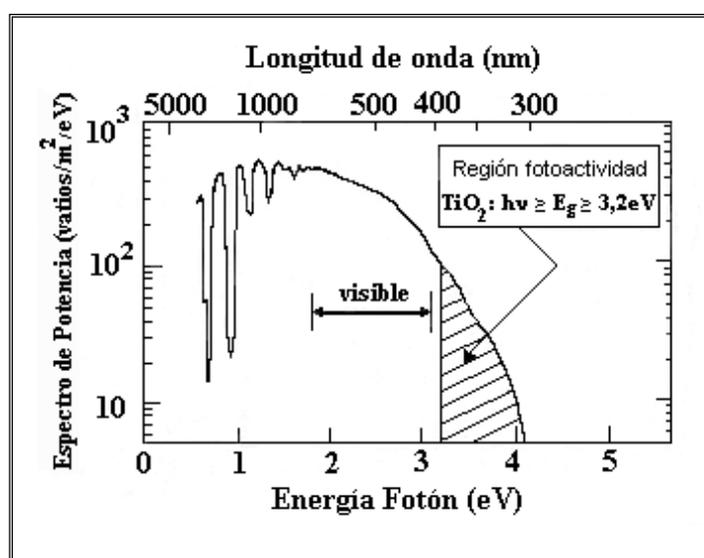
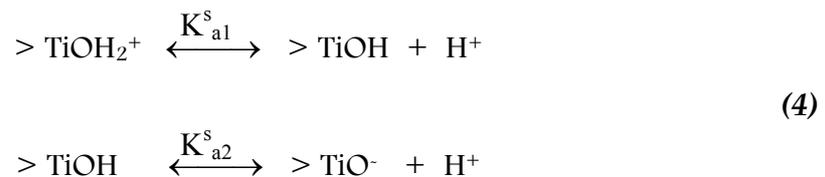


Fig. 5.— Espectro de la radiación solar.^[Linsebigler,A.1995] El TiO₂ es activo en la zona rayada (por debajo de 400nm), que corresponde a un 5% de la intensidad del espectro de la radiación solar.

La estructura cristalina del TiO₂ más estable termodinámicamente es la estructura de **rutilo**.^[Samsonov,G.V.1982] Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la **anatasa**, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental.^[Hoffmann,M.R.1995] ^[Linsebigler,A.1995] Ambas estructuras pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO₆, siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura de anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice).^[Linsebigler,A.1995] Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes.

La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera. En el caso del TiO₂ el principal grupo funcional anfótero es el *titanol*, >TiOH.^[Hoffmann,M.R.1995] Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO₂ presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



donde K_{a1} es la constante de acidez de la primera disociación ácida y K_{a2} es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH del punto de carga cero (*zero point charge*), pH_{zpc}, viene dado por la mitad de la suma de los dos pK_a superficiales:^[Hoffmann,M.R.1995]

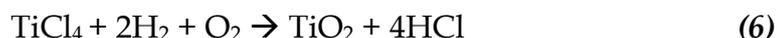
$$\text{pH}_{zpc} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (5)$$

Dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del polimorfo de TiO₂ utilizado e, incluso, del método de síntesis del mismo, los diferentes grupos de investigación utilizan, para tener un punto de referencia común con

el que comparar sus resultados, el TiO₂ P25 de la compañía Degussa. Este material posee una elevada actividad fotocatalítica. Precisamente, es este el semiconductor utilizado en la investigación sobre fotocatalisis heterogénea que corresponde al primer trabajo publicado de esta tesis doctoral. Sus características se describen a continuación.

2.2.2.1 Características del TiO₂ Degussa P25

El TiO₂ Degussa P25 (DP25) se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C:[Ettlinger,M.][Mills,A.1997]



El óxido consiste en una mezcla 80:20% de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotoreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a que la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo) promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación.[Bickley,R.I.1991] También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos (SiO₂ <0,2%, Al₂O₃ <0,3%, Fe₂O₃ <0,01%) y de HCl (<0,3%). Se trata de un material no poroso, con una densidad de 3,7 g·cm⁻³ y un área superficial BET de 55±15 m²g⁻¹. [Ettlinger,M.] Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm, que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1 μm.[Mills,A.1997]

Su pH superficial es 6,25, que coincide con su punto de carga cero, derivado de los pK_a de las dos reacciones ácido-base superficiales que pueden tener lugar, con pK_{a1}=4,5 y pK_{a2}=8.[Kormann,C.1991] La interacción con dadores o aceptores de electrones catiónicos se verá favorecida a pH elevado, bajo las condiciones en las que pH>pH_{zpc}, mientras que los dadores y aceptores aniónicos se

adsorberán preferentemente a pH bajo, en las condiciones en las que $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$.^[Hoffmann, M.R. 1995]

Martin et al. han calculado los valores de los potenciales de la banda de conducción y de la banda de valencia para el DP25, y han dado los valores de -0,3 y 2,9 V, vs NHE a pH=0, respectivamente.^[Martin, S.T. 1994]

2.2.3 Principales procesos electroquímicos en la superficie del TiO₂ iluminado

En la Figura 6 se muestra el esquema reactivo de los principales procesos electroquímicos que se producen en la superficie del TiO₂ iluminado.

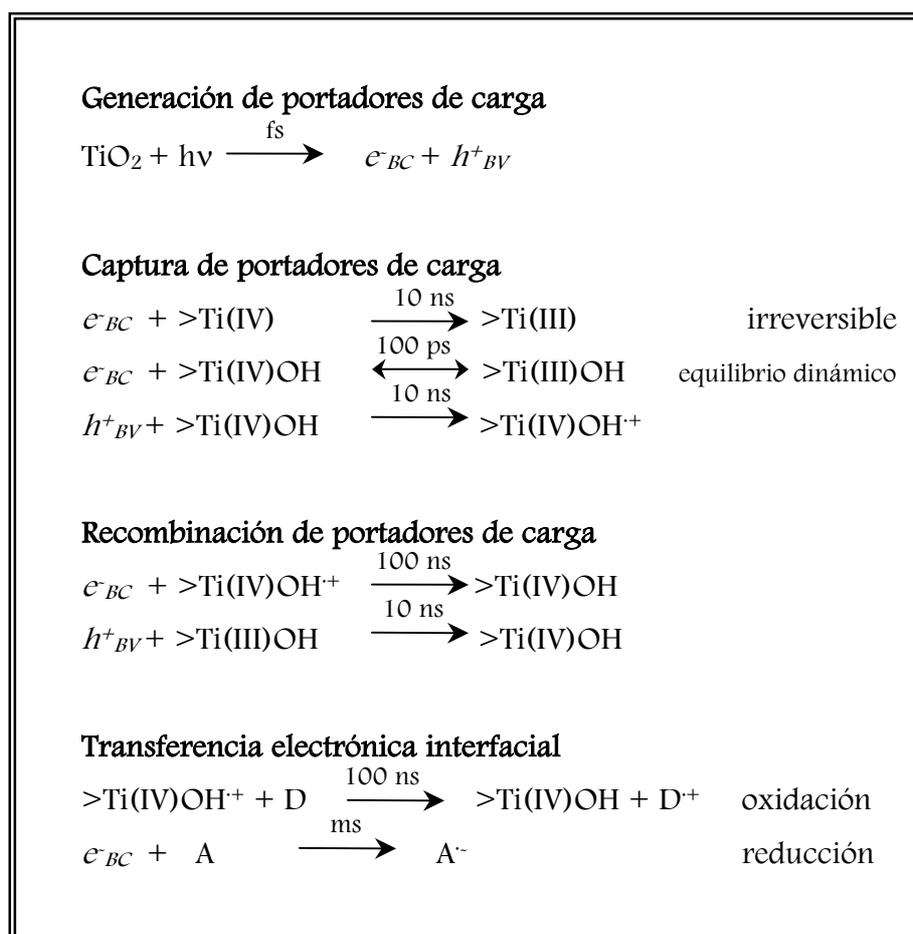


Fig.6.— Cinética de los principales procesos en fotocatalisis heterogénea. Los intervalos de tiempo que se dan en la figura se han medido mediante la técnica de fotólisis de destello (laser flash photolysis).^[Hoffmann, M.R. 1995]

La irradiación del TiO_2 , con luz de energía superior a E_g , genera electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, siendo ambos rápidamente capturados en la superficie del semiconductor (en un tiempo de 100 ps en el caso de los electrones y en 10 ns en el caso de los huecos). Los electrones capturados permanecen como centros $>\text{Ti(III)}$ o como centros $>\text{Ti(III)-OH}$. Los huecos permanecen como centros $>\text{Ti(IV)-OH}^+$. Estos huecos capturados en la superficie son relativamente poco reactivos respecto a su recombinación con los electrones. Aún así, tanto ellos, como los huecos libres, pueden recombinarse con los electrones capturados, en un tiempo entre 10^{-11} y 10^{-6} s,^[Linsebigler,A.1995] generando de nuevo la especie $>\text{Ti(IV)OH}$. La especie $>\text{Ti(IV)OH}$ también puede formarse por oxidación de un sustrato sobre los grupos $>\text{Ti(IV)-OH}^+$, en un tiempo de 100 ns.

Para conseguir una conversión fotoquímica efectiva, es necesario retardar la recombinación del par electrón-hueco fotogenerados. Para ello hay que capturar el electrón, el hueco, o ambos, muy rápidamente en la interfase sólido-electrolito, antes de que se recombinen.^{[Fox,M.A.1993][Hoffmann,M.R.1995]} Un proceso tan rápido sólo puede tener lugar si las especies que retendrán al electrón o al hueco se hallan adsorbidas sobre la superficie del catalizador previamente a la llegada del fotón al semiconductor.^{[Fox,M.A.1993][Linsebigler,A.1995]}

2.2.4 Procesos de oxidación y reducción de especies adsorbidas

Muchos de los intermedios que se forman a lo largo de la mineralización total de los sustratos orgánicos presentes en suspensiones acuosas de TiO_2 son polihidroxilados.^{[Hoffmann,M.R.1995][Terzian,R.1990]} Se ha propuesto la existencia de dos *mecanismos de oxidación*, que se describen a continuación.^[Hoffmann,M.R.1995]
^{[Linsebigler,A.1995][Nosaka,Y.1998]} Según el primer mecanismo, los huecos fotogenerados podrían oxidar directamente a los compuestos adsorbidos en la superficie del

semiconductor, de acuerdo con la reacción $D_{\text{ads}} + h^+_{\text{BV}} \rightarrow D^+_{\text{ads}}$. En el segundo mecanismo, los huecos podrían oxidar primero al agua adsorbida, o a los grupos hidroxilo, para formar el radical $\text{Ti(IV)-OH}\cdot$: [Hoffmann, M.R.1995] [Nosaka, Y.1998] [Serpone, N.1996]



A continuación, el radical hidroxilo oxidaría a un compuesto adsorbido en la superficie del semiconductor y se generarían intermedios hidroxilados, que evolucionarían hacia los productos finales de la mineralización. Se ha verificado la existencia de radicales hidroxilo e hidroperóxido en soluciones acuosas de TiO_2 iluminado mediante estudios de resonancia de espín electrónico (ESR). [Anpo, M.1985] [Ceresa, E.M.1983] [Jaeger, C.D.1979] Se ha visto que la captura de un hueco en forma de un radical $\text{OH}\cdot$ en la superficie de TiO_2 tiene lugar con una velocidad de $6,0 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. [Lawless, D.1991] Este radical $\text{OH}\cdot$ enlazado a la superficie es químicamente equivalente a un hueco capturado en la superficie y, por este motivo, muchos investigadores utilizan ambos términos como equivalentes. [Hoffmann, M.R.1995] [Lawless, D.1991]

Algunos de los estudios realizados hasta ahora consideran que en el proceso de fotocatalisis heterogénea existe competencia entre los dos mecanismos de oxidación propuestos. [Fox, M.A.1993] [Matthews, R.W.1988] Por ejemplo, se ha sugerido que en soluciones de fenol concentradas (recubrimientos superficiales del sustrato elevados) la oxidación del sustrato se inicia por la captura de los huecos, mientras que, en soluciones diluidas el radical hidroxilo difunde hacia el seno de la solución y la oxidación tiene lugar, preferentemente, a través de reacciones en fase homogénea con el radical hidroxilo fotogenerado. [Fox, M.A.1993] Fox et al. han sugerido que, en el mejor de los casos, el grupo $\text{OH}\cdot$ sólo puede recorrer unas pocas distancias atómicas desde la superficie del fotosensibilizador hacia el interior de la solución. [Fox, M.A.1993] Por otro lado, otros estudios argumentan que el sustrato no reacciona directamente con el hueco, y que la transferencia electrónica oxidativa tiene lugar exclusivamente a través de un

radical hidroxilo enlazado con la superficie, o de una especie equivalente.^[Hoffmann,M.R.1995] Estas investigaciones sugieren que el radical hidroxilo es la principal especie reactiva oxidante en el TiO₂ fotoactivado, basándose en el hecho de que los intermedios de reacción observados son típicamente hidroxilados, como ya se ha comentado anteriormente. Muchos investigadores argumentan, sin embargo, que la diferenciación entre los dos mecanismos de oxidación propuestos no es posible a partir de la identificación de los intermedios de reacción porque estos serían idénticos en ambos casos.^[Nosaka,Y.1998] De hecho, los intermedios formados en el segundo mecanismo podrían resultar del primer mecanismo si el compuesto oxidado (el catión D⁺) reaccionara con agua.^[Serpone,N.1996-2]

Respecto a los *procesos de reducción*, en la mayoría de experimentos y aplicaciones de la fotocatalisis, el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor actúa como aceptor primario de los electrones fotogenerados en la banda de conducción.^[Fox,M.A.1993] Algunos investigadores consideran que esta reacción es el paso limitante de la velocidad cuando se trabaja con TiO₂.^[Gerischer,H.1991 et al.] El papel esencial del O₂ molecular (y del H₂O) se reconoció por primera vez hace casi una década,^[Tahiri,H.1996] cuando se vio que, a menudo, la actividad fotocatalítica se ve suprimida casi de manera total en ausencia de oxígeno.^[Fox,M.A.1993] En medio acuoso equilibrado con aire, el oxígeno molecular preadsorbido se reduce para dar lugar al anión radical superóxido $O_{2(ads)}^-$, que continúa reduciéndose para dar lugar al dianión peróxido, $O_{2(ads)}^{2-}$.^[Serpone,N.1996-2] Alternativamente, una secuencia de protonación-reducción - protonación genera peróxido de hidrógeno, que puede contribuir a la degradación de dadores de electrones orgánicos e inorgánicos,^[Fox,M.A.1993] bien actuando como aceptor directo de electrones o bien como fuente indirecta de radicales hidroxilo por escisión homolítica en la superficie del fotosensibilizador.^{[Hoffmann,M.R.1995][Tahiri,H.1996]} El papel preciso de estas especies de oxígeno todavía está indeterminado.^[Sehili,T.1989]

Por último, es interesante comentar el papel del O_2 en la fotoactividad de los polimorfos de TiO_2 . Se ha mencionado anteriormente que la estructura de rutilo posee menor fotoactividad que la de anatasa a pesar de que las dos formas de TiO_2 son termodinámicamente capaces de reducir al O_2 . La menor fotoactividad del rutilo se asigna a su menor capacidad para adsorber O_2 , lo cual conduce a una mayor velocidad de recombinación electrón-hueco.^{[Fox,M.A.1993][Sclafani,A.1991]}

2.2.5 Cinética de los procesos de fotocatalisis heterogénea. Cinética de Langmuir-Hinshelwood

Numerosos estudios han demostrado que la adsorción de compuestos químicos en la superficie de semiconductores sigue la isoterma de adsorción de Langmuir.^{[Fox,M.A.1993][Hoffmann,M.R.1995][Matthews,R.W.1988][Mills,A.1997]} También se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H).^{[Fox,M.A.1993][Hoffmann,M.R.1995][Matthews,R.W.1988][Mills,A.1997][Ollis,D.F.1989]}

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.

Según el modelo de L-H para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional al recubrimiento superficial, el cual puede relacionarse con la concentración en equilibrio del reactivo en fase homogénea a partir de la isoterma de adsorción

de Langmuir. De acuerdo con esto, el modelo cinético de L-H acepta que la isoterma de adsorción de Langmuir describe adecuadamente la relación entre el recubrimiento superficial de la especie A en la superficie del catalizador, θ_A , y la actividad, a_A , (o la concentración, C_A) de la misma especie presente en la fase fluida. Este hecho indica que la especie A se encuentra en equilibrio de adsorción - desorción (en oscuridad) entre la superficie del catalizador y la fase fluida.^[Cunningham,J.1990] La relación matemática es de la forma:

$$\theta = \frac{K_{ads}a}{1 + K_{ads}a} = \frac{K_{ads}C\gamma}{1 + K_{ads}C\gamma} = \frac{K'_{ads}C}{1 + K'_{ads}C} \quad (8)$$

donde θ es el recubrimiento superficial, a es la actividad del sustrato en la solución acuosa, C es la concentración inicial del sustrato, γ es el coeficiente de actividad del sustrato y K'_{ads} es la constante aparente de equilibrio de adsorción (coeficiente de adsorción).

De acuerdo con lo comentado anteriormente, la velocidad de la degradación fotocatalítica obedecerá una ecuación de la forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (9)$$

donde k es la constante aparente de velocidad de la reacción que transcurre en el centro activo de la superficie del catalizador.

Otra asunción implícita al modelo de L-H es que las velocidades de adsorción - desorción superficial del sustrato son mayores que la de cualquier reacción química posterior y, por tanto, el paso limitante de la velocidad es la reacción de las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Por último, también asume que los productos de la reacción no bloquean los centros activos.^[Fox,M.A.1993]

La interpretación formal de K es diferente para cada esquema de reacción. Por ejemplo, Turchi y Ollis^[Turchi,C.S.1990] han propuesto cuatro posibles esquemas de reacción para el ataque del radical $\text{OH}\cdot$ en reacciones de degradación

fotocatalítica sobre TiO_2 . En todos ellos, la ecuación de velocidad tiene la misma forma que la propuesta en la ecuación 9. No obstante, la interpretación fundamental de la constante K es diferente en cada caso, y ninguna es completamente equivalente a la isoterma de adsorción en oscuridad. Conviene mencionar que los valores de K medidos a partir de isotermas de adsorción en oscuridad acostumbran a ser menores que los obtenidos a partir de estudios cinéticos de degradación fotocatalítica sobre superficies irradiadas de semiconductores.^[Mills,A.1994]

La constante de velocidad, k , es una constante de proporcionalidad que da una medida de la reactividad intrínseca de la superficie fotoactivada frente al sustrato.^[Mills,A.1994] Se ha visto también que k es proporcional a I_a^θ , donde I_a es la velocidad con que la superficie del semiconductor absorbe luz de energía superior a su salto de banda, y θ es un exponente igual a 0,5 o 1, respectivamente, a elevadas o bajas intensidades.^{[Mills,A.1994][Turchi,C.S.1990]} De esta manera, sólo se pueden comparar las constantes de velocidad de diferentes reactivos cuando el catalizador y las fuentes de iluminación utilizadas son las mismas.^[Ollis,D.F.1989]

Aunque K y k se supone que son parámetros independientes, de hecho, parecen depender el uno del otro.^[Hoffmann,M.R.1995] Este comportamiento es consecuencia del cambio que experimentan las constantes de adsorción de equilibrio en presencia de irradiación. De hecho, la irradiación puede inducir a la fotoadsorción o fotodesorción de los sustratos sobre la superficie del catalizador. En estos casos K parece ser una función de la intensidad de la luz, de la misma manera que lo es k .

La ecuación de velocidad (9) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{C} \quad (10)$$

Así, la linealidad de una representación de $1/r$ vs $1/C$ prueba la validez del modelo de L-H, donde $1/k$ es el punto de corte con el eje de ordenadas y $1/(kK)$ es la pendiente de la recta. Muchas reacciones fotocatalíticas muestran buena linealidad en estas representaciones. Desafortunadamente, este ajuste no se puede tomar como una prueba sólida de preadsorción del sustrato y del oxidante sobre el catalizador porque esta misma ley de velocidad puede describir también la cinética de reacciones que transcurren en fase homogénea,^[Turchi,C.S.1990] o en las cuales el sustrato está adsorbido y el oxidante libre, o el oxidante adsorbido y el sustrato libre.^[Fox,M.A.1993]

Con el fin de tratar reacciones que involucran la competición entre dos o más especies por un único lugar de adsorción, se ha sugerido la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC}{1+KC+\sum_i K_i C_i} \quad (11)$$

donde i es una especie adsorbida competitivamente, que puede ser, por ejemplo, una molécula de disolvente, un intermedio de la reacción, otro reactivo o algún componente no reactivo presente en la disolución.^{[Fox,M.A.1993][Ollis,D.F.1989]} De la misma manera que en otras áreas de la catálisis heterogénea, estas adsorciones simultáneas influyen en la cinética de reacción observada.

El tratamiento de L-H tiene algunas limitaciones.^[Fox,M.A.1993] Por ejemplo, como ya se ha visto, la asunción básica del modelo cinético de L-H es la preadsorción superficial. Según esto, se esperaría observar un amplio rango de velocidades de reacción de fotocatalisis originado por las diferencias en la afinidad de adsorción de los diferentes sustratos sobre una superficie dada de semiconductor. No obstante, las velocidades de reacción observadas son bastante similares en las diferentes reacciones que se han estudiado.^[Turchi,C.S.1990]

2.2.6 Líneas actuales de investigación en fotocátalisis heterogénea (1999-2002)

En este apartado se presentan las líneas actuales de investigación en fotocátalisis heterogénea, basadas principalmente en las publicaciones aparecidas entre los años 1999 y 2002, que corresponden al periodo que va del inicio de la presente tesis doctoral hasta su conclusión.

En los años 1999 y 2000 aparecieron en los principales registros internacionales alrededor de 250 publicaciones anuales en este campo, siendo Japón y China, con gran diferencia, los países con mayor número de publicaciones, seguidos por Estados Unidos. En el año 2001, el número de publicaciones sobre fotocátalisis heterogénea fue considerablemente mayor, alrededor de 350, y en el año 2002, a principios de diciembre, habían aparecido unas 280.

i. Principal línea de investigación: Investigación ambiental aplicada

La investigación en fotocátalisis heterogénea durante los años 70 y 80 se dedicó, principalmente, a la conversión fotovoltaica y al almacenamiento de energía. Más tarde, los principales intereses fueron la síntesis, procesado y caracterización de nuevos materiales semiconductores, en relación con industrias como la electrónica. Actualmente, la principal línea de investigación en fotocátalisis heterogénea es la que se refiere a la *investigación ambiental aplicada*, es decir, al uso de esta técnica para la descontaminación de agua y aire utilizando TiO_2 como fotocatalizador (existe también algún ejemplo de tratamiento de suelos). La Tabla 1 recoge ejemplos de compuestos inorgánicos que han sido tratados mediante fotocátalisis heterogénea, por ser contaminantes de aguas o de suelos. Asimismo, también se recogen en esta Tabla algunos de los compuestos orgánicos que han sido degradados mediante fotocátalisis

Tabla 1. — Continuación:

Compuestos orgánicos presentes en agua	
<u>SUBSTRATO/REFERENCIAS</u>	<u>SUBSTRATO/REFERENCIAS</u>
<p>➤ COMPUESTOS AROMÁTICOS NO CLORADOS: feno] [Araña,J.2001][Dombi,A.2002][Peiró,A.M.2001] [Yawalkar,A.A.2001][Zhang,L.2001] catecol y guayacol [Peiró,A.M.2001] 4-nitrofenol][Molinari,R.2001][HerreraMelián,J.A.2001][Lea,J.2001] nitrobenzono [Herrmann,J.M.2002] anilina [Wenhua,L.2000] anilinas monosustituídas [San,N.2002] resorcinol [Duczmal,L.1999] ácido benzoico [Ajmera,A.A.2002] ácido 1,2,4-benceno tricarbóxico [Assabane,A.2000] ácido 2-clorobenzoico [Herrmann,J.M.2002] benzamida [Heintz,O.2000] dodecibencenosulfonato [Jiménez,A.E.2000] benzamida [Piscopo,A.2001] benzidrol [Vijaikumar,S.2002] fenantreno [Wen,S.2002] ácido p-nitrotolueno-o-sulfónico [Parra,S.2001] 17-β-oestradiol [Coleman,H.M.2000]</p> <p>➤ COMPUESTOS AROMÁTICOS CLORADOS: 2-clorofenol [Doong,R.-A.2001][Peiró,A.M.2001] 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol [Herrmann,J.M.2002] 3,4-diclorofenol [Axelsson,A.-K.2001] 1,2-diclorobenceno [Lin,H.F.2002] 4-clorobenzoico [Dionysiou,D.D.2001] ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico [Bianco-Prevot,A.2001]</p> <p>➤ ÁCIDOS DE CADENA CORTA: ácido oxálico [Krysa,J.1999] ácido acético [Heintz,O.2000] ácido butanoico [Guillard,C.2000] ácido fórmico [Dijkstra,M.F.J.2001][Miller,L.W.1999] ácido glioxílico [Ekström,G.N.1999] ácidos dihidrocinámico y trans-cinámico [Grimes,S.M.2001] ácidos dihidrocafeico y trans-cafeico [Grimes,S.M.2001] ácido ftálico [Taborda,A.V.2001] ácido tereftálico [Ishibashi,K.-I.2000] ácido maleico [Herrmann,J.M.2002]</p> <p>➤ ÉTERES: etil t-butil éter [Barreto,R.D.2000] di-i-propil éter y etil-t-butil-éter[O'Shea,K.E.2002] t-amil metil éter [Barreto,R.D.2000][O'Shea,K.E.2002] t-butil metil éter [O'Shea,K.E.2002][Sahle-Demessie,E.2002]</p>	<p>➤ DIOXINAS: p-dibenzodioxinas [Choi,W.2000][Muto,H.2001]</p> <p>➤ PESTICIDAS: derivados de carbamato [Tanaka,K.1999] derivados de tiocarbamato [Vidal,A.1999] derivados de sulfonilurea [Maurino,V.1999] formetanato [Marinas,A.2001] varios pesticidas comerciales [Malato,S.1999-2] acrinatrin [Malato,S.1999] metalaxil [Topalov,A.1999] terbacil [Muneer,M.2001] vydate L (24% oxamyl) [Malato,S.2000] 2,4,5-tribromoimidazola [Muneer,M.2001] 2,2-diclorovinilfosfato (<i>Diclorvos</i>) [Balkaya,N.1999] Pirimetani] [Agüera,A.2000]</p> <p>➤ COLORANTES: de tipo azo (Reactive Red 15, Reactive Red 24, Cationic Blue X-GRL, Acid Orange 7, Rojo Congo, etc.) [Bumpus,J.A.1999 <i>et al.</i>][Feigelson,L.2000] de tipo tiazina [Feigelson,L.2000] azul de metileno [Houas,A.2001][Lee,B.-N.1999] sulfrodamina B [Liu,G.2000] tipo indigoide [Galindo,C.2001][Vautier,M.2001] naranja de metilo [Ruan,S.2001]</p> <p>➤ OTROS: bromoetanos (CBr₄,CHBr₃, CH₂Br₂)[Calza,P.1999] 1,10-diclorodecano [El-Morsi,T.M.2000] cloruro de vinilo [Sano,T.2001] polivinil alcohol [Chen,Y.2001] 1,2-propilenglicol [Araña,J.2001] 4,4-dinitroestilbeno-2,2'-disulfonato [Rachel,A.2002] triazina [Hequet,V.2001] derivados triazolidina [Guillard,C.2002] ftalocianinas [Kaliya,O.L.1999] 9-acetilantraceno [Carrieri,G.1999] EDTA [Babay,P.A.2001] ácidos húmicos [Gonenc,D.2001][Palmer,F.L.2002] petróleo en agua de mar [Ziollli,R.L.2002] efluentes de blanqueo de la industria papelera [Yeber,M.C.1999] agua subterránea contaminada [Zhang,Z.2002]</p>

A la vista de la Tabla 1, es evidente el gran interés actual por el estudio de la degradación de compuestos tóxicos mediante fotocátalisis heterogénea. Estos estudios consisten, básicamente, en el seguimiento de las cinéticas de degradación de los compuestos (que suelen ajustarse al modelo de L-H, como ya se ha comentado anteriormente), y en la detección de los intermedios de reacción, con el fin de establecer los mecanismos de la degradación y comprobar que no tiene lugar la generación de productos de mayor toxicidad que la de los reactivos iniciales. Este hecho es especialmente importante en el caso de que la mineralización no sea completa. También se suele estudiar el efecto de algunas variables de reacción sobre la cinética de los procesos. Por ejemplo, el pH determina la carga superficial del catalizador y la especiación del sustrato.^{[Mills,G.1993][Tunési,S.1999]} La intensidad de la luz incidente es importante porque un exceso de luz promueve una recombinación electrón-hueco más rápida, con la consiguiente disminución de la fotoeficiencia.^{[Choi,W.2000][Trillas,M.1993]} Generalmente, las reacciones fotocatalíticas no son muy sensibles a pequeñas variaciones de la temperatura. Sin embargo, algunos procesos como la adsorción o desorción de los sustratos en la superficie del semiconductor, si que se ven influenciados por esta variable. La capacidad de adsorción de los sustratos en la superficie del semiconductor^[Noguchi,T.1998] y el área superficial del semiconductor^[Karakitsou,K.E.1993] también son parámetros determinantes, porque las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la interfase semiconductor - líquido. También son factores importantes la concentración de sustrato y de catalizador,^[Choi,W.2000] y la presencia de sustratos que puedan competir por los mismos lugares activos de la superficie del catalizador.^{[Bravo,A.1993][Kormann,C.1991]}

Las técnicas instrumentales que se emplean de manera más habitual en el estudio de la degradación de compuestos orgánicos son el análisis del carbono orgánico total (COT),^[Herrmann,J.M.2002] que proporciona una medida del grado de mineralización del substrato, y la cromatografía de gases (CG)^[Assabane,A.2000] o líquida (CL),^{[Assabane,A.2000][Herrmann,J.M.2002][Marinas,A.2001]} acopladas, en algunos casos, con la espectrometría de masas (EM).^{[Agüera,A.2000][El-Morsi,T.M.2000]} La espectroscopia de infrarrojo (IR) puede proporcionar información *in situ* sobre reacciones que transcurren en solución acuosa,^[Houas,A.2001 et al.] La espectroscopia de infrarrojo (IR) puede proporcionar información *in situ* sobre reacciones que transcurren en solución acuosa,^{[Chen,Y.2001][Ekström,G.N.1999 et al.][Galindo,C2001.][McQuillan,A.J.2001]} y también fuera del medio de reacción, cuando se analizan las especies adsorbidas sobre el catalizador tras la reacción.^[Araña,J.2001] La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN),^{[Galindo,C.2001][Topalov,A.1999]} y la técnica de fluorescencia^{[Ishibashi,K.-I.2000][Marinas,A.2001]} también se han aplicado recientemente al estudio *in situ* de las reacciones de degradación en fase líquida, con el fin de estudiar los mecanismos de reacción.

ii. Otras líneas de investigación en fotocatalisis heterogénea

ii.i Diseño de reactores

El primer estudio de tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea lo realizó Carey en 1976,^{[Aurian,V.A.1988][Carey,J.H.1976]} y sin embargo, esta técnica no ha conseguido todavía una aplicación comercial extensa. Un gran reto en ese sentido es el desarrollo de nuevos diseños de reactores y de modelos matemáticos. Existe un elevado número de trabajos publicados sobre estos temas, en los que se estudian parámetros importantes, como son la cinética de reacción intrínseca, la fuente de luz UV (que puede ser luz solar),^{[Alfano,O.M.2000][Feitz,A.J.2000][Franke,R.1999][Funken,K.-H.2001][Romero,M.1999][Zhang,L.2001]} la eficiencia de la irradiación,^[Alfano,O.M.2000] el área superficial específica iluminada^{[Buechler,K.J.1999][Davydov,L.2001][Puma,G.L.1999][Ray,A.K.1999]} y la velocidad de transferencia de masa.^[Dijkstra,M.F.J.2001]

Otros dos puntos especialmente interesantes son la posibilidad de escalado^[Mukherjee,P.S.1999] y la configuración del catalizador.^[Martin,C.A.1999]

Respecto a la posibilidad de escalado, por ejemplo, en la planta solar de Almería^[Malato,S.2002] y en Sidney (Australia)^[Feitz,A.J.2000] se están realizando grandes avances en el desarrollo de experimentos fotocatalíticos a escala de planta piloto, para tratar aguas residuales utilizando luz solar.

En relación a la configuración del catalizador, existen dos posibilidades, que éste se halle en suspensión^{[Molinari,R.2001][Puma,G.L.1999][Sopajaree,K.1999][Xi,W.2001]} o que se encuentre inmovilizado.^{[Buechler,K.J.1999][Feitz,A.J.2000][Franke,R.1999][Zhang,L.2001]} En varios estudios se ha comprobado la mayor eficiencia del catalizador suspendido respecto al inmovilizado,^{[Funken,K.-H.2001][Geissen,S.-U.2001][Molinari,R.2002-2]} ya que, en el primer caso, no existe limitación de transferencia de masa, y hay mayor área superficial en contacto con las especies reactivas en disolución. Sin embargo, existe un problema evidente cuando se trabaja con un catalizador en suspensión: es necesario separar el catalizador del medio de reacción una vez ha concluido el proceso. Este hecho implica un aumento en el coste del tratamiento.

El problema de la filtración del catalizador se ha abordado desde diversas perspectivas. Por ejemplo, existen algunos diseños de reactores que permiten la sedimentación acelerada de TiO_2 y su posterior reutilización.^[Fernández-Ibañez,P.2000] Un acercamiento original al problema es la idea de trabajar con catalizadores separables mediante un campo magnético ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que además pueden ser reciclados.^[Chen,F.2001] También se han desarrollado sistemas para la microfiltración de partículas de TiO_2 ,^{[Lee,S.-A.2001][Molinari,R.2002][Sopajaree,K.1999]} [Xi,W.2001] y reactores de membrana. Un ejemplo de reactor de este tipo es el desarrollado por Kleine y colaboradores,^[Kleine,J.2002] en el que el catalizador se halla depositado sobre una membrana multifuncional, que primero filtra los

sólidos de las aguas y, después, al estar recubierta por TiO_2 , promueve las reacciones de fotocátalisis heterogénea.

La dificultad de la separación del catalizador y el coste asociado al proceso ha hecho surgir una línea de investigación muy activa basada en el desarrollo de métodos eficientes para la deposición de materiales fotoactivos sobre diferentes sustratos. La mayor ventaja del material soportado, pese a su menor fotoactividad, se encuentra en que puede ser fácilmente separado del medio de reacción, bien sea extrayendo el soporte del medio de reacción o bombeando el efluente tratado fuera del reactor. Como ya se ha comentado brevemente en la página 18, tres de las publicaciones que conforman la presente tesis doctoral están dirigidas a la preparación de películas de materiales semiconductores (TiO_2 en concreto), utilizando procesos ambientalmente benignos. En dos de los estudios, los materiales son fotoactivos y pueden ser utilizados como fotocatalizadores en reacciones de fotocátalisis heterogénea. En este sentido, estos trabajos pueden verse como una contribución a esta línea de investigación. En el capítulo 3 se tratarán las técnicas empleadas actualmente para la deposición de materiales semiconductores y se explicarán con más detalle las técnicas con las que se ha trabajado en la investigación que concierne a la presente tesis doctoral.

ii.ii Eliminación de microorganismos en aguas

Otra aplicación de la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 se encuentra en su uso como posible tratamiento complementario y/o alternativo a los métodos habituales de eliminación de bacterias y otros organismos patógenos presentes en aguas potables. Algunos estudios muestran que se trata de un método adecuado para la desinfección de microorganismos como *Escherichia coli*, [Dunlop,P.S.M.2002 *et al.*][Laot,N.1999][Otaki,M.2000] *Clostridium perfringens*, [Dunlop,P.S.M.1999] *Cryptosporidium parvum*, [Otaki,M.2000] *Deinococcus radiophilus*, [Laot,N.1999] MS2, [Laot,N.1999] *Bacteroides fragilis* bacteriophages, [Laot,N.1999] microcistinas,

[Feitz,A.J.1999 *et al.*][Robertson,P.K.J.1999] cianotoxina cilindrospermopsina,[Senogles,P.-J.2001] y anatoxin-a.[Robertson,P.K.J.1999] Existen también investigaciones sobre los mecanismos de daño celular que causan la muerte de estos microorganismos.[Huang,Z.2000][Liu,I.2002] Esta misma técnica también ha mostrado ser eficaz para la destrucción de células cancerígenas.[Blake,D.M.1999]

ii.iii Combinación de la fotocatalisis con otras técnicas

La fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser adecuada para la destrucción de un amplio número de compuestos, pero en algunos casos la completa mineralización se alcanza muy lentamente y la eficiencia de los procesos, en términos de consumo de energía, sólo presenta ventajas para efluentes muy diluidos.[Herrmann,J.M.1993][Hoffmann,M.R.1995][Legrini,O.1993] Por este motivo, existe un área de investigación que estudia la combinación de la fotocatalisis con otras técnicas.

Múltiples estudios muestran un efecto sinérgico en la combinación de la fotocatalisis heterogénea con otros procesos avanzados de oxidación (todos ellos basados en la generación de especies radicalarias capaces de oxidar la materia orgánica). Dos ejemplos son la adición de *ozono* (TiO_2/O_3),[Balcioglu,I.A.2000 *et al.*][Sánchez,L.1998] o de *peróxido de hidrógeno* ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$),[Brillas,E.1999 *et al.*] En ambos casos se evidencia la disminución del tiempo de reacción cuando se utilizan las técnicas conjuntamente, respecto a su uso individual. Se ha propuesto que el O_3 contribuye a la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ reaccionando con un electrón fotogenerado en el TiO_2 para dar lugar a un anión radical ozónido, $\text{O}_3^{\cdot-}$, que es una especie intermedia en la formación de radicales $\text{OH}\cdot$. [Sánchez,L.1998] En el caso del H_2O_2 , esta especie es capaz de generar radicales $\text{OH}\cdot$ por escisión fotolítica o por reacción con los electrones de la banda de conducción, contribuyendo a la vez a una menor recombinación electrón - hueco, y por tanto, a aumentar la posibilidad de oxidación en la superficie por reacción con los huecos.[Ollis,D.F.2000]

Las *microondas*^{[Horikoshi,S.2002][Kataoka,S.2001]} y los *ultrasonidos*,^[Davydov,L.2001] [France,P.A. 2001 *et al.*][Pichat,P.1999] también se utilizan de manera conjunta con la fotocatalisis. De acuerdo con Horikoshi et al.,^[Horikoshi,S.2002] la irradiación de TiO₂ en presencia de microondas genera un mayor número de radicales OH·, siendo este uno de los factores que aceleran la velocidad de las reacciones. En el caso de los ultrasonidos, parece ser que promueven la velocidad de las reacciones mediante la rotura de agregados del catalizador, modificando por tanto su área superficial, y la producción, por implosión cavitacional, de radicales OH· formados a partir del H₂O),^[Cintas,P.1999] además de acelerar el transporte de masas de las especies químicas entre la solución y la superficie del catalizador.

ii.iv Modificación del TiO₂. Separación de cargas o sensibilización a la luz visible

El TiO₂ es el fotocatalizador más activo y el más utilizado hasta el momento, pero presenta varios problemas que se intentan solucionar. Uno de ellos es su bajo rendimiento cuántico (número de procesos que tienen lugar por fotón de una cierta longitud de onda adsorbido por el fotocatalizador),^[Serpone,N.2002] que es normalmente inferior a 0,05. Este hecho es debido a la rápida recombinación entre electrones y huecos fotogenerados, que causa un desaprovechamiento de la luz irradiada. Se están dirigiendo grandes esfuerzos a la mejora de la eficiencia de la separación de carga, con el fin de disminuir la recombinación electrón - hueco y que una, o ambas, de estas especies puedan estar disponibles en el medio de reacción durante un período de tiempo mayor. La disminución de la recombinación se ha conseguido de diversas maneras: mediante iluminación periódica controlada,^{[Buechler,K.J.1999-2][Buechler,K.J.2001]} (dando tiempo a que ocurran los procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema), a través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente,^{[An,T.2001 *et al.*][Dunlop,P.S.M.1999]} (se extraen los electrones fotogenerados del TiO₂ mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, aumentando de esta manera el tiempo de vida de

los huecos) o dopando el TiO_2 con metales como Ag,^{[Rao,K.V.S.1999][Sokmen,M.2002]} Au ($\text{TiO}_2:\text{Au} <1:1$),^[Dawson,A.2001] Cu,^[Rao,K.V.S.1999] Fe (<5% en peso),^[Araña,J.2002] Pt,^{[Chatterjee,D.1999][Klare,M.2000][Zhang,L.2001]} Sn,^[Rao,K.V.S.1999] Zn,^[Deguchi,T.2001] o Zn+Fe^[Yuan,Z.-h.2002] (que según su concentración y tipo, pueden actuar como mediadores de la transferencia de carga interfacial o como centros de recombinación de las cargas fotogeneradas,^[Choi,W.1994] por lo que su efecto en la velocidad de reacción puede ser tanto positivo como negativo). Otra aproximación al problema es el uso de materiales mixtos (*composites*),^[Rajeshwar,K.1995] como $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ^[Cao,Y.2000] o TiO_2/ZnO ,^[Marci,G.2001] que permiten una separación eficiente de las cargas fotogeneradas, mediante la acumulación de los electrones en uno de los materiales, y de los huecos en el otro.

Otro problema que presenta el TiO_2 es que sólo absorbe un 5% de la radiación solar, por lo que parte de la investigación actual se encamina hacia su modificación con el fin de que absorba la radiación visible.^[Kisch,H.2002] Una posibilidad es la fotosensibilización con especies inorgánicas, como el cloruro de platino (IV),^[Macyk,W.2000] o el N.^[Asahi,R.2001] El N ocupa sitios intersticiales y disminuye el salto de banda del TiO_2 . También es posible modificar la superficie del TiO_2 por adsorción de moléculas orgánicas capaces de absorber luz dentro del espectro visible.^[Kamat,P.V.1995] Este último tema es de gran interés para la conversión de energía solar en energía eléctrica^[Hagfeldt,A.1995] y en la ciencia de la imagen.

ii.v Otros fotocatalizadores diferentes al TiO_2

El interés por el uso de nuevos catalizadores, diferentes al TiO_2 , es considerable. A continuación se muestran unos pocos ejemplos de la literatura. El ZnO se ha utilizado para tratar colorantes textiles ^{[Neppolian,B.2002][Sakthivel,S.1999]} y efluentes del blanqueo de la celulosa.^[Yeber,M.C.2000] Se han usado polioxo-

metalatos microporosos soportados sobre SiO_2 para la degradación de pesticidas.^[Guo,Y.2000] Existen también trabajos en los que se describe el uso de catalizadores introducidos en cavidades de zeolitas. Por ejemplo, se han introducido óxidos de Ti, V y Cr^[Yamashita,H.2000] e iones de Cu(I) o Ag(I)^[Matsuoka,M.2001] en cavidades de zeolitas para descomponer NO en N_2 y O_2 , bajo la presencia de luz. Las ftalocianinas de Cu mezcladas con zeolitas (1:1 en peso) también han demostrado ser eficientes fotocatalizadores en la degradación de n-hexadecano y petróleo.^[Aboul-Gheit,A.K.2001] Un último ejemplo es el uso de WO_3 dopado con Nb_2O_5 para la degradación de colorantes.^[Wang,H.2001]

Capítulo 3

Métodos de Preparación de Películas Finas

Esta sección trata sobre la preparación de películas finas de materiales semiconductores y óxidos, y sobre el interés por desarrollar procesos químicos suaves (a baja temperatura, a presión atmosférica y utilizando disolventes acuosos) para la obtención de estos materiales. En los puntos 3.3 a 3.5 se explican en detalle tres de estos procesos, sobre los que se ha basado la investigación referente a las publicaciones 2, 3 y 4 que conforman la presente tesis doctoral.

3.1 Introducción

La tecnología actual precisa del desarrollo de materiales inorgánicos avanzados con funciones sofisticadas y elevado rendimiento, para su uso en múltiples aplicaciones. En concreto, los materiales cerámicos y los semiconductores encuentran aplicación en campos tan diversos como la electrónica, la óptica y también como sensores o catalizadores. Muchas de estas aplicaciones requieren que los materiales se encuentren soportados sobre diferentes tipos de sustratos en forma de películas finas.

Los métodos de preparación de películas pueden clasificarse en dos tipos: *métodos físicos* y *métodos químicos*. Entre los *métodos físicos* (también llamados métodos secos) se encuentran, por ejemplo, el *chemical vapour deposition*, CVD, (SnO_2 ,^[Arias,A.C.2000] ZnO ^[Smith,A.2000]) o el *metal organic chemical vapour deposition*, MOCVD, que trabajan con el material en fase gas, y el *sputtering* ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$,^[Huang,J.-L.2000] V_2O_5 ,^[Capone,S.1999] WO_3 ^[Capone,S.1999]), que trabaja adicionalmente con sistemas de vacío. Los métodos físicos son los preferidos actualmente porque ofrecen un elevado control sobre la composición, la estructura cristalina y las velocidades de crecimiento de las películas resultantes. Sin embargo, requieren equipos costosos y utilizan gran cantidad de energía. Además, muchas de estas técnicas emplean temperaturas de deposición de hasta 500°C, e incluso superiores.

Los *métodos químicos* (también llamados *métodos húmedos*) son una prometedora alternativa a los métodos físicos. Se trata de métodos más simples y económicos, en cuyo desarrollo se están invirtiendo grandes esfuerzos. Algunos ejemplos son la deposición de coloides preformados (ver página 60), la deposición desde la fase líquida (*liquid phase deposition*) (ver página 64), la

deposición electroquímica (ver página 72), la precipitación directa sobre el sustrato (SnO_2 ^[Supothina,S.2000]), los métodos *sol-gel* (CdO ,^[Carballeda,D.M.2000] HfO_2 ,^[Nishide,T.2000] In_2O_3 ,^[Cantalini,C.1999] V_2O_5 ^[ElMandouh,Z.S.2000]), el baño químico (ZnO ,^[Saeed,T.1995] CdS ,^[Nair,P.K.1998] CdSe ,^[Nair,P.K.1998] ZnS ,^[Nair,P.K.1998] ZnSe ^[Nair,P.K.1998]), las monocapas autoensambladas (*self-assembled monolayers*) (ZrO_2 ,^[Polli,A.D.2000] Y_2O_3 ^[Polli,A.D.2000]) y las películas de Langmuir-Blodgett ($\text{BaO}(\text{TiO}_2)_x$ ^[Jin,J.2000]).

Un problema que surge a menudo tras la preparación de las películas, independientemente de si se ha realizado mediante un método físico o químico, es la necesidad de un tratamiento térmico posterior, bien sea para descomponer el precursor y dar lugar al compuesto apropiado, bien para cristalizar la película amorfa que se acaba de depositar. Este tratamiento se realiza normalmente a una temperatura superior a 450°C, que también favorece la adhesión del depósito al sustrato y da lugar a una mejor cohesión entre las partículas (sinterizado). Por lo tanto, en algunos casos, el tratamiento térmico también puede favorecer la conductividad eléctrica de la película. El gran inconveniente de este tratamiento es el elevado consumo de energía que supone, además de que limita los posibles sustratos a materiales capaces de soportar elevadas temperaturas. De esta manera, no es posible utilizar materiales como plásticos, madera o papel, puesto que no soportarían el tratamiento térmico posterior a la deposición.

Es conveniente, por tanto, el desarrollo de métodos que permitan la fabricación de películas cristalinas (si así lo requiere su posterior aplicación) bien adheridas, a baja temperatura, a presión atmosférica y sin necesidad de tratamiento térmico posterior a la deposición.

Yoshimura et al.^{[Yoshimura,M.1998][Yoshimura,M.1999]} hace algún tiempo que promueven el desarrollo del *soft-solution processing* (SSP), procesos realizados en condiciones suaves, respetuosos con el medio ambiente y que utilizan soluciones acuosas como medio de reacción. En el Cuadro 3 se enumeran

algunas de las ventajas de utilizar el agua como disolvente en los procesos químicos. El concepto de *soft-solution processing* tiene similitudes con el de *chimie douce*, que utilizan los franceses.^[Livage,J.1989] Ambos hacen referencia a procesos llevados a cabo bajo condiciones suaves, pero mientras que el segundo se refiere a la síntesis de sustancias químicas en general, el primero se centra específicamente en la preparación de materiales sólidos con características especiales para una aplicación determinada.

Cuadro 3. — *Apuntes sobre las ventajas del uso del agua como disolvente*

Muchas de las sustancias asociadas a la producción de un reactivo químico pueden tener un efecto nocivo para el medio ambiente. La más visible de todas ellas, por el hecho de emplearse en gran volumen, es el disolvente utilizado como medio de reacción, o en las extracciones. La mayor parte de las reacciones químicas, tanto en laboratorios como en la industria, se realizan con disolventes orgánicos tales como el tolueno o el cloruro de metileno.^[Breslow,R.1998] Se trata de excelentes disolventes en un gran número de aplicaciones. A pesar de esto, su uso presenta grandes inconvenientes. No sólo son costosos sino que también, muchos de ellos, como el benceno y otros hidrocarburos aromáticos, el cloruro de metileno, el cloroformo, el percloroetileno y tetracloruro de carbono, se sospecha o se identifican como carcinógenos.^{[Alloway,B.J.1997][Anastas,P.T.2000-3]} Otros, como los clorofluorocarbonos, se sabe que afectan a la capa de ozono estratosférico.^[Anastas,P.T.2000-3]

Por estos motivos, el uso de disolventes orgánicos está siendo cada vez más restringido y se está realizando un gran esfuerzo de investigación y desarrollo basado en la búsqueda de disolventes alternativos más seguros ambientalmente^{[Anastas,P.T.1996][Nelson,W.M.1998][Nelson,W.M.2000]} e incluso de estrategias de síntesis que permitan llevar a cabo las reacciones en ausencia de disolvente.^{[Bose,A.K.2000][Deka,N.2001][Gospodinova,N.2002]}

continúa en la página 56

Cuadro 3. Continuación:

En la última década se ha investigado el uso de disolventes acuosos como disolventes alternativos en la producción química. El uso del agua presenta ciertas ventajas. Por un lado, se encuentra de manera abundante en la naturaleza, no es inflamable, ni tóxica y, en muchos casos, permite realizar las reacciones químicas con buena selectividad y eficiencia.^[Kronholm,J.2001] Adicionalmente, permite un fácil control de la temperatura, pues el agua posee una capacidad calorífica muy elevada.

Otros disolventes alternativos ambientalmente benignos son el CO₂ supercrítico^[Pereira,C.J.1999] y los líquidos iónicos. El CO₂ no es tóxico, ni inflamable y es barato, además de ser fácilmente separable de los productos de reacción.^[McHugh,M.1986] Los líquidos iónicos son buenos disolventes, estables al aire, a la humedad y al calor. También son fácilmente manipulables, potencialmente reciclables y poseen una presión de vapor insignificante. Existen múltiples ejemplos en la literatura que hablan de sus aplicaciones.^{[Behles,J.A.2001][Estévez,C.][Micell][Pereira,C.J.1999]}

3.2 Métodos de preparación de películas de TiO₂

Un material que ha encontrado un uso extensivo en gran variedad de aplicaciones es el dióxido de titanio (TiO₂), debido a su gran estabilidad química y a sus singulares propiedades eléctricas y ópticas. En la Tabla 2 pueden encontrarse varios ejemplos de las aplicaciones de las películas de TiO₂. El uso de estas películas en aplicaciones de fotocatalisis heterogénea evita los problemas derivados de filtrar el fotocatalizador. También es interesante su uso en fotoelectrocatalisis. A parte de estas aplicaciones, la elevada constante dieléctrica ($\epsilon > 100$) de las películas de TiO₂ las hace atractivas para su uso en la tecnología microelectrónica.^[Fuyuki,T.1986]

Tabla 2. — Aplicaciones de las películas de TiO₂.

APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂	
Catálisis	[Chen, J.P.1996][Lin,S.D.1996][Zhou,L.1995]
Fotocatalisis	[Fernández,A.1995][Pozzo,R.L.1997][Xagas,A.P.1999][Yu,J.2001-2]
Fotoelectrocatalisis	[Vinodgopal,K.1993 <i>et al.</i>][Vinodgopal,K.1995]
Celdas solares sensibilizadas	[Barbé,C.J.1997 <i>et al.</i>][Thompson,D.W.1999]
Circuitos integrados	[Rausch,N.1993][Terpstra,M.1992]
Dispositivos electrocrómicos	[Cinnsealach,R.1998 <i>et al.</i>][Hagfeldt,A.1995] [Kang,T.S.1998][Wang,Z.1999]
Películas de antireflexión	[Bange,K.1991 <i>et al.</i>][Doeswijk,L.M.1999]
Material de partida de BaTiO ₃ , SrTiO ₃	[Vehkamäki,M.1999]
Sensores de gases	[Lin,H.M.1997][Manno,D.1997][Sharma,R.K.1996]
Sensores de humedad	[Huusko,J.1993]

En el caso particular de la preparación de películas finas de TiO₂, se han utilizado una gran variedad de métodos físicos y químicos, como puede comprobarse en la Tabla 3.

Tabla 3. — Métodos de deposición de películas de TiO₂: Métodos físicos y químicos. En muchos casos se utiliza la terminología inglesa, que es la más habitual.

MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂	
MÉTODOS FÍSICOS	MÉTODOS QUÍMICOS
<i>Sputtering</i> [Mardare, D. 2000 <i>et al.</i>] <i>Chemical vapor deposition (CVD)</i> [Kang, T.S. 1998][Lu, J.P. 1991][Schuisky, M. 2000] <i>Metal organic CVD (MOCVD)</i> [Kang, B.C. 2000 <i>et al.</i>][Kim, E.K. 1996] CVD inducida por luz [Halary, E. 2000] CVD a baja presión [Williams, L.M. 1983] <i>Pulsed laser deposition</i> [Doeswijk, L.M. 1999] [Escobar-Alarcón, L. 1999][Terashima, M. 2001] <i>Electron-beam evaporation</i> [Álvarez, A. 1999] [Van de Krol, R. 1997] <i>Ion-assisted electron-beam evaporation</i> [Bhattacharyya, D. 2000] <i>Atomic layer deposition (ALD)</i> [Aarik, J. 1997 <i>et al.</i>] <i>Spray pyrolysis</i> [Castañeda, L. 2003] [Natarajan, C. 1998] <i>Electrostatic sol-spray deposition</i> [Chen, C.H. 1999]	Deposición de coloide preformado (ver página 60) Electrodeposición catódica (ver página 73) Electrodeposición anódica [Kavan, L. 1993] Deposición electroforética (ver página 77) Deposición desde la fase líquida <i>(liquid phase deposition)</i> (ver página 64) Adsorción sobre monocapas auto- ensambladas (<i>self-assembled monolayers</i>) [Kovtyukhova, N. 1999 <i>et al.</i>] Síntesis hidrotermal [Bacsa, R.R. 1996 <i>et al.</i>] [Kutty, T.R.N. 1988] Películas de Langmuir-Blodgett [Jin, J. 2000] [Oswald, M. 1999] <i>Sol-gel Spin coating</i> [Jämting, A.K. 1998] [Nishide, T. 1999][Wang, Z. 1999] <i>Sol-gel Dip coating</i> [Chester, G. 1993 <i>et al.</i>] [Vinodgopal, K. 1995]

Se ha visto generalmente que las propiedades estructurales y ópticas de las películas de TiO₂ varían ampliamente tanto con el proceso, como con los parámetros de la deposición. [Balasubramanian, K. 1993][Benett, J.M. 1989][Löbl, P. 1994]

Se describirán a continuación tres de los métodos químicos enumerados en la Tabla 3 para la formación de películas de TiO₂. Se trata de la *deposición de un coloide preformado*, la *deposición desde la fase líquida* y la *deposición electroquímica*, que son los tres tipos de deposición que corresponden al trabajo realizado en las publicaciones 2, 3 y 4 que configuran la presente tesis doctoral. En estos trabajos se han elegido métodos químicos de deposición porque requieren equipos simples, baja temperatura, y junto con las ideas de *soft-solution*

processing, parecen ser los más ambientalmente benignos de entre las rutas existentes para la formación de películas de TiO₂ y otros materiales avanzados.

Antes de iniciar la descripción de estos métodos, es interesante comentar que existen dos rutas principales para la formación de películas. En la primera ruta, se trabaja con un material preformado (un coloide, por ejemplo), que se deposita sobre el sustrato deseado. La segunda ruta se basa en la formación *in situ* del material sobre el sustrato deseado. En los artículos publicados de esta tesis doctoral se ha trabajado con ambas formas de deposición: deposición de un coloide sobre el sustrato (Publicación 2), deposición de un coloide sobre el sustrato seguida de precipitación química directa de material sobre el mismo sustrato (Publicación 3) y proceso simultáneo de deposición de material preformado y precipitación *in situ* de nuevo material sobre el sustrato (Publicación 4).

3.3 Formación de películas a partir de coloides

Existe un enorme interés en el estudio de las propiedades de partículas de tamaño nanométrico, también conocidas como *nanopartículas*, pues exhiben comportamientos que pueden ser muy diferentes a los del material macroscópico. Sus propiedades dependen, en gran medida, del tamaño de partícula, de su forma y de sus características superficiales; parámetros que son controlables a través de las condiciones de preparación de las mismas. El efecto más notable asociado al tamaño de partícula de un semiconductor se conoce como *quantum size effect*,^{[Linsebigler,A.1995][Weller,H.1993]} y se observa cuando se irradia el material con luz de energía apropiada. Brevemente, el efecto consiste en que los portadores de carga generados por absorción de la luz, que poseen libertad para moverse en un material macrocristalino, se encuentran ahora confinados en partículas de tamaño nanométrico. Este tamaño es igual, o incluso inferior, al tamaño de los excitones en el material macrocristalino (se conoce como excitón al estado neutro del cristal resultante de la absorción de un fotón, en el cual el electrón de la banda de conducción y el hueco de la banda de valencia se ven ligados por una interacción electrostática débil). Como resultado de esta situación, que la mecánica cuántica describe como una partícula en una caja, aumenta el salto de banda a medida que el tamaño de las partículas disminuye. Consecuentemente, se observa un desplazamiento en los espectros de absorción y emisión de luz hacia longitudes de onda menores (energías mayores), a medida que el tamaño de partícula va disminuyendo.^{[Linsebigler,A.1995][Weller,H.1993]}

Otro efecto de gran interés es la elevada relación superficie-volumen que presentan estas partículas. Dado que son de tamaño tan reducido, el número de átomos localizados en la superficie es similar al número en su interior. Lo más interesante es que ambos tipos de átomos (superficiales e internos) poseen propiedades muy diferentes y, en el caso de las partículas nanométricas, existe una contribución significativa a las propiedades del sistema que proviene de

estos átomos superficiales.^[Everett,D.H.1999] Por este motivo, no es posible describir las propiedades de estos sistemas en términos de la suma de las contribuciones de los átomos del interior del sólido, tal como se haría en el caso de partículas macroscópicas. Asimismo, las partículas nanométricas poseen una elevada área superficial, que aumenta en proporción inversa a las dimensiones lineales de las partículas.^[Everett,D.H.1999]

Se encuentran en la literatura multitud de ejemplos sobre la preparación de películas de diferentes óxidos semiconductores (SnO_2 ,^[Bedja,I.1994] ZnO ,^[Hotchandani,S.1992]^[Redmond,G.1993]^[Sakohara,S.1992] WO_3 ,^[Bedja,I.1993]^[Hotchandani,S.1992] Fe_2O_3 ,^[Bjorksten,U.1994] TiO_2 ^[Hagfeldt,A.1994 et al.]^[Kim,E.K.1996]^[O'Regan,B.1991]) a partir de suspensiones coloidales de los mismos. Estas suspensiones coloidales suelen estar formadas por partículas de diámetro comprendido entre 2 y 15 nm, suspendidas en soluciones acuosas o etanólicas. La preparación de películas nanoestructuradas, formadas a partir de coloides preformados, resulta especialmente interesante porque exhiben propiedades (fotocrómicas, electrocrómicas, fotocatalíticas, fotoelectroquímicas,...) derivadas de los coloides que las constituyen.^[Kamat,P.V.1998]

El procedimiento sintético habitual para la preparación de películas a partir de coloides es relativamente simple, como puede verse esquemáticamente en la Figura 7. La primera etapa consiste en la preparación de las partículas coloidales, mediante hidrólisis controlada en soluciones acuosas o etanólicas. Para cada aplicación particular será necesario optimizar la concentración de coloide, y también la de aditivos (tensoactivos, polímeros orgánicos o inorgánicos) que se añaden normalmente a la suspensión, con el fin de obtener, al final del proceso, películas sin fracturas.^[Kamat,P.V.1998] La etapa de preparación de las partículas coloidales es de gran importancia pues, como se ha comentado anteriormente, las propiedades de las películas dependerán de las propiedades de los coloides que las forman. A continuación, la suspensión coloidal del óxido metálico semiconductor (concentración $\approx 1\%$) se deposita sobre un

substrato, y se deja secar al aire o en un espacio caliente. Por último, se realiza un tratamiento térmico a una temperatura adecuada que permita eliminar los estabilizadores y aditivos que pudiera contener la suspensión coloidal, así como aumentar el contacto tanto entre las partículas coloidales y el substrato, como entre todas las partículas que conforman la película (sinterizado).

El procedimiento descrito permite obtener películas de grosor comprendido entre 0,1 y 1 mm, que presentan buena adherencia. El método de preparación induce la formación de películas con elevada porosidad y una gran área superficial, como consecuencia del reducido tamaño de las partículas. Estas propiedades permiten que la superficie de las partículas sea fácilmente modificada con sensibilizadores, pares redox u otros semiconductores. Por ejemplo, películas de TiO_2 obtenidas mediante este procedimiento sobre vidrio conductor suelen modificarse con colorantes para ser utilizadas como celdas solares.[Hagfeldt,A.1995][Nazeruddin,M.K.1993][O'Regan,B.1991]

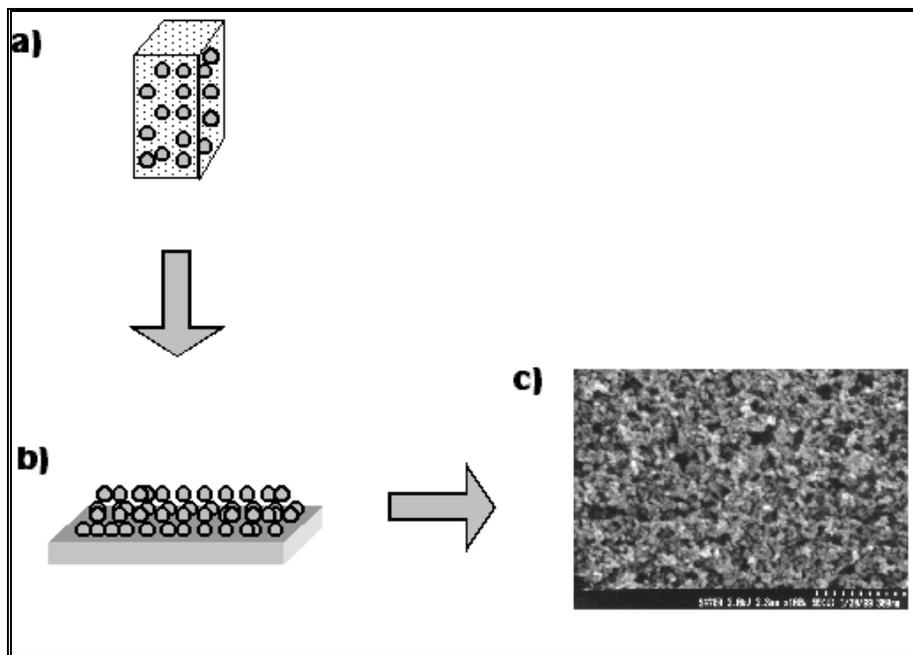


Fig. 7. — Proceso de preparación de películas a partir de una suspensión coloidal. Esquema basado en la referencia [Kamat,P.V.1998]. **a)** Preparación de la suspensión coloidal, **b)** Recubrimiento del substrato adecuado con la suspensión coloidal y secado al aire, **c)** Obtención de una película porosa de semiconductor tras un tratamiento térmico entre 200-400°C, o incluso superior. En la imagen, películas de TiO_2 formada por partículas de 15 nm de diámetro. [Haque,S.A.2000]

Existe un gran interés en el desarrollo de procesos a baja temperatura para la preparación de películas a partir de coloides preformados. Este interés no se debe únicamente al ahorro energético que esto conlleva, sino también al hecho de poder utilizar como sustratos para la deposición materiales como plásticos, tejidos, etc., que no soportarían las elevadas temperaturas de la etapa de calcinación. Es esencial, por tanto, evitar esta etapa de temperatura elevada. Asimismo, también es conveniente, para que todo el proceso sea lo más ambientalmente benigno posible, que la preparación de la suspensión coloidal se realice en condiciones suaves. Otra aproximación consiste en el desarrollo de métodos de deposición que permitan una incorporación nula, o insignificante, de materia orgánica en la película.

La investigación que se recoge en la tercera publicación de esta tesis doctoral, *Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions*, ***Deposición, a baja temperatura, de películas finas de TiO₂ con actividad fotocatalítica a partir de soluciones acuosas de coloides de anatasa***, aborda las dos aproximaciones para la preparación de películas por métodos químicos suaves comentadas en el párrafo anterior. El proceso se verá detalladamente en la página 101. También puede encontrarse una copia de la publicación en la página 147.

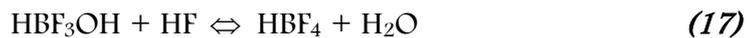
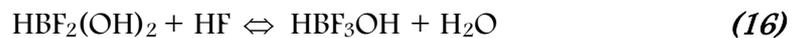
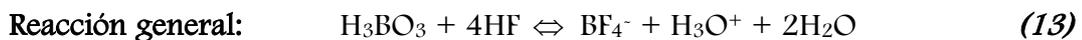
3.4 Deposición desde la fase líquida

El método de deposición desde la fase líquida (*liquid phase deposition*, LPD) es un método químico sencillo que permite la formación de películas de óxidos metálicos (o hidróxidos) sobre diferentes tipos de sustratos. La formación de la película tiene lugar cuando se sumerge el sustrato en una solución acuosa del precursor del óxido (o hidróxido) durante el tiempo apropiado. El precursor suele ser una especie iónica en la que el metal se halla complejado con fluoruros. Esta especie se hidroliza a través de reacciones de equilibrio de intercambio de ligando, como muestra la siguiente ecuación,



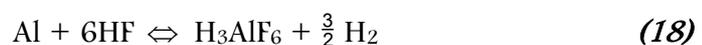
dando lugar a la deposición del correspondiente óxido (o hidróxido) metálico sobre la superficie del sustrato.

Es posible acelerar la sustitución de los ligandos fluoruro (i.e. desplazar el equilibrio de la reacción (12) hacia la derecha), mediante la adición al medio de reacción de especies como el ácido bórico^[Nagayama,H.1988] o el aluminio metálico.^[Hishinuma,A.1991] El ácido bórico reacciona con los iones F⁻ libres, para dar lugar a un ión más estable, el anión BF₄⁻, tal y como muestran las siguientes reacciones,



siendo la etapa determinante de la velocidad, la última etapa de equilibrio (reacción (17)).^{[Mesmer,R.E.1973][Wamser,C.A.1948][Wamser,C.A.1951]}

En el caso del Al, la reacción general es de la forma,



El método de LPD no requiere ningún equipamiento especial. Se utiliza únicamente una cubeta termostatazada, que tenga la posibilidad de agitación continua, en la que se introducen la disolución acuosa del precursor del óxido y el sustrato sobre el que se desea formar la película. Este sustrato puede disponerse de manera horizontal en el interior de la disolución,^[Huang,C.J.1998] como muestra la Figura 8, o puede suspenderse verticalmente,^[Hishimoto,H.1998] dependiendo de si se desea formar la película sobre una o ambas caras del sustrato, respectivamente.

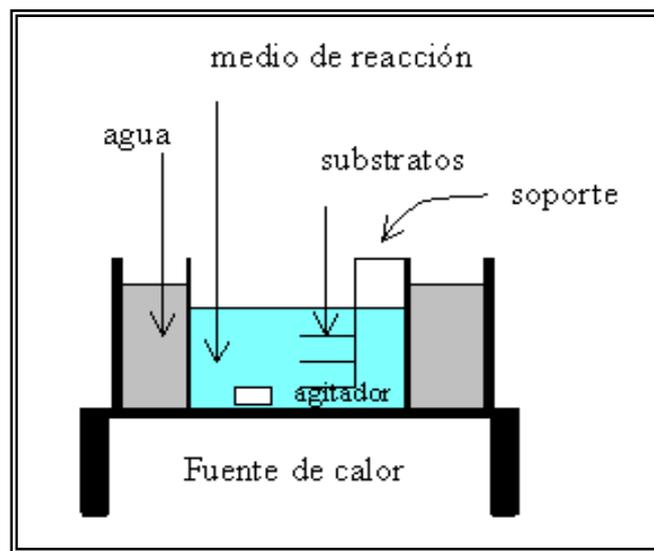


Fig.8. — Diagrama esquemático de un equipo de LPD. De la referencia [Huang,Z.2000].

Existe una obvia similitud entre esta técnica y la de baño químico (*chemical bath deposition, CBD*). Sin embargo, en el caso de LPD la formación de la película tiene lugar a partir de soluciones fuertemente ácidas en contraste con los baños químicos, que normalmente son básicos o ligeramente ácidos. Este motivo, juntamente con el hecho de que la técnica de LPD se desarrolló originalmente (y todavía se utiliza exclusivamente) para la formación de películas de óxidos, justifican el uso del nuevo término LPD, en lugar del término CBD, para la formación de películas de óxidos a partir de la hidrólisis de un complejo metálico con ligandos fluoruro.^[Niesen,T.P.2001]

El método de LPD posee múltiples ventajas respecto a otros métodos de deposición, puesto que permite trabajar a baja temperatura, a presión atmosférica, y utilizar agua como disolvente. Además, el equipamiento es tan simple que permite depositar las películas sobre sustratos con morfologías superficiales complejas y áreas superficiales grandes. Este último punto es una gran ventaja respecto a los métodos físicos que utilizan vacío, puesto que esos métodos poseen un espacio mucho más reducido para llevar a cabo la deposición.

Mediante el método de LPD se han formado películas finas de diversos óxidos a partir de disoluciones del ión metálico adecuado. Es importante mencionar que los óxidos obtenidos *in situ* mediante esta técnica son normalmente amorfos. Si su posterior aplicación requiere que sean cristalinos, será necesario entonces aplicarles un tratamiento térmico tras la deposición. Algunos ejemplos son el SiO_2 ,^{[Huang,Z.2000][Lee,M.-K.1998][Nagayama,H.1988] [Yeh,C.-F.1996][Yeh,J.-L.1999]} TiO_2 ,^{[Deki,S.1996][Hishimoto,H.1998]} $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$,^{[Deki,S.2001][Lee,M.K.2002-2]} SnO_2 ,^[Tsukuma,K.1997] Nb_2O_5 ,^[Ko,H.Y.Y.2002] V_2O_5 ,^[Deki,S.1996-3] VO_2 ^[Deki,S.1997-3] y el $\beta\text{-FeOOH}$.^[Deki,S.1997] Esta última especie química puede transformarse en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante un tratamiento térmico a 600°C. También se han obtenido sistemas multi-componente mediante la mezcla homogénea de soluciones de los iones metálicos apropiados. Un ejemplo son las películas de TiO_2 dopadas con Au ^[Deki,S.1996-2] o con Pt .^[Deki,S.1998] En estos casos también es necesario un tratamiento térmico superior a 200 y 500°C, respectivamente, para obtener el metal y cristalizar el TiO_2 . En la Tabla 4 se recogen varios datos sobre algunos de estos estudios mencionados para la obtención de diferentes óxidos. Se indican en la tabla los reactivos utilizados y su concentración, los sustratos sobre los que se realizó la deposición, la temperatura y el tiempo de deposición, así como la velocidad de la deposición y el grosor de las películas formadas.

Los primeros estudios sobre el uso del método LPD los realizaron Nagayama et al.^[Nagayama,H.1988] en 1988, y corresponden a la deposición de

películas de SiO₂ sobre vidrio, en las condiciones que se muestran en la Tabla 4- (1). En los puntos (4) a (10) de la Tabla 4, se muestran las condiciones experimentales para la obtención de óxidos diferentes al SiO₂. Es de especial interés para el presente trabajo la obtención de películas de TiO₂; puntos (7) al (10) de la Tabla.

Tabla 4. — Recopilación de las condiciones experimentales de óxidos depositados por LPD sobre diferentes sustratos, en medio acuoso.

Óxido	Precusores [Substrato]	T (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (nm/h) Grosor (nm)	Fase cristalina	[F] (mol %)
$H_2SiF_6 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 6HF$ (19)						
(1) SiO ₂ [Nagayama,H.1988]	H ₂ SiF ₆ 2M SiO ₂ saturado H ₃ BO ₃ 10-50 mM [Vidrio]	30-40	16	10 - 25 93	---	---
(2) SiO ₂ [Lee,M.-K.1998]	H ₂ SiF ₆ 3,56M SiO ₂ saturado H ₃ BO ₃ 25-100mM HCl 0,01mM [Si(100)]	40	---	43-58 ---	---	---
(3) SiO ₂ [Huang,Z.2000]	H ₂ SiF ₆ 1,2-1,8 M SiO ₂ ·xH ₂ O saturado H ₃ BO ₃ 5-10 mM [Si(100)+ HF]	40	---	125-140 155-350	Amorfa	---
$SnF_2 + H_2O \rightleftharpoons [Sn(OH)_{4-x}F_x]$ (20)						
(4) SnO ₂ [Tsukuma,K.1997] (1997)	SnF ₂ 0,005-0,2 M [vidrio, Si]	40-80	15-24	2 (40°C) 20(60°C) 100-500	Rutilo	6-16 (0 calcinado a 500°C)
$[VOF_n]^{2-n} + xH_2O \rightleftharpoons [VOF_{n-x}(OH)_x]^{2-n} + xHF$ (21)						
(5) V ₂ O ₅ [Deki,S.1996-3] [Deki,S.1997-3]	V ₂ O ₅ -HF 0,15 M Al [vidrio, vidrio conductor]	30	20-40	---	Amorfa 400°C → V ₂ O ₅ >400°C, N ₂ → VO ₂	---
$[FeF_6]^{3-} + xH_2O \rightleftharpoons [FeF_{6-x}(OH)_x]^{3-} + xHF$ (22)						
(6) β-FeOOH [Deki,S.1997]	Fe(NO ₃) ₂ + NH ₃ + NH ₄ F·HF 2-8 mM H ₃ BO ₃ 0,2-0,4 M [vidrio]	30	20	~25 ~500	Cristalina 600°C → α-Fe ₂ O ₃	15%F/Fe (0,19%F/Fe, calcinado)
$[TiF_6]^{2-} + nH_2O \rightleftharpoons [TiF_{6-n}(OH)_n]^{2-} + nHF$ (23)						
(7) TiO ₂ [Deki,S.1996] (1996)	(NH ₄) ₂ TiF ₆ 0,05-0,15M H ₃ BO ₃ 0,1-0,3 M [vidrio,acero inox.]	25	< 130	5-11 < 1400	Anatasa (partículas de pocos nm) Amorfo según [Shimizu,K.1999]	no detectado

Tabla 4. — Continuación:

Óxido	Precusores [Substrato]	T (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (nm/h)	Grosor (nm)	Fase cristalina	[F-] (mol %)
(8) TiO₂ [Hishimoto,H.1998] (1998)	(NH ₄) ₂ TiF ₆ 0,1 M H ₃ BO ₃ 0,2 M [vidrio]	30	72	---	950	Anatasa (partículas de pocos nm) + Amorfa	7,2 masa% (0,63 masa%, calcinado a 500°C)
(9) TiO₂+SiO₂ [Lee,M.K.2000] (2000)	H ₂ TiF ₆ --- TiO ₂ saturado H ₃ BO ₃ 0,1-0,3 M [Si]	20-50	---	10-45	<100	Amorfa	---
$TiF_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_4 + 4HF$							(24)
(10) TiO₂ [Shimizu,K.1999] (1999)	TiF ₄ 0,03-0,1 M NH ₄ OH pH 1,0-3,1 [vidrio] [polímeros orgánicos]	40-70	0,5-260	70-340 50-180		Anatasa (partículas de ~ 20 nm)	7

El primer intento de obtención de películas de TiO₂ lo realizaron Deki et al. [Deki,S.1996] en 1996, Tabla 4-(7). Estos investigadores obtuvieron películas de TiO₂ a partir de (NH₄)₂TiF₆ y H₃BO₃. Se ha propuesto el siguiente esquema de equilibrio de intercambio de ligando para la hidrólisis del ión [TiF₆]²⁻ en solución acuosa: [Schmitt,R.H.1960]



El proceso de deposición de la película de TiO₂ a partir de estos reactivos se considera que tiene lugar a través de la reacción de deshidratación de la especie [Ti(OH)₆]²⁻ generada en la reacción de hidrólisis de la especie [TiF₆]²⁻. Se obtuvieron películas de TiO₂ finas, transparentes y con excelente adherencia para ciertas relaciones (NH₄)₂TiF₆/H₃BO₃, que se muestran en la Figura 9.

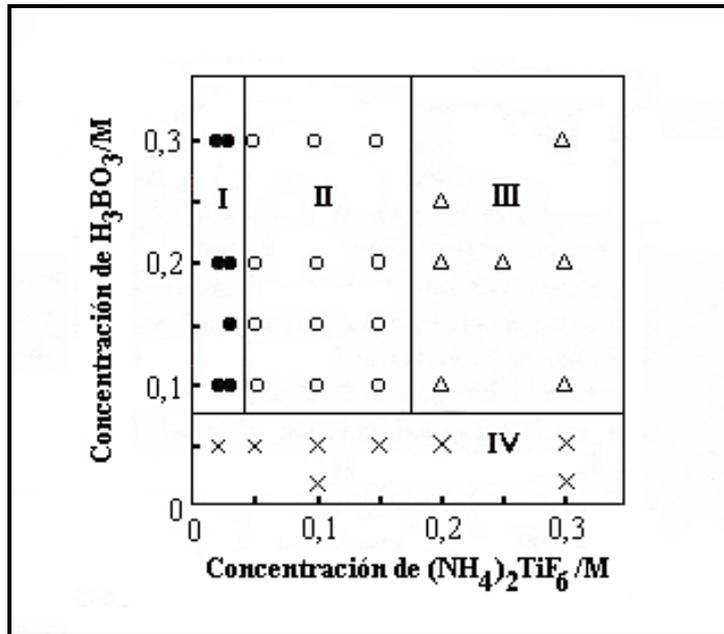


Fig.9. — Relación entre aspecto y composición química de las películas depositadas y el rango de concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ y H_3BO_3 . Temperatura 25°C . ●, anatasa no transparente; ○, anatasa transparente; △, NH_4TiOF_3 ; ×, no deposición. Referencia [Deki,S.1996].

La velocidad de hidrólisis depende de varios factores, como son la concentración de H_3BO_3 y la temperatura. Deki et al.^[Deki,S.1996] observaron un aumento lineal de la velocidad de reacción con la concentración de H_3BO_3 , hasta un cierto valor, en el que la velocidad se estabilizaba. Este hecho indica que el consumo de F^- por reacción con H_3BO_3 es la etapa determinante de la velocidad. Puesto que la reacción (23) es endotérmica, la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura.^[Lee,W.G.1994]

Otros sustratos sobre los que se ha depositado TiO_2 , a parte de los mencionados en la Tabla 4, son InP ,^[Lee,M.-K.2002] membranas porosas de policarbonato^[Shi,Y.-L.2002] o lana de vidrio.^[Hishimoto,H.1998]

En 1998, Hishimoto et al.^[Hishimoto,H.1998] prepararon películas transparentes de TiO₂ (dentro de la región indicada por la Figura 9) para utilizarlas en experimentos de fotocatalisis. Estas películas estaban formadas por cristalitas de anatasa de pocos nanómetros de diámetro y por TiO₂ amorfo. Se vio que poseían cierta actividad fotocatalítica para la descomposición de CH₃CHO. Su actividad fotocatalítica aumentaba considerablemente cuando se calcinaban entre 100 y 300°C, al mismo tiempo que cristalizaban y crecían los cristales de TiO₂ anatasa. En este punto es interesante hacer hincapié en el hecho de que el TiO₂ se obtiene en su estructura anatasa, y no en la forma termodinámicamente más estable, que es la de rutilo. La razón de la formación de la estructura anatasa no se ha determinado todavía. Se sabe que la forma de la especie TiF₆²⁻ en solución acuosa es octaédrica,^{[Dean,P.A.1967][Tarasov,V.P.1977]} y este hecho puede dar lugar a complejos fluorados polinucleares con la forma de octaedros distorsionados relacionados estructuralmente con la estructura anatasa, de la misma manera que ocurre en la hidrólisis hidrotermal. En ese caso, la polimerización da lugar a la nucleación de la estructura anatasa, seguida por el crecimiento del núcleo cristalino resultante.^[Izumi,F.1976] Cabe destacar que no se obtiene la estructura rutilo ni aún alcanzando temperaturas superiores a 800°C, mientras que es bien conocido que las partículas de TiO₂ preparadas desde alcóxido de titanio y calcinadas a más de 600°C contienen rutilo.^[Kato,K.1993] Se encuentran en la literatura dos explicaciones para este hecho. Por un lado, se ha comentado que la gran estabilidad de la estructura anatasa podría ser debida a que el ión fluoruro se halla incorporado en la red de anatasa, sustituyendo al O en el TiO₂ y actuando como un dopante dador de electrones.^[Hishimoto,H.1998] También se sabe que la transformación de anatasa a rutilo se inhibe por la adición de iones fuertemente complejantes del Ti, como son los sulfatos, los fosfatos o los fluoruros, que actúan en este caso sobre la superficie de las partículas.^{[Izumi,F.1976] [Izumi,F.1978][Kutty,T.R.N.1988][Kuznetzov,V.A.1968 et al.][Tarasov,V.P.1977]}

Los enlaces Ti-F son relativamente estables. Los átomos de F que cubren la superficie del TiO₂ evitan las rápidas reacciones de hidrólisis, permitiendo una polimerización moderada sobre la superficie creciente^[Shimizu,K.1999] y dando lugar a películas más cristalinas que las formadas por el método sol-gel a la misma temperatura, por ejemplo.

Mediante los métodos descritos, se espera que los precipitados contengan una cantidad considerable de fluoruros. En la última columna de la Tabla 4 se indica la concentración de fluoruros (% molar) de algunas de las películas obtenidas por LPD. Las concentraciones detectadas de fluoruros se encuentran entre un 6 y un 16%. Estos valores disminuyen considerablemente tras tratamientos térmicos superiores a los 300°C, por lo que se supone que estos átomos se encuentran en su mayor parte sobre la superficie de la película.^[Shimizu,K.1999] Sin embargo, como se ha comentado en el párrafo anterior, se espera también que exista un cierto porcentaje de iones fluoruro incorporados en la red cristalina del óxido.

3.5 Métodos de electrodeposición

En esta sección se describen dos métodos electroquímicos de interés para esta tesis doctoral. Se trata de la electrodeposición catódica (EDC) y la electroforesis (EF). Estos métodos permiten la formación de películas de diversos materiales (superconductores, semiconductores, materiales magnéticos, ferroeléctricos y piezoeléctricos) sobre sustratos conductores, a presión atmosférica y utilizando disolventes acuosos, orgánicos o mezclas de ellos. En la Tabla 5 se recogen, a modo de resumen, algunas de las características de los dos métodos de electrodeposición mencionados, que se comentarán más adelante con mayor detalle.

Tabla 5. — Deposición electroforética y electrolítica de materiales cerámicos.^[Zhitomirsky,I.2000]

	Deposición electrolítica	Deposición electroforética
Medio	Solución	Suspensión
Especies en movimiento	Iones o complejos	Partículas
Disolvente preferido	Agua-disolvente orgánico	Disolventes orgánicos
Conductividad requerida del líquido	Alta	Baja
Velocidad de deposición	10^{-3} -1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1- 10^3 $\mu\text{m}/\text{min}$
Grosor del depósito*	10^{-3} -10 μm	1- 10^3 μm
Uniformidad del depósito**	Escala de nanómetros	Limitada por el tamaño de las partículas
Estequiometría del depósito	Puede ser controlada por el uso de precursores	Controlada por la estequiometría de los polvos utilizados para la deposición

* Controlado por la variación del tiempo de deposición, el voltaje o la intensidad de corriente.

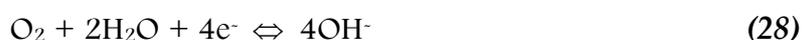
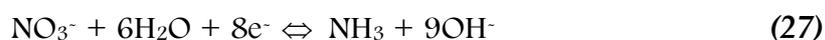
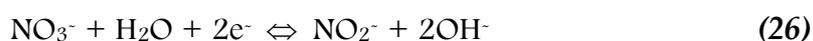
** Controlada por el campo eléctrico.

3.5.1 Electrodeposición catódica

La técnica de electrodeposición se utiliza para la formación de películas de materiales muy diversos. Presenta múltiples ventajas respecto a otros métodos de deposición, por su simplicidad y economía, pues no requiere equipos o materiales caros, y por el hecho de que permite un buen control sobre el grosor de las películas, la uniformidad de las mismas y la velocidad de deposición. Asimismo, permite llevar a cabo la deposición sobre sustratos con forma compleja, e incluso sobre áreas seleccionadas de los sustratos. Por último, de acuerdo con Zhitomirsky et al.,^[Zhitomirsky,I.1997] el proceso puede ser transformado fácilmente de la escala de laboratorio a la de producción.

Existen dos tipos de electrodeposición, la anódica y la catódica. La *electrodeposición anódica* se basa en la oxidación de un metal, aleación o iones metálicos solubles, para dar lugar a un precipitado de óxido (o hidróxido) sobre la superficie del mismo metal o aleación oxidados o sobre el sustrato conductor utilizado como electrodo. Ejemplos de estos procesos son la anodización del aluminio,^[Thompson,D.W.1999] de Ti^[Byrne,J.A.1998] y de Ti³⁺^[Kavan,L.1993] para formar TiO₂ y el crecimiento de compuestos de intercalación mediante la oxidación de Ni²⁺ o Co²⁺.^{[Chigane,M.1998][Polo,C.N.1994]}

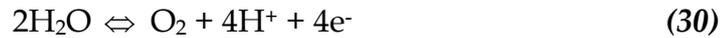
La *electrodeposición catódica* se basa normalmente en la hidrólisis de los iones metálicos (o complejos) apropiados sobre el cátodo, mediante base generada electroquímicamente en el mismo. La base, especies OH⁻, suele generarse por reducción del agua, del oxígeno disuelto o de iones nitrato presentes en el medio de reacción, como muestran las siguientes reacciones:



Como resultado de la generación de estas especies, se produce un aumento local del pH en el cátodo, que promueve la precipitación de los correspondientes óxidos o hidróxidos metálicos sobre el mismo:



Simultáneamente, tiene lugar la siguiente reacción en el ánodo:



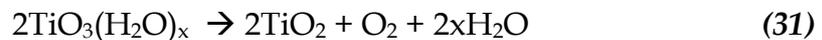
El proceso de deposición suele realizarse normalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, a menudo es necesario un tratamiento térmico posterior a elevada temperatura, con el fin de cristalizar el depósito obtenido y formar el óxido correspondiente.

La técnica de electrodeposición catódica ha permitido la formación de películas de diferentes materiales. Algunos ejemplos son los óxidos Al_2O_3 , [Chaim,R.1994][Switzer,J.A.1987] CeO_2 , [Zhou,Y.1995] Nb_2O_5 , [Zhitomirsky,I.1999] TiO_2 , [Natarajan,C.1996] [Zhitomirsky,I.1996][Zhitomirsky,I.1997][Zhitomirsky,I.1999] PbO , [Zhitomirsky,I.1995-2] ZnO , [Izaki,M.1997] [Peulon,S.1998] ZrO_2 , [Chaim,R.1991][Chaim,R.1994][Gal-Or,L.1991][Zhitomirsky,I.1996] WO_3 , [Meulenkamp,E.A. 1997] $ZrTiO_2$, [Zhitomirsky,I.1996] los materiales mixtos RuO_2-TiO_2 , [Zhitomirsky,I.1999] $Al_2O_3-TiO_2$, [Zhitomirsky,I.1999] y los materiales complejos $BaTiO_3$, [Matsumoto,Y.1992] PZT , [Matsumoto,Y.1993] así como el superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, [Abolmaali,S.B.1993] [Slezak,P.1991] y algunos biomateriales, [Royer,P.1991][Shirkhanzadeh,M.1991]

La electrodeposición catódica de películas de TiO_2 a partir de soluciones acuosas presenta ciertos problemas. El problema principal consiste en que las sales de Ti reaccionan inmediatamente con el agua, formando precipitados de hidróxido de titanio. En 1995, Zhitomirsky et al. [Zhitomirsky,I.1995] diseñaron una estrategia para resolver este problema, que consistía en el uso de peroxocomplejos de Ti, en lugar de iones titanio, como precursores del TiO_2 . La ventaja del uso de peroxocomplejos de titanio es que, bajo ciertas condiciones, son estables en soluciones acuosas, por lo que es posible utilizar el agua como disolvente y como fuente de los grupos OH^- necesarios para el proceso de

deposición. En esa publicación, Zhitomirsky et al. llevaron a cabo el proceso en un medio de reacción formado por N,N-dimetilformamida y H₂O.

El método de electrodeposición catódica de TiO₂ consta, básicamente, de dos etapas. En la primera etapa, el peroxocomplejo soluble de carácter catiónico [Ti(O₂)(OH)_{n-2}]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ se hidroliza por acción de la base electrogenerada en el cátodo y queda depositado sobre este electrodo. De acuerdo con la referencia [Mühlebach,J.1970], a valores de pH < 1, el peroxocomplejo es mononuclear: Ti(O₂)OH·aq⁺. A pH superior, se produce la condensación a un complejo dinuclear (Ti₂O₅·aq²⁺) y después a uno polinuclear. Un mayor aumento del pH implica la precipitación del hidrato peroxotitanio: TiO₃(H₂O)_x. En la segunda etapa, estos peroxoprecursores hidratados que se han depositado sobre el cátodo, y que son sólidos amorfos, se someten a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C. Este tratamiento es necesario para cristalizar el precursor de TiO₂ amorfo. La siguiente reacción muestra la descomposición del peroxocomplejo para dar lugar a TiO₂ y la simultánea liberación de agua y oxígeno:



El tratamiento a elevada temperatura constituye uno de los mayores inconvenientes de este proceso, junto con la contaminación de las películas con cloruros, cuando se utiliza TiCl₄ como precursor.

Existen otras publicaciones, a parte de la referencia [Zhitomirsky,I.1995], en las que se describe la preparación de películas de TiO₂ mediante el método del peroxocomplejo. Por ejemplo, se ha depositado TiO₂ sobre Pt^[Zhitomirsky,I.1996] ^[Zhitomirsky,I.1997] y Si platinizado^[Zhitomirsky,I.1997] utilizando mezclas de agua-metanol y agua-N,N-dimetilformamida como disolventes. En estos casos, se partía de precursores clorados y la deposición se realizaba a temperaturas de 1°C y 20°C. En 1995, Natarajan et al. publicaron la primera electrodeposición catódica de TiO₂ que utilizaba únicamente agua como disolvente.^[Natarajan,C.1996] Esto lo consiguieron utilizando sulfato de titanilo como precursor del TiO₂. El

ión titanilo, TiO^{2+} , es relativamente estable en agua y precipita formando un gel hidratado (oxohidróxido) cuando aumenta el pH. El TiO_2 se formaba tras un tratamiento térmico entre 300 y 400°C, dando lugar a películas de TiO_2 sobre vidrio recubierto por óxido de Sn e In, ITO, con un grosor de 0,5 μm . Karuppuchamy et al., siguiendo un procedimiento similar, obtuvieron películas de 1,2 μm de grosor. [Karuppuchamy, S. 2001]

El método del peroxoprecursor también se ha ampliado a la deposición de otros materiales diferentes al TiO_2 . Por ejemplo, se han preparado películas de ZrTiO_4 sobre grafito utilizando como disolvente una mezcla de agua y metanol. [Zhitomirsky, I. 1995-3] También se han obtenido, utilizando ese mismo disolvente, películas de ZrTiO_4 [Zhitomirsky, I. 1996] y de ZrO_2 sobre Pt. [Zhitomirsky, I. 1996] Por último, también se ha descrito la formación de películas de Nb_2O_5 utilizando H_2O como disolvente. [Zhitomirsky, I. 1995-3][Zhitomirsky, I. 1999]

Las películas formadas mediante este método se encuentran fuertemente adheridas al sustrato y están constituidas por agregados de nanocristales. Es posible controlar el tamaño del nanocristal (aislado o agregado) mediante la corriente de deposición y la temperatura. Asimismo, también puede controlarse la cantidad de material depositado, mediante la variación del tiempo de deposición o de la densidad de corriente.

3.5.2 Deposición Electroforética

La deposición electroforética (*electrophoretic deposition*, EPD) es otro acercamiento electroquímico a la fabricación de películas de diversos tipos de materiales. Se trata de un proceso en dos etapas. La primera etapa, la *electroforesis*, se basa en el movimiento de partículas cargadas en el seno de un líquido, como consecuencia de la existencia de un campo eléctrico externo. En la segunda etapa, estas partículas se depositan sobre un electrodo, que puede ser metálico u otro tipo de substrato conductor. El depósito que se obtiene es un polvo compacto, que se transforma en un material denso tras una etapa posterior de sinterizado o curado.^[Van der Biest,O.O.1999]

El requisito fundamental para que ocurra la deposición electroforética es que las partículas en suspensión posean carga eléctrica. Una partícula en suspensión, y que esté cargada superficialmente, se encuentra rodeada por iones de carga opuesta (contraiones) en una concentración mayor que en el seno de la disolución. Esta atmósfera iónica que envuelve a la partícula cargada se conoce como *doble capa eléctrica*, según la teoría de Stern. Cuando se aplica un campo eléctrico, los contraiones y la partícula tendrían que moverse en direcciones opuestas. Sin embargo, como consecuencia de que los contraiones se sienten atraídos por la partícula, una fracción de los mismos no se moverán en la dirección opuesta sino con ella (Figura 10), en función del signo de su potencial (potencial zeta o electrocinético). Por lo tanto, la velocidad que adquiere una partícula no se halla determinada únicamente por su carga superficial, sino que en su magnitud intervienen otros muchos factores. De hecho, existen cuatro fuerzas que determinan la velocidad de desplazamiento.^{[Everett,D.H.1999][Hiemenz,P.C.1986]} La primera fuerza, que acelera a la partícula, la produce la interacción de su carga superficial con el campo eléctrico. Todas las otras fuerzas disminuyen la velocidad de la partícula: son el arrastre viscoso del líquido siguiendo la ley de Stoke, la fuerza ejercida por el

campo eléctrico sobre las contracciones de la doble capa eléctrica y la distorsión en la doble capa, causada por un desplazamiento entre el centro de la carga negativa y positiva.

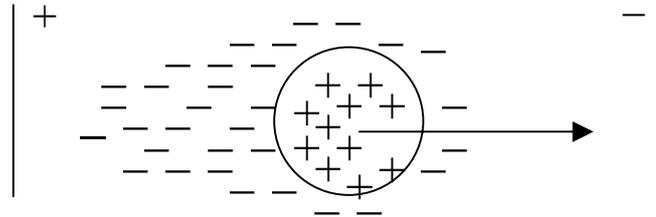


Fig.10. — Doble capa eléctrica alrededor de una partícula en movimiento bajo un campo eléctrico. [Everett, D.H. 1999]

La segunda etapa del proceso de electroforesis es la *deposición* de las partículas sobre el sustrato. A pesar de que la deposición electroforética es un proceso muy utilizado, los mecanismos exactos que permiten la formación de un depósito no están muy claros. Para que las partículas se depositen formando una capa compacta con cohesión interna, la suspensión debe hacerse inestable en el entorno del electrodo. [Ferrari, B. 1998-2] La pérdida de estabilidad se traduce en la disminución del espesor de la doble capa de las partículas que llegan al entorno del electrodo, permitiendo la suficiente aproximación entre ellas como para que predominen las fuerzas de atracción de van der Waals, forzando así la coagulación del sistema. [Ferrari, B. 1998-2] La fuerza ejercida por las partículas que se aproximan al depósito permite a las partículas más cercanas al electrodo superar la repulsión entre partículas debida a sus cargas. [Hamaker, H.C. 1940] La cantidad de masa depositada es función de las propiedades del líquido que actúa como vehículo de suspensión (concretamente de su constante dieléctrica y viscosidad), de las propiedades de la suspensión coloidal (concentración de partículas), de las propiedades superficiales de las partículas (potencial zeta) y de la geometría y los parámetros eléctricos impuestos sobre el sistema (área, intensidad de campo eléctrico y tiempo de deposición). [Ferrari, B. 1998-2]

La deposición electroforética puede aplicarse a cualquier sólido que se pueda obtener en forma de polvo fino ($<30 \mu\text{m}$) o en suspensión coloidal. Se trabaja normalmente con suspensiones de bajo contenido en sólidos (5-20% en peso).^[Ferrari,B.1998-2] Pueden encontrarse en la literatura multitud de ejemplos de deposición de metales, polímeros, carburos, nitruros y vidrios mediante esta técnica.^{[Van der Biest,O.O.1999][Ferrari,B.1998-2]} La deposición electroforética también ha permitido fabricar películas de varios óxidos (como TiO_2 , SiO_2 o BaTiO_3) desde suspensiones en etanol o butanol, con una concentración de óxido metálico entre el 2 y el 25% en volumen),^[Koengeter,I.2000] de Al_2O_3 y ZrO_2 desde suspensiones alcohólicas^[Koengeter,I.2000] y acuosas,^[Uchikoshi,T.2001] y la deposición alternativa de películas de Al_2O_3 y ZrO_2 desde un sistema acuoso^{[Fischer,R.1995][Ferrari,B.1998]} y etanólico.^[Nicholson,P.S.1993] Asimismo, ha permitido preparar películas de TiO_2 sobre sustratos metálicos^{[Byrne,J.A.1998][Fernández,A.1995][Jahn,R.1999][Koengeter,I.2000]} y sobre vidrio conductor,^[Matthews,M.A.2001] a partir de suspensiones del polvo en alcohol (2-metoxietanol)^[Matthews,D.1994] y acetona.^[Fernández,A.1995]

En todos los casos comentados, a pesar de que las partículas en suspensión ya eran cristalinas, fue necesario un tratamiento térmico posterior, entre 200 y 700°C, para dar lugar a la formación de películas densas y bien adheridas. Por ejemplo, es necesaria una temperatura mínima de 300°C para producir películas estables de TiO_2 sobre acero inoxidable.^[Byrne,J.A.1998]

Es esencial para el proceso de EPD que las suspensiones con las que se trabaja sean estables. Existen diversos mecanismos de dispersión de las suspensiones, que deben tenerse en cuenta para conseguir suspensiones adecuadas para el proceso. Se trata de la estabilización electrostática, estérica y electroestérica. En el primer mecanismo, las partículas están cargadas eléctricamente, lo cual puede controlarse simplemente mediante el pH del medio. En el segundo mecanismo se adsorben moléculas con colas poliméricas sobre las partículas, con el fin de mantenerlas distanciadas físicamente. Estos dispersantes suelen añadirse en un porcentaje del 3 al 5% en peso. Por último,

en algunos casos también se utilizan estabilizadores-dispersantes orgánicos que poseen un grupo con carga eléctrica, como por ejemplo, un éster de fosfato.^[Zhitomirsky,I.2000] Normalmente también se utilizan otros aditivos, con el fin de aumentar la adherencia del material depositado. Algunos ejemplos son polímeros no iónicos como la etil celulosa y la poliacrilamida. El uso de todos estos aditivos, sin embargo, tiene el inconveniente de que pueden contaminar la película con material carbonáceo durante el tratamiento térmico posterior a la deposición. Es conveniente, por tanto, investigar nuevos procesos para la preparación de películas que no precisen el uso de estos aditivos.

Más del 90% de los trabajos de EPD se centran en el estudio de sistemas no acuosos,^[Ferrari,B.1998-2] con los problemas asociados a los mismos (ver Cuadro 3): elevado costo, toxicidad y efectos medioambientales. Por estos motivos, el uso de sistemas acuosos se perfila como una técnica clave para abordar de forma competitiva las crecientes demandas de las futuras tecnologías.^[Ferrari,B.1998-2] El uso de agua como disolvente en el proceso de EPD tiene ciertas ventajas e inconvenientes. Por un lado, el agua tiene una elevada constante dieléctrica ($\epsilon=78,5$),^[Fessenden,R.J.1986] lo cual es ideal para el proceso electroforético pues permite que la cinética de los procesos sea mucho más rápida que en disolventes orgánicos, que poseen una constante dieléctrica menor. Sin embargo, la electrolisis que acompaña al uso del agua puede interferir con la película depositada, pues la formación de gases (H_2 y O_2) interrumpe la transferencia de las partículas suspendidas hacia el electrodo,^[Nie,X.2000] y también puede dañar el depósito, haciendo que éste pierda su homogeneidad.^[Ferrari,B.1998-2] Debido a que estos procesos ocurren simultáneamente a la deposición, la eficiencia del proceso es baja por lo que respecta al consumo de corriente, y se puede tardar un tiempo considerable en obtener una película de grosor significativo.^[Mizuguchi,J.1983] Por estos motivos, habitualmente se utilizan disolventes orgánicos (metanol, etanol, propanol, acetona) como medio de suspensión, en lugar de agua. Los disolventes

orgánicos eliminan estos problemas porque, incluso a elevados voltajes, la eficiencia de la corriente es elevada debido a que no se produce electrolisis.^[Mizuguchi,J.1983] También es posible minimizar la electrolisis del agua realizando el proceso en una mezcla de agua y disolvente orgánico.^[Mizuguchi,J.1983]
^[Nie,X.2000] A pesar de estos posibles inconvenientes del uso del agua como disolvente, los datos experimentales muestran que en muchas ocasiones pueden realizarse deposiciones electroforéticas de manera exitosa desde suspensiones acuosas. Si bien el procedimiento por EPD en medio acuoso presenta tanto ventajas como inconvenientes, su uso es muy recomendado en procesos industriales tanto por su economía, como por el hecho de que ofrece una mejor respuesta a los problemas ambientales. Por este motivo, el estudio de deposiciones electroforéticas desde suspensiones acuosas es un tema actual, de creciente interés.

Se comentan, por último, algunas ventajas del uso de la técnica EPD. La técnica EPD permite depositar películas uniformes de multitud de materiales sobre sustratos con formas complejas, estando la uniformidad de las películas limitada, básicamente, por el tamaño de partícula de los materiales utilizados en el proceso de deposición. Es posible trabajar con velocidades de deposición entre 1 y 10^3 $\mu\text{m}/\text{min}$. También se puede controlar la cantidad de material depositado mediante el voltaje aplicado y mediante el tiempo de deposición. Por último, se trata de una técnica reproducible y económica, que precisa simplemente de una fuente de energía, una celda electroforética, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, para su funcionamiento.^[Ferrari,B.1998-2]

Segunda parte

Trabajo de Investigación

Objetivos

El objetivo de la presente tesis doctoral es ofrecer nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías benignas con el medio ambiente. Estas aportaciones se recogen en cuatro trabajos publicados (páginas 127 a 173).

En el primero de los trabajos publicados se realizan nuevas aportaciones al campo de la *fotocatálisis heterogénea*. El objetivo de este trabajo es el estudio de la degradación por fotocatalisis heterogénea de cuatro contaminantes orgánicos (fenol, 2-clorofenol, guayacol y catecol) que suelen estar presentes en las aguas residuales de la industria papelera. Se pretende estudiar la cinética de degradación de los cuatro compuestos, tanto cuando se hallan aislados, como cuando se encuentran de manera conjunta en el medio de reacción, siendo este último caso más próximo a la realidad de las aguas contaminadas. También, se pretende identificar los compuestos intermedios generados en las reacciones de fotocatalisis heterogénea, con el fin de obtener información sobre los mecanismos involucrados en el proceso que conduce a la mineralización de los compuestos objeto de estudio.

Las otras tres publicaciones consisten en la preparación de películas finas de TiO_2 mediante métodos químicos suaves. El objetivo de la investigación realizada es desarrollar métodos novedosos que permitan realizar el proceso de deposición de TiO_2 de manera sencilla, respetuosa con el medio ambiente y con bajo coste. Este objetivo se tratará de lograr,

por ejemplo, utilizando agua como disolvente, en lugar de los habituales disolventes orgánicos, trabajando a baja temperatura (como mucho, alrededor de 100°C) y a presión atmosférica. Adicionalmente, se pretende que las películas obtenidas sean cristalinas y muestren buena adherencia, sin necesidad de un tratamiento térmico posterior a la deposición. Cabe mencionar que no se encuentran descritos en la literatura muchos métodos que cumplan con todas estas características.

Brevemente, el objetivo del primer método consiste en preparar películas finas de TiO_2 mediante la deposición de un coloide de TiO_2 anatasa sobre un substrato (vidrio, vidrio conductor y Si). El segundo método tratará de utilizar la energía microondas para promover la deposición de TiO_2 cristalino sobre vidrio y Si. Por último, el tercer método pretende realizar la deposición de TiO_2 sobre Al mediante un proceso electroquímico que tenga lugar a temperatura ambiente.

Por último, en los tres casos se estudiará la posibilidad de utilizar los materiales preparados como fotocatalizadores soportados, en reacciones de fotocatálisis heterogénea.

Capítulo 4

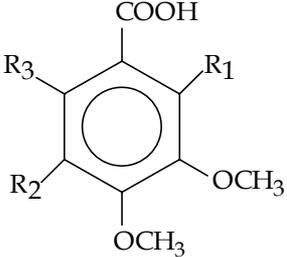
**Sobre los Trabajos
Publicados**

4.1 Publicación 1: Estudio de Fotocatálisis Heterogénea

4.1.1 Introducción. Procesos contaminantes de las aguas en la industria papelera

La industria papelera genera un gran volumen de aguas residuales en las diferentes operaciones que conforman el proceso global de fabricación de pasta de papel a partir de madera. En particular, cabe destacar por su potencial contaminante la operación de blanqueo de las pastas químicas, en la que las astillas de madera se lavan para eliminar la materia resinosa y la lignina, con el fin de obtener fibras puras de celulosa. Tradicionalmente, la operación de blanqueo se ha realizado en varias etapas oxidativas, utilizando cloro en fase gas, dióxido de cloro y, en algunos casos, hipoclorito.^[Wong,A.1978] Mediante este tratamiento se degrada la mayor parte de la lignina presente en la pasta, así como una pequeña cantidad de material carbohidratado de la pasta primaria. Antes de las etapas oxidativas, se realiza un tratamiento de la pasta con hidróxido sódico para disolver la lignina y extraer los productos de degradación de la misma, que son los principales causantes del color. De esta manera, se obtiene una pasta apta para la fabricación de determinados tipos de papel en los que se requiere un elevado grado de blancura.^{[ABTCP,1993][García-Hortal,J.A.1985]} El tratamiento de las aguas residuales generadas en estos procesos de lavado resulta complicado y costoso debido al elevado consumo de energía que supone su manipulación y bombeo, así como por la baja concentración de las sustancias que se encuentran disueltas. Se han detectado aproximadamente 300 compuestos diferentes entre los efluentes de fábricas de pasta celulósica blanqueada, de entre los cuales, más de 200 son sustancias orgánicas cloradas.^{[Sclafani,A.1991][Sehili,T.1989]} En la Tabla 6 se muestran algunos de estos productos.

Tabla 6. — Compuestos y derivados identificados en las leñas de cloración de una pasta kraft.^[García-Hortal,J.A.1985]

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS			
Acético	Malónico	Maleico	Clorofumárico
Fórmico	Pirúvico	Fumárico	α ó β cetoglutárico
Oxálico	Mesoxálico	Cloromaleico	4-clorocatecol
Glicólico	Succínico		
NEUTROS		HIDRATOS DE CARBONO (DESPUÉS DE LA HIDRÓLISIS)	
Metanol		Xilosa	
Cloroformo		Arabinosa	
Acetaldehído		Galactosa	
Metil etil cetona		Manosa	
Glioxal		Glucosa	
Tetracloro-o-benzoquinona			
FENOLES Y SUS DERIVADOS OLIGOMÉRICOS			
FENOLES		FENOLES OLIGOMÉRICOS*	
Diclorofenol		I $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = Cl$	
2, 4, 6-Triclorofenol		II $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = Cl$	
Dicloroguaiacol (3 isómeros)		III $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = Cl$	
Tricloroguaiacol (3 isómeros)		IV $R_1 = R_2 = R_3 = Cl$	
Ácido monoclorodeshidroabiético		V $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = -COOH$	
Ácido monoclorodeshidroabiético		VI $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = -COOH$	
Ácido diclorodeshidroabiético		VII $R_1 = H$; $R_2 = -COOH$; $R_3 = Cl$	
Diclorocatecol			
Triclorocatecol (2 isómeros)			
Tetraclorocatecol			
Monocloropropioguayacona			
			

* Obtenidos después de metilación y oxidación con permanganato de efluentes de cloración de una pasta kraft de pino.

Respecto a la toxicidad de los efluentes de blanqueo, cabe mencionar que las fuentes de mayor toxicidad son los compuestos derivados de los ácidos resínicos, de ácidos grasos no saturados y los clorofenoles, a pesar de que estos últimos representan menos de un 2% de los compuestos orgánicos con cloro enlazado covalentemente.^{[ABTCP,1993][García-Hortal,J.A.1985]} Los niveles máximos regulados por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) para estos compuestos clorados se encuentra, según el compuesto, entre 2,5 y 5 ppm.^{[Deardorff,T.L.1994][Yin,C.1994]} En la Tabla 7 se indica la toxicidad de diferentes compuestos fenólicos, según la unidad tóxica 96h LC_{50'} mg/l. Esta unidad se refiere a una concentración letal para el 50% de los peces en 96 horas.

Tabla 7. — Toxicidad de diferentes compuestos fenólicos.^[GarcíaHortal,J.A.1985]

COMPUESTOS	TOXICIDAD (96 h LC _{50'})
3,4-diclorocatecol	2,7
Tetraclorocatecol	0,8
Fenol	7,7
2-clorofenol	2,9
3-clorofenol	2,1
2,4-diclorofenol	2,8
Tetraclorofenol	0,48
Guayacol	44
4,5-dicloroguayacol	2,3
3,4,5-tricloroguayacol	0,75
Tetracloroguayacol	0,32

El tratamiento de las aguas contaminadas con compuestos orgánicos debe diseñarse específicamente para el tipo y grado de contaminación presente. No es posible diseñar un solo método para el tratamiento de todas las aguas contaminadas, debido a la variedad de propiedades físicas y químicas de los contaminantes orgánicos que pueden estar presentes u otras características de cada tipo de agua. En el caso específico de los efluentes de blanqueo de la industria papelera, se han utilizado diversos tratamientos como, por ejemplo, la utilización de cloro en fase gas,^[Wong,A.1978] el uso de hipoclorito sódico (NaOCl) en lugar de cloro^[Moy,W.A.1981] o la sustitución parcial del cloro por dióxido de

cloro (ClO_2) en el primer estadio de cloración.^[García-Hortal, J.A.1985] Esta última metodología permite reducir en parte el nivel de toxicidad porque se genera una menor cantidad de compuestos orgánicos clorados. Un procedimiento rápido, económico y efectivo que permite reducir la toxicidad consiste en el tratamiento de los efluentes de cloración, parcialmente neutralizados, con pequeñas dosis de SO_2 . También se ha investigado la descontaminación mediante tratamientos biológicos.^{[Deardorff, T.L.1994][Jank, B.E.1975][Müller, T.S.][Yin, C.1994]} El inconveniente de estos métodos es que precisan períodos de tratamiento relativamente largos para conseguir reducciones de la toxicidad hasta un nivel aceptable.

El interés por el uso de procesos oxidativos en el tratamiento de efluentes con compuestos orgánicos tóxicos estriba en que la oxidación tiene el potencial de transformar los contaminantes orgánicos en formas ambientalmente aceptables, como son el CO_2 y los cloruros. El problema es que la oxidación de compuestos orgánicos, pese a ser termodinámicamente favorable, normalmente se encuentra limitada cinéticamente, y por tanto, es muy lenta. Por este motivo, se utilizan procesos que involucran el uso de agentes oxidantes fuertes. El problema es que éstos consumen mucha energía y acostumbran a tener costes prohibitivos.^[Augugliaro, V.1988] Algunos de los oxidantes tradicionales son el cloro y el dióxido de cloro, como ya se ha mencionado anteriormente, el oxígeno, el ozono, el permanganato y el peróxido de hidrógeno. Una alternativa y/o complemento a estos procesos es la *oxidación fotocatalítica heterogénea*. Se trata de un procedimiento conocido para el tratamiento de aguas residuales, como ya se ha comentado en el apartado 2.2.6., que permite llevar a cabo la mineralización de un amplio rango de contaminantes orgánicos, incluyendo compuestos clorados. Opera a temperatura y presión ambiente, no requiere reactivos excepto el O_2 del aire, no requiere catalizadores caros y, en algunos casos, puede utilizar luz natural. Estas características la convierten en una técnica potencialmente apta para el tratamiento de los efluentes del blanqueo de la industria papelera.

El primero de los trabajos publicados de esta tesis doctoral, *TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds*, *Uso del dióxido de titanio para la degradación fotocatalítica de fenol y de compuestos fenólicos orto-sustituidos*, se enmarca en esta línea. Se puede encontrar una copia de este trabajo en la página 129. El trabajo consiste en el estudio de la degradación por fotocatalisis heterogénea de cuatro compuestos orgánicos de tipo fenólico (fenol, catecol, guayacol, 2-clorofenol) que se encuentran presentes en las aguas residuales de la industria papelera, como se acaba de comentar. En la Figura 11 se muestra la estructura química de estos compuestos.

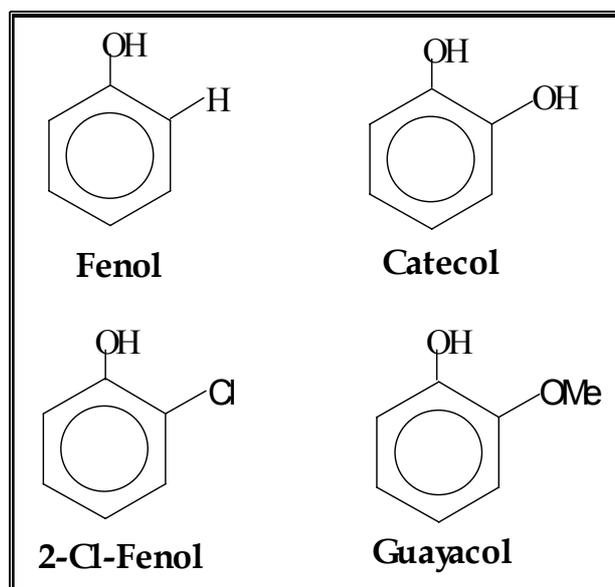


Fig. 11. — Compuestos fenólicos objeto de estudio.

4.1.2 Resultados y Discusión

La fotocatalisis heterogénea, utilizando TiO_2 DP25 como catalizador y luz UV, permitió eliminar completamente del medio de reacción cada uno de los cuatro compuestos fenólicos que se han mostrado en la Figura 11, así como los compuestos intermedios formados durante sus respectivas reacciones de degradación. Este análisis se realizó mediante un seguimiento de la evolución del carbono orgánico total (COT) durante la degradación de los compuestos orgánicos, que se encontraban en disoluciones acuosas con una concentración inicial de $1000 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

La desaparición por fotocatalisis heterogénea de los diferentes compuestos orgánicos mostró poca dependencia con el pH de las suspensiones en el rango de pH comprendido entre 3 y 10. Sin embargo, en lo que respecta a la evolución del COT, se observó que los menores porcentajes de degradación se obtenían cuando el pH inicial era 10. A ese valor de pH, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa (el punto de carga cero del TiO_2 utilizado en este trabajo es 6,25). Este hecho dificultaría la adsorción de muchos intermedios aromáticos hidroxilados formados durante la reacción de degradación fotocatalítica ya que, probablemente, a ese pH esos compuestos existen como especies aniónicas. Se decidió realizar a pH 3 los estudios cinéticos y de detección de intermedios de reacción que se comentan a continuación, debido a que a ese pH los porcentajes de degradación eran elevados para los cuatro compuestos.

La cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) permitió determinar la concentración de fenol, guayacol, catecol y 2-clorofenol a diferentes tiempos de las respectivas reacciones de degradación, por lo que fue posible realizar un análisis cinético de estas reacciones. Para los cuatro compuestos fue posible ajustar sus cinéticas de degradación a la ecuación cinética de Langmuir-

Hinshelwood (ecuación 9, página 37), obteniéndose los valores de las constantes cinéticas que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. — Constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica (k) y constantes de equilibrio de adsorción (K) del fenol, guayacol, 2-clorofenol y catecol, a 25°C.*

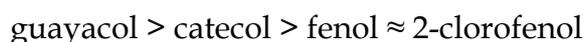
	Fenol	Guayacol	2-Clorofenol	Catecol
k ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$)	$5,6 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,3$
K ($10^4 \text{dm}^{-3} \text{mol}^{-1}$)	$1,77 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,5$

* Masa de TiO_2 en suspensión= $1,5 \text{ g dm}^{-3}$ y $\text{pH}=3,0$.

Tal y como muestran las diferentes constantes cinéticas, la velocidad de la degradación se ve afectada por la naturaleza del sustituyente de la posición *orto*. O'Shea et al. estudiaron, mediante correlaciones de Hammett, el efecto que tenían los sustituyentes en posición *para* sobre la cinética de degradación de compuestos fenólicos.^[O'Shea,K.E.1994] En nuestro caso, no era posible realizar un estudio similar dada la dificultad de encontrar constantes de Hammett tabuladas para las posiciones *orto*. Esto es debido, sobre todo, a los grandes impedimentos estéricos que presentan los grupos en esta posición (*efecto orto*).^[Hammett,L.P.1940] Por este motivo, se abordó el problema desde otra perspectiva.

Existe la hipótesis de que las diferentes reactividades que exhiben los sustratos en las reacciones fotocatalíticas son debidas a su distinta reactividad ante los radicales $\text{OH}\cdot$.^[Marci,G.1995] Las reacciones de sustratos aromáticos con radicales $\text{OH}\cdot$ son reacciones de sustitución aromática de hidrógeno (S_{HAr}). El primer paso de estas reacciones es la complejación del radical $\text{OH}\cdot$ con el sistema π del anillo aromático, formando un complejo π , en el que el grupo OH se encuentra deslocalizado entre los diferentes centros de la molécula.^{[Carey,F.A.1990][Okamoto,K.1985]} La segunda etapa del proceso es la formación de un complejo σ en el que el carbono sobre el que se realiza la sustitución se encuentra unido, al mismo tiempo, al electrófilo ($\text{OH}\cdot$) y al grupo al que desplazará.^[Carey,F.A.1990]

La formación del complejo π es una etapa de equilibrio y, por tanto, no es determinante de la velocidad. Si la formación del complejo σ fuese la etapa determinante de la velocidad, cabe pensar que el sustrato que forme este complejo con mayor facilidad podría presentar una velocidad de reacción mayor. A partir de este razonamiento, se realizó el cálculo de la energía de la reacción de los sustratos orgánicos (fenol, guayacol, 2-clorofenol y catecol) con los radicales OH \cdot . El método de cálculo utilizado fue el B3LYP (funcional de la densidad), con una base 6-31G⁺(d,p). Se consideró que los lugares de mayor probabilidad para el ataque del radical OH \cdot sobre estas moléculas correspondían a la posición *para*, respecto al grupo OH presente inicialmente en la molécula. Por un lado, este grupo OH es fuertemente director *orto-para* en las sustituciones electrófilas aromáticas, y por otro, la posición *para* presenta menor impedimento estérico que la *orto*.^[Carey,F.A.1990] De estos cálculos, se concluyó que la estabilidad de los diferentes complejos σ disminuye en el orden:



Esta tendencia es similar a la observada para las constantes de velocidad fotocatalíticas, excepto para el catecol, que tiene el menor valor de k. En la publicación se comentan algunas de las deficiencias del modelo teórico estudiado.

Se analizaron los intermedios de las reacciones de degradación mediante las técnicas de CLAR, CLAR-EM y CG-EM. La formación de la mayor parte de estos intermedios corresponde a la reacción de los radicales OH \cdot con los anillos aromáticos. También se detectaron moléculas formadas a partir del acoplamiento directo de dos radicales fenoxi. A partir de los intermedios detectados con estas técnicas se propusieron mecanismos de reacción para las primeras etapas de las reacciones de degradación, que pueden encontrarse en el trabajo publicado.

Por último, se estudió el comportamiento de mezclas de los cuatro compuestos. Este punto es especialmente interesante porque existen muy pocos estudios cinéticos sobre la degradación simultánea de contaminantes en mezclas.^[Ollis,D.F.2000] El estudio de la evolución del COT de la muestra demostró que la fotocatalisis heterogénea permite degradar todos los compuestos de la mezcla, así como sus intermedios de degradación. Mediante el seguimiento de las concentraciones con CLAR, se vio que cada uno de los compuestos de la mezcla sigue una cinética de degradación del tipo L-H competitiva (ecuación 11, página 39). Los compuestos compiten entre ellos por los sitios de adsorción sobre el catalizador. A partir de la ecuación 11, se determinó la velocidad teórica de degradación fotocatalítica de cada uno de los substratos, utilizando las constantes de velocidad y de equilibrio de adsorción que se habían encontrado en los estudios individuales (Tabla 8). En la Tabla 9 se muestran estos resultados.

Tabla 9. — Velocidades de degradación fotocatalítica de fenol, guayacol, 2-clorofenol y catecol en mezclas acuosas de estos compuestos, con una concentración global de $1020 \mu\text{mol dm}^{-3}$, a un pH inicial de 3,0 y a 25°C .

	Fenol	Guayacol	2-Clorofenol	Catecol
Concentración inicial ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	248	256	247	268
Velocidad inicial (experimental) ($\mu\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1}$)	$0,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,8$
Velocidad inicial (teórica) ($\mu\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1}$)	$1,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,7$

Las velocidades calculadas para el guayacol, 2-clorofenol y catecol en la mezcla se corresponden, dentro del error experimental, con los valores experimentales, pero no es así en el caso del fenol. El fenol posee un valor experimental moderadamente inferior al estimado por el modelo de L-H. Este hecho indicaría que la adsorción del fenol sobre el catalizador es la que se ve más modificada por la presencia de los otros compuestos en el medio de reacción. Sin embargo, debido a los límites del error experimental en las velocidades iniciales medidas, es difícil obtener una conclusión cuantitativa.

4.1.3 Conclusiones

1. La fotocatalisis heterogénea, utilizando TiO_2 como fotocatalizador, ha permitido la mineralización total, por oxidación, de cuatro substratos orgánicos de tipo fenólico: fenol, guayacol, 2-clorofenol y catecol, contaminantes habituales de las aguas de la industria papelera. El estudio se ha realizado a diferentes valores de pH y se ha visto que el proceso es menos eficiente para disoluciones muy alcalinas.
2. La cinética del proceso de degradación por fotocatalisis heterogénea de los compuestos estudiados se ajusta al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Se han podido calcular las constantes asociadas a este modelo. Las constantes de velocidad disminuyen en el orden: guayacol > 2-clorofenol \approx fenol > catecol. Este orden es similar al obtenido para la estabilidad de los complejos σ , calculada teóricamente a partir de la reacción homogénea de los anillos aromáticos y los radicales $\text{OH}\cdot$, excepto para el catecol, que es probablemente el que se adsorbe más fuertemente sobre el catalizador.
3. Se han detectado algunos de los intermedios de las reacciones de degradación y se han propuesto esquemas de reacción para la degradación de los compuestos iniciales, que involucran los intermedios detectados. Mayoritariamente se han observado intermedios hidroxilados, correspondientes al ataque de radicales $\text{OH}\cdot$ sobre los núcleos aromáticos. La detección de algunos intermedios de tipo bifenilo indica que el proceso de degradación tiene lugar a través de procesos radicalarios.
4. En el estudio de sistemas multicomponentes, la fotocatalisis heterogénea ha permitido mineralizar todos los compuestos de la mezcla. Al proceso de degradación se le ha aplicado el modelo de Langmuir-Hinshelwood

competitivo, que tiene en cuenta la competición entre las diferentes moléculas orgánicas por los lugares de reacción de la superficie del catalizador.

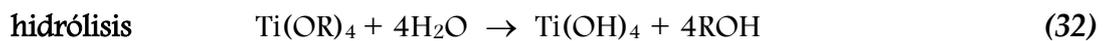
En los apartados 4.2, 4.3 y 4.4, se describen las tres publicaciones sobre métodos de preparación de películas finas de TiO_2 a las que ha dado lugar la presente tesis doctoral. Se trata de métodos químicos sencillos, que utilizan equipos de bajo coste, y agua como disolvente, en lugar de disolventes orgánicos. Se trabaja a bajas temperaturas (como mucho, se alcanza la temperatura de ebullición del agua) y a presión atmosférica. Los métodos estudiados han sido tres:

- 1) Deposición de un coloide de TiO_2 anatasa,
 - 2) Deposición de TiO_2 en fase líquida asistida por radiación microondas,
 - 3) Deposición de TiO_2 asistida electroquímicamente.
-

4.2 Publicación 2: Deposición de un coloide de TiO₂ anatasa

4.2.1 Introducción

El proceso de preparación de películas a partir de coloides se inicia, como ya se ha visto en la Figura 7, con la preparación de la suspensión coloidal. La síntesis de TiO₂ nanocrystalino puede realizarse de múltiples formas. Una de las más comunes es la reacción de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de Ti (por ejemplo, tetraisopropóxido) o de TiCl₄.^{[Anderson,M.A.1988][Barringer,E.A.1982][Livage,J.1992][Matijevic,E.1977][Yoldas,B.E.1986]} Estas reacciones se muestran en las ecuaciones (32) y (33), para el caso de un tetraalcóxido de Ti,



La velocidad de hidrólisis de los alcóxidos de titanio es muy elevada, por lo que da lugar a una mezcla de especies poliméricas con gran variedad de estructuras y tamaños, y finalmente a un sólido amorfo.^[Chemseddine,A.1999] Es posible utilizar agentes de control de la hidrólisis de los tetraalcóxidos de Ti. Un ejemplo es el uso de hidróxidos de tetraalquilamonio, R₄NOH. Se trata de un tema poco estudiado, y las publicaciones al respecto se han limitado básicamente al uso de hidróxido de tetrametilamonio, Me₄NOH.^{[Burnside,S.D.1998][Chemseddine,A.1999][Moritz,T.1997]} En esos trabajos se describe un tratamiento relativamente severo de los coloides, como autoclave o reflujo prolongado, para conseguir la cristalización de la estructura de TiO₂ anatasa y aumentar el tamaño de los cristales.

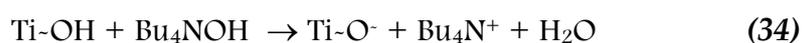
En el año 2000, Saadoun et al.^[Saadoun,L.2000] utilizaron hidróxido de tetrabutilamonio, Bu₄NOH, como agente de control de la hidrólisis del tetraisopropóxido de Ti(IV), Ti(OiPr)₄. En ese trabajo se describe la obtención

de materiales compuestos por nanocristales de TiO₂ anatasa estabilizados por cationes tetrabutilamonio (Bu₄N⁺), a través de un proceso bastante simple. La preparación de estos materiales se iniciaba con la mezcla de soluciones de Ti(OiPr)₄ y Bu₄NOH (relación molar Ti:Bu₄N⁺ 10:1) en etanol absoluto y a temperatura ambiente. El segundo paso consistía en la adición de un volumen de agua tres veces superior al volumen inicial de la solución. A continuación, se destilaban los alcoholes (el etanol y el 2-propanol resultante de la hidrólisis del Ti(OiPr)₄), obteniéndose de esta manera una solución coloidal transparente en agua. Esta solución coloidal estaba formada por núcleos de TiO₂ anatasa de 3 nm de diámetro. Con el fin de aumentar el tamaño de los cristales, Saadoun et al. utilizaron también un proceso relativamente suave consistente en el calentamiento a reflujo de la solución coloidal durante un hora, utilizando un horno microondas. De esta manera obtenían cristales alargados de TiO₂ anatasa, de aproximadamente 15 nm de tamaño. La evaporación de esta solución coloidal daba lugar a nanocristales de TiO₂ anatasa estabilizados por cationes Bu₄N⁺. Por último, la calcinación de estos materiales a 500°C conducía a la eliminación de los cationes orgánicos, obteniéndose TiO₂ anatasa mesoporoso. Los materiales calcinados exhibían actividad fotocatalítica en la oxidación de formaldehído en fase gas.

En el trabajo *Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions*, *Deposición, a baja temperatura, de películas finas de TiO₂ con actividad fotocatalítica a partir de soluciones acuosas de coloides de anatasa*, que forma parte de la investigación de la presente tesis doctoral, se prepararon nanopartículas de TiO₂ anatasa mediante la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio, Ti(OiPr)₄, en presencia de hidróxido de tetrabutilamonio (Bu₄NOH) y exceso de agua, de acuerdo con el método descrito por Saadoun et al.,^[Saadoun,L.2000] con ligeras modificaciones. Se estudiaron las características de estas suspensiones coloidales y se prepararon películas finas de TiO₂ anatasa a partir de las mismas. Puede encontrarse una copia de este trabajo en la página 147.

4.2.2 Resultados y Discusión

El papel de la especie Bu_4NOH en estos procesos es doble.^[Chemseddine,A.1999] Por un lado, la presencia de la base Bu_4NOH acelera el proceso de hidrólisis y condensación de los tetraalcóxidos de titanio, como consecuencia de la formación de la especie TiO^- altamente nucleofílica, de acuerdo con la reacción (34),



Dado que la especie Bu_4NOH proporciona medio básico, en concreto el pH de la suspensión es superior a 10, las especies de TiO_2 condensadas tiene carácter polianiónico. Los cationes Bu_4N^+ también actúan estabilizando las especies de TiO_2 condensadas, de manera que pueden obtenerse partículas de TiO_2 con carga superficial negativa, estabilizadas por los cationes Bu_4N^+ .

Como consecuencia del papel estabilizador del Bu_4NOH , cuando se mezcla a temperatura ambiente una solución alcohólica de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, con una solución alcohólica de Bu_4NOH (obtenida de la dilución de una solución acuosa concentrada de Bu_4NOH en una cantidad relativamente grande de etanol absoluto), no tiene lugar la precipitación de hidróxido de titanio, aunque a continuación se añada una gran cantidad de agua. El proceso que tiene lugar es una hidrólisis controlada, que da lugar a nanopartículas de TiO_2 cargadas negativamente, estabilizadas por los contraaniones Bu_4N^+ . Se obtiene una suspensión coloidal de TiO_2 incolora y transparente. Si a continuación se eliminan los alcoholes (etanol e isopropanol) por evaporación, se obtiene la disolución coloidal en agua. Este proceso da lugar a nanopartículas de TiO_2 con las características que se muestran en la Tabla 10. La relación molar Ti: Bu_4N^+ utilizada en el presente estudio fue de 19:1, en lugar de 10:1 como en el caso de Saadoun et al., con el fin de incorporar la menor cantidad de materia orgánica posible en la disolución coloidal.

Mediante la evaporación del agua de la suspensión coloidal a baja temperatura (en nuestro caso, a 60°C), es posible obtener las nanopartículas en forma de polvo. Es posible volver a suspender este polvo en H₂O, ya que está formado por las partículas de TiO₂ cargadas negativamente, estabilizadas con cationes Bu₄N⁺.

El espectro de difracción de rayos X (DRX) de las partículas obtenidas tras el proceso de evaporación da lugar a una señal muy amplia centrada en 24-28° (Figura 1(b) de la publicación). Es interesante destacar que las partículas en suspensión muestran emisión de fluorescencia, lo cual indica que no se trata de partículas de TiO₂ amorfas, pues en ese caso no existiría emisión alguna. La amplia señal de DRX sugiere, por tanto, que los cristales poseen un tamaño muy pequeño, del orden de 1 nm.^[Monticone,S,2000]

Es posible incrementar el tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas de TiO₂ mediante la irradiación de las mismas durante dos horas con radiación microondas, en condiciones de reflujo. El proceso tiene lugar como máximo a la temperatura de ebullición del agua, que es el disolvente utilizado. Mediante DRX del polvo obtenido tras la evaporación de la suspensión coloidal, se vio que las partículas eran de TiO₂ anatasa. La Tabla 10 muestra otras de las características de la suspensión coloidal tras el tratamiento con microondas.

Tabla 10. — Características de la suspensión coloidal de TiO₂ antes y después de someterla a radiación microondas. Relación molar Ti: Bu₄N⁺ 19:1.

	Tamaño de partícula	Color de la suspensión coloidal	Energía del salto de banda, E_g (eV)	Máximo del espectro de fluorescencia (nm)
Antes de irradiación con microondas	~1 nm de diámetro	incoloro	3,41	374
Tras irradiación con microondas	7-11 nm de largo 3 - 6 nm de ancho	ligeramente azulada	3,28	384

* Para antes de la irradiación: dato de DRX del material obtenido tras la evaporación del agua de la suspensión coloidal a 60°C. Para después de la irradiación: a partir de imágenes de TEM tras la evaporación de una gota de la suspensión coloidal sobre la rejilla portamuestras.

La segunda etapa del proceso de preparación de películas a partir de coloides (Figura 7) consiste en recubrir el sustrato deseado con la suspensión coloidal. En nuestro caso, se utilizó un método que se conoce como recubrimiento por drenaje, *drain-coating*. En la Figura 12 se muestra el sistema utilizado. Básicamente, el sustrato permanece sumergido en la suspensión coloidal mientras que esta solución se drena desde la parte inferior del reactor, mediante el uso de una bomba peristáltica. El proceso tiene lugar a una temperatura de 60°C y a presión atmosférica. La formación de la película ocurre en el menisco (interfase líquido-sustrato-aire) a medida que disminuye el nivel del líquido en el reactor. Se comprobó que era posible aumentar el grosor de las películas mediante procesos de deposición consecutivos, consiguiéndose en cada proceso un incremento de unos 2 nm. De esta manera, se obtuvieron películas finas de nanocristales de TiO₂ con diferentes grosores (como máximo, de unos 50 nm). Los sustratos que se utilizaron fueron vidrio, vidrio recubierto de SnO₂:F y oblea de silicio. La deposición sobre el vidrio recubierto de SnO₂:F era más rápida que sobre vidrio normal, seguramente debido a la naturaleza cristalina de la superficie del primero, capaz de inducir un crecimiento más rápido de la película de TiO₂, que la superficie amorfa del vidrio.

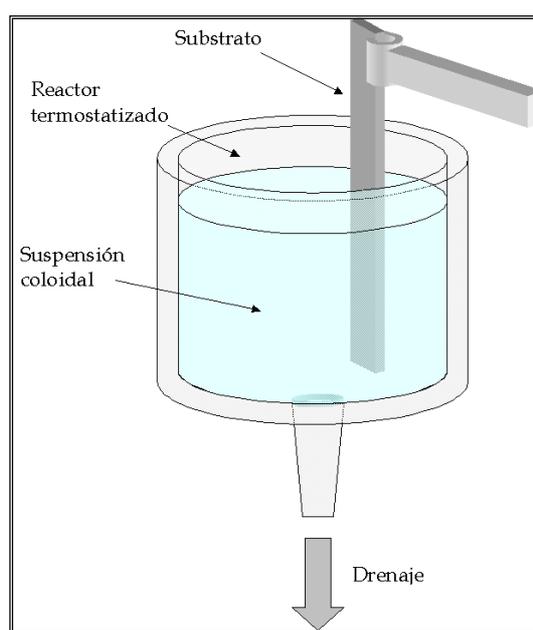


Fig. 12. — Esquema del reactor utilizado para la obtención de películas de TiO₂ mediante el método de drenaje.

A continuación se comentan algunas de las características de las películas preparadas:

- En primer lugar, la técnica de DRX demostró que las películas estaban formadas por cristales de TiO₂ anatasa, al igual que ya se había visto con los coloides.
- Mediante espectroscopia de IR se comprobó que el contenido de materia orgánica (cationes Bu₄N⁺) en las películas era muy bajo. Mientras que los espectros correspondientes a la evaporación de una gota de suspensión coloidal sobre el substrato presentaban picos bien definidos en la zona correspondiente a vibraciones C-N o C-C, asignables a los cationes Bu₄N⁺, películas con contenido de TiO₂ similar no mostraban estos picos.
- Por último, las películas presentaban muy buena adherencia. La película no se redispersaba al introducirla en una solución, como ocurría en el caso de los coloides evaporados a 60°C, como ya se ha comentado. Este hecho estaba de acuerdo con la baja presencia de materia orgánica en la película, indicando que el depósito consistía básicamente en TiO₂ neutro, no estabilizado por materia orgánica. En la publicación se encuentra la hipótesis del mecanismo de deposición, descrita gráficamente en el Esquema 1 de la misma, junto con otras comprobaciones adicionales que la justifican. La gran adherencia se asignó a la existencia de puentes covalentes del tipo >X-O-Ti<, donde X=Si,Sn.

Finalmente, se realizaron ensayos para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas. Se vio que las películas poseían actividad fotocatalítica para la degradación de ácido salicílico. Lo más importante de este hecho, es que no había sido necesario ningún tratamiento de calcinación para cristalizar las partículas, o para eliminar la materia orgánica, con el fin de inducir la fotoactividad de las películas. De hecho, no se observó diferencia en la fotoactividad de muestras no tratadas térmicamente y otras calcinadas a 675°C durante 2h.

De esta forma, no fue necesario realizar la última etapa del proceso habitual de preparación de películas a partir de coloides (Figura 7), pues las películas eran cristalinas y no contenían una cantidad apreciable de materia orgánica.

4.2.3 Conclusiones

1. Se ha depositado TiO₂ nanocristalino sobre diferentes sustratos a partir de un coloide de TiO₂ estabilizado con TBAOH, mediante un proceso de drenaje (*drain-coating*).
2. El coloide, formado por partículas de TiO₂ con un tamaño de 7-11 nm de largo y 3-6 nm de ancho, es cristalino (anatasa) y da lugar a películas también cristalinas (anatasa).
3. La preparación del coloide se realiza a baja temperatura, comprendida entre 25°C y la temperatura de ebullición del agua, a presión atmosférica y utilizando como disolventes primero EtOH y después H₂O.
4. El proceso de deposición también se realiza a baja temperatura (60°C), a presión atmosférica y utilizando agua como disolvente, en lugar de disolventes orgánicos.
5. Es posible aumentar el grosor de las capas mediante procesos de deposición consecutivos.
6. Las películas no precisan un tratamiento térmico posterior a la deposición ni para eliminar la materia orgánica (pues su contenido es muy bajo) ni para inducir la cristalinidad del material depositado, puesto que el material de partida, el coloide, ya es cristalino.

7. Las películas obtenidas muestran actividad fotocatalítica frente a la degradación de ácido salicílico en agua.

4.3 Publicación 3: Deposición LPD asistida por radiación microondas

4.3.1 Introducción. Relevancia del método LPD en la presente tesis doctoral

En el año 2000 se realizó un trabajo conjunto entre nuestro grupo de investigación, el *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* y el *Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de la Habana* (Cuba) que consistió en la deposición de TiO_2 sobre vidrio recubierto de ITO (óxido de Sn e In), mediante una técnica basada en el método LPD descrito anteriormente. Los resultados de este trabajo se recogen en la referencia [Vigil,E.2000]. La gran innovación del proceso descrito por Vigil et al. en esa investigación consistía en el uso de radiación microondas como fuente externa de energía, que permitía, al mismo tiempo, incrementar la velocidad de la deposición del TiO_2 sobre el sustrato y obtener películas cristalinas *in situ*, sin necesidad de tratamiento térmico posterior al proceso de deposición.

La radiación microondas ya había sido utilizada con éxito para la preparación de óxidos y también para incrementar la velocidad de ciertas reacciones (ver Cuadro 4, en la página 119). Sin embargo, su uso no se había extendido a la deposición de películas sobre un sustrato, partiendo de un precursor en fase homogénea. De hecho, únicamente se posee constancia de un estudio anterior en el que también se trabajó a presión atmosférica. Se trata de otro trabajo de Vigil et al., [Vigil,E.1999] del año 1999, en el que se depositan películas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio y de vidrio recubierto con $\text{SnO}_2\text{:F}$, a partir de soluciones de sulfato de titanilo irradiadas con microondas. Las películas obtenidas en ese estudio eran amorfas, o muy poco cristalinas. Dos trabajos del año 1998 describen el uso combinado de microondas - hidrotérmico para la obtención de películas de zeolitas [Kita,H.1998] y de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. [Mintova,S.1998]

Los reactivos utilizados en el estudio de Vigil et al.,^[Vigil,E.2000] que se ha comentado en el primer párrafo de este apartado, fueron básicamente los que se han descrito en la Tabla 4 para la obtención de TiO₂; Ti complejoado con fluoruros, H₃BO₃ y H₂O como disolvente. A diferencia de los trabajos que se recogen en esa tabla, en el presente caso los reactivos se hallaban más diluidos, [Ti]= 0,017 M y [H₃BO₃]= 0,034 M, perteneciendo estas concentraciones a la zona de no deposición de película por LPD normal, tal y como muestra la Figura 9 (página 69). Sin embargo, utilizando la energía microondas era posible trabajar a esas concentraciones y obtener películas de TiO₂ bien adheridas, homogéneas, con buena especularidad y coloreadas por la interferencia de la luz reflejada. Las películas estaban formadas por cristales de TiO₂ anatasa de diámetro inferior a 100 nm y su grosor se encontraba en el rango de 100-500 nm. Estas características podían controlarse mediante la potencia de la radiación microondas aplicada y el tiempo de irradiación. Cabe mencionar que la formación de las películas sólo tenía lugar sobre la cara del vidrio que se hallaba recubierta por ITO. La temperatura del proceso era inferior o igual a la temperatura de ebullición del agua, que era el disolvente utilizado.

En la Figura 13 se muestra un esquema del sistema utilizado para la deposición de películas de TiO₂ asistida por radiación microondas. El substrato se halla inmerso en la disolución acuosa del precursor de TiO₂, en el interior de un reactor de vidrio. El reactor se introduce en la cavidad del horno microondas y se somete el conjunto a la radiación de potencia y duración deseadas.

Las películas obtenidas por este método presentaban elevada cristalinidad, como se ha comentado anteriormente y la forma cristalina era anatasa, al igual que en los estudios de LPD. Sin embargo, en el caso de utilizar la radiación microondas, la cristalinidad era considerablemente mayor. También los tiempos de deposición eran muy diferentes. Por ejemplo, con microondas era posible obtener películas de TiO₂ en sólo 30 minutos, con un grosor

comprendido entre 200 y 500 nm, según la potencia de la radiación microondas utilizada. En cambio, mediante los métodos de LPD normales, los tiempos necesarios para obtener grosores equivalentes eran de decenas de horas.

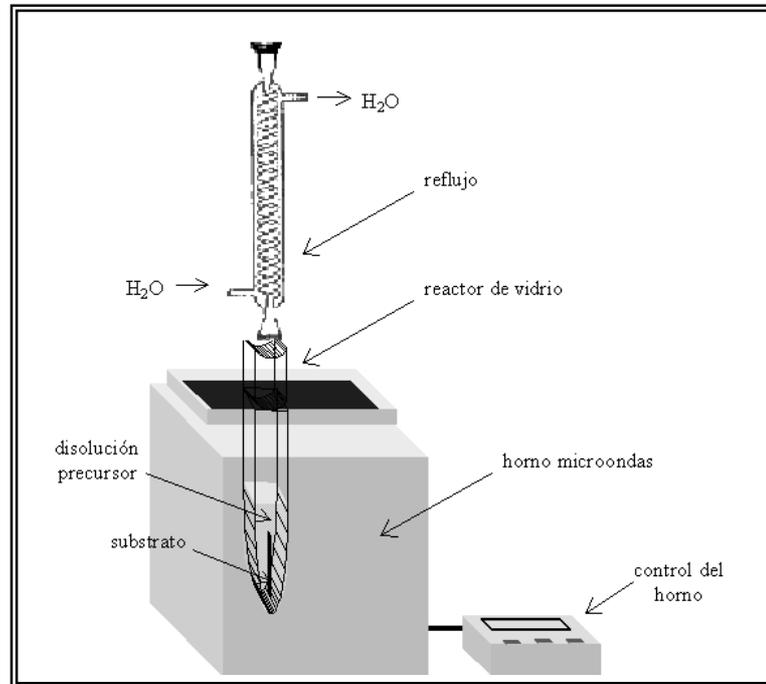


Fig.13. — Esquema del sistema utilizado para la obtención de películas de TiO_2 utilizando radiación microondas.

Estas diferencias respecto al método LPD normal son debidas a diversos factores. Por un lado, se piensa que la radiación microondas da lugar a un *calentamiento localizado* de la superficie del vidrio conductor, como consecuencia de la interacción de las microondas con sus electrones libres, que transmiten la energía adquirida a vibraciones de la red.^[Gabriel,C.1998] También, la radiación microondas se acopla directamente con el H_2O , que es el disolvente, dando lugar a un *calentamiento homogéneo* de la disolución, que favorece de forma muy directa la reacción de hidrólisis del precursor de TiO_2 . Según Whittaker et al.^[Whittaker,A.G.1998] y Baghurst et al.,^[Baghurst,D.R.1992] el H_2O sometida a radiación microondas alcanza una temperatura más elevada de lo normal antes de que se puedan formar burbujas y hierva (104°C en lugar de 100°C). Una explicación completa del papel exacto de las microondas necesita más investigación.

En la publicación *Titanium (IV) oxide thin films obtained by a two-step soft-solution method*, Películas de óxido de Titanio (IV) obtenidas en dos etapas mediante un método suave en solución, que forma parte de la investigación de la presente tesis doctoral, se pretendía ampliar el uso de la técnica desarrollada por Vigil et al.^[Vigil,E.2000] a otros sustratos diferentes al vidrio recubierto de ITO. Puede encontrarse una copia de esta publicación en la página 157.

4.3.2 Resultados y Discusión

Como se ha mencionado anteriormente, en las condiciones investigadas sólo es posible obtener películas de TiO₂ bien adheridas sobre la cara del vidrio recubierta por ITO. Experimentos realizados con la finalidad de obtener películas similares sobre vidrio y oblea de Si, no dieron los resultados deseados. Una posible explicación a estos hechos también se ha comentado anteriormente: la interacción de las microondas con los electrones libres del óxido conductor, que da lugar a un calentamiento localizado de la superficie del ITO. Obviamente, este calentamiento no se produce en la cara de vidrio amorfo. Otra posible explicación sería que el ITO (óxido de Sn e In) actúa como semilla para la nucleación del nuevo óxido, el TiO₂. Por este motivo, el TiO₂ crecería sobre la cara cristalina del sustrato y no sobre la otra, que es amorfa. De esta segunda idea surgió la investigación que se encuentra descrita en la publicación 3, *Titanium (IV) oxide thin films obtained by a two-step soft-solution method*. En ella se describe la obtención de películas de TiO₂ sobre vidrio y sobre oblea de Si, a partir de la combinación de la técnica descrita en la publicación 2, *Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions*, y la técnica descrita por Vigil et. al en la referencia [Vigil,E.2000].

El método desarrollado en la publicación 3, *Titanium (IV) oxide thin films obtained by a two-step soft-solution method*, puede verse esquemáticamente en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 14.

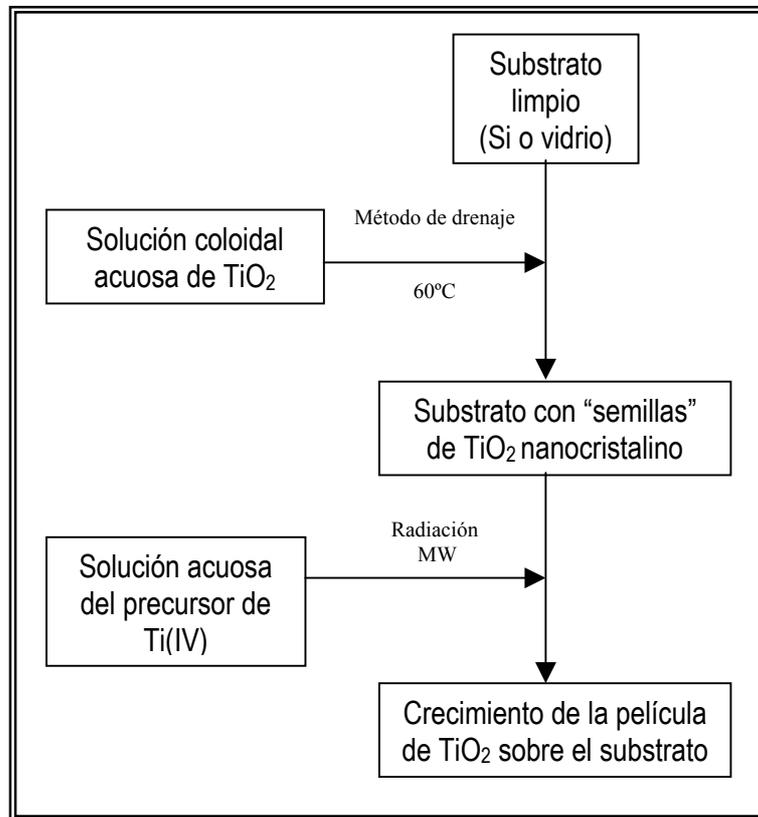


Fig. 14. — Diagrama de flujo del proceso de preparación de películas de TiO_2 descrito en la Publicación 3.

El proceso de formación de las películas de TiO_2 consta de dos etapas. La primera etapa consiste en la deposición de partículas de coloide de TiO_2 sobre el substrato, haciendo uso del método de *drain-coating* descrito en la publicación 2, y que ya se ha comentado en el apartado 4.2. Estas nanopartículas de TiO_2 anatasa actúan como núcleo cristalino de deposición para el crecimiento, mediante una segunda etapa, de películas de TiO_2 más gruesas y formadas por partículas de mayores dimensiones. La segunda etapa consiste en la aplicación del método desarrollado por Vigil et al.^[Vigil,E.2000] sobre los substratos recubiertos con nanocristales de TiO_2 anatasa. Los substratos recubiertos de nanocristales se sumergen en una solución acuosa del complejo de Ti(IV) con

fluoruros, y se irradia el conjunto con radiación microondas (utilizando el sistema representado esquemáticamente en la Figura 13).

Se ha comentado en la página 105 que mediante el método de *drain-coating* era posible aumentar el grosor de la capa de TiO₂, si se repetía múltiples veces el proceso de deposición. Sin embargo, se trata de un proceso laborioso y sólo se consigue un grosor de película equivalente a 50 nm de TiO₂ no poroso tras 25 procesos de deposición. No resulta, por tanto, un proceso conveniente si se desea obtener películas de TiO₂ de grosores del orden de los centenares de nanómetros. Por este motivo, se pensó en la aplicación de un segundo método que, utilizado tras la deposición de la semilla de TiO₂ (nanocristales) sobre el sustrato, diera lugar a un crecimiento de la película TiO₂ mucho más rápido y menos laborioso.

De esta manera se vio que, como resultado de la apropiada combinación de ambas técnicas, es posible obtener películas de TiO₂ compactas y bien adheridas sobre vidrio y Si. Las características de las películas obtenidas eran similares a las obtenidas por Vigil et al.^[Vigil,E.2000] Algunas de ellas, se enumeran a continuación:

- Las películas estaban formadas por cristales de TiO₂ anatasa, de 50 a 100 nm de diámetro. Se observó un crecimiento preferencial de los cristales en el plano (004), que se atribuye a la presencia, sobre la superficie de las partículas de TiO₂, de los aniones fluoruro, que son fuertemente complejantes.^[Ayllón,J.A.2000]

- En los difractogramas de rayos X de las películas no se detectó la estructura rutilo, pese a ser ésta la más estable termodinámicamente, como ya se ha comentado en apartados anteriores. La explicación, en este caso, es la misma dada en la página 70, para las investigaciones de LPD sin calentamiento microondas.
- Las películas obtenidas mostraban colores de interferencia de la luz reflejada, correspondiendo cada color a un rango de grosores, cuyos valores estaban de acuerdo con los descritos por Vigil et al.^[Vigil,E.2000] para las capas formadas sobre ITO. El grosor máximo obtenido fue de 450 nm, para las capas de TiO₂ sobre Si, y de 540 nm, para las capas sobre vidrio. En la Tabla 11 se muestra la dependencia encontrada entre el grosor de las capas y los colores de interferencia, para capas obtenidas sobre vidrio y Si.

Tabla 11. — Rango de grosores para películas de TiO₂ formadas sobre sustratos de vidrio y Si bajo diferentes regímenes, y la dependencia con sus colores de reflexión-interferencia.

Color de reflexión-interferencia	Rango de grosor (nm)	
	Substrato de vidrio	Substrato de Si (100)
Amarillo claro	150-180	< 140
Amarillo	180-240	< 140
Azul claro	240-270	140-180
Rosa	300-360	300-360
Verde	480-540	390-450

- Mediante análisis de FT-IR de las capas depositadas sobre Si no se detectaron bandas en la región de las vibraciones C-H, por lo que se puede concluir que las películas se encuentran limpias de sustancias orgánicas procedentes de los productos de partida, dentro del límite de detección de la técnica.

En la copia de la publicación, página 157, pueden observarse imágenes de microscopio electrónico de barrido de la superficie de las capas, así como imágenes laterales en las que se aprecia el grosor de las mismas.

Las combinaciones de potencia y tiempo adecuadas para el crecimiento de las capas de TiO_2 eran similares para el caso del crecimiento sobre vidrio o sobre Si. En general, si se utilizaba un tiempo de irradiación corto, era necesaria una elevada potencia de microondas. No se observaba deposición para tiempos de irradiación cortos y baja potencia. Si los tiempos de irradiación eran elevados y/o la potencia era elevada, se observaba desprendimiento parcial de la película de TiO_2 . En el caso del Si, se obtuvieron películas para potencias de microondas entre 60 y 180 W y tiempos de irradiación entre 5 y 20 minutos. En el caso del vidrio, se utilizaron condiciones experimentales similares. En este caso, sin embargo, también se observó la deposición de películas utilizando elevada potencia y tiempos cortos de deposición (por ejemplo, 120 W durante 3 min). Estas películas podían hacerse más gruesas si se repetía este mismo proceso varias veces. En general, las velocidades de deposición variaban de 5 a 15 nm/min, según las condiciones experimentales utilizadas. Estos valores son considerablemente mayores a los recogidos en la Tabla 4 (páginas 67 y 68), para la deposición de películas de TiO_2 por LPD.

Por último, se realizaron experimentos de fotocatalisis con las películas de TiO_2 obtenidas. Las películas no mostraban fotoactividad frente a la degradación de ácido salicílico, probablemente como consecuencia de la contaminación del TiO_2 con fluoruros en la segunda etapa de deposición. Diversos estudios demuestran que los aniones fluoruro compiten con las sustancias orgánicas por los lugares de adsorción en la superficie del TiO_2 .^{[Izumi,F.1978][Kaliwoh,N.2000][Kay,A.1996]} También existen publicaciones que asocian la falta de fotoactividad con la incorporación de los aniones fluoruro en la red de anatasa, donde podrían actuar como centros de recombinación de las cargas fotogeneradas.^[Kaliwoh,N.2000] Sin embargo, por otro lado, Minero et al.^[Minero,C.2000]

han publicado que la adición de aniones fluoruro, en concentraciones apropiadas, aumenta la actividad fotocatalítica de descomposición de fenol en soluciones acuosas. La falta de actividad fotocatalítica, de todas formas, no es un inconveniente para el uso de las películas de TiO_2 obtenidas en otras aplicaciones como, por ejemplo, ópticas o aislantes.

4.3.3 Conclusiones

1. Se ha desarrollado un proceso de deposición de TiO_2 a partir de la combinación de dos procesos diferentes: 1) la deposición de nanocristales de TiO_2 a partir de una solución coloidal acuosa y 2) la deposición de TiO_2 inducida por la irradiación con microondas de un precursor de TiO_2 soluble en agua.
2. Con este trabajo se consigue ampliar el uso de la técnica descrita por Vigil et al.^[Vigil,E.2000] a sustratos diferentes al vidrio recubierto por óxido de Sn e In (ITO). En concreto, se han depositado películas de TiO_2 anatasa sobre Si y vidrio.
3. Las películas son compactas, transparentes, coloreadas por la reflexión-interferencia de la luz y el tamaño de grano se halla comprendido entre 50 y 100 nm.
4. Es posible controlar el tamaño de grano y el grosor de las películas mediante la potencia y el tiempo de la radiación microondas aplicada.
5. El interés del proceso de deposición desarrollado se halla en que es de bajo coste, tiene lugar a presión atmosférica y da lugar a películas cristalinas de TiO_2 a baja temperatura y sin necesidad de un proceso posterior de calcinación. Tampoco es necesario el proceso térmico para eliminar sustancias orgánicas procedentes de los productos de

partida, pues las películas no presentan un contenido detectable de las mismas.

6. Adicionalmente, el proceso se realiza en soluciones acuosas, en lugar de disolventes orgánicos, lo cual es deseable por razones económicas y ambientales.
7. Las películas de TiO_2 obtenidas no muestran actividad fotocatalítica, lo cual no es un inconveniente para su uso en aplicaciones como, por ejemplo, ópticas o aislantes.

Antes de concluir este apartado, se considera interesante dar unos breves Apuntes sobre la radiación microondas (Cuadro 4).

Cuadro 4. — *Apuntes sobre la radiación microondas*

El uso de las microondas está encontrando cada vez mayores aplicaciones en la síntesis química, tanto orgánica^{[Bose,A.K.2000][Cumming,S.1999][Galema,S.A.1997 et al.] [Larhed,M.2002][Michael,D.2000][Mingos,D.M.P.1991]} como inorgánica,^{[Daichuan,D.1995 et al.] [Michael,D. 2000][Mingos,D.M.P.1991][Vaidhyanathan,B.1997]} así como en la síntesis^{[Kumar,T.S.S. 2000 et al.][Ramesh,P.D.1994]} y sinterizado^{[Agrawal,D.2000 et al.][Mingos,D.M.P.1991]} de materiales cerámicos.

El mecanismo global de transmisión de la energía a una sustancia bajo radiación microondas es complejo, y consiste en varios aspectos distintos.^[Lancaster,M.2002] Un proceso que explica por qué las microondas calientan ciertas sustancias, y no otras, se conoce como *polarización dipolar*. Cuando se somete a radiación electromagnética una sustancia que posee un momento dipolar (por ejemplo, el agua), las moléculas de esta sustancia intentarán alinearse con el campo electromagnético mediante rotación. En los líquidos esta rotación causa fricción entre las moléculas adyacentes, lo cual da lugar a un aumento de la temperatura. La velocidad de rotación, que está relacionada con la frecuencia de la radiación, influenciará la velocidad de calentamiento. A frecuencias muy elevadas, el cambio de dirección del campo es demasiado rápido para permitir que ocurra la rotación de las moléculas, por lo que no hay efecto de calentamiento. A bajas frecuencias, la velocidad de rotación es demasiado lenta, por lo que el efecto de calentamiento es mínimo. En la región de las microondas, las velocidades de rotación son suficientemente elevadas como para producir incrementos rápidos de la temperatura en sustancias dipolares. Los electrodomésticos y equipos industriales trabajan a una frecuencia fija de 2,45 GHz.

continúa en la página 120

Cuadro 4. — *Continuación*

Las referencias [Baghurst,D.R.1992], [Gabriel,C.1998], [Jacob,J.1995], [Mingos,D.M.P.1991], [West,J.K.2000] y [Whittaker,G.1994&1997] proporcionan una aproximación a la teoría básica del calentamiento microondas. Se puede encontrar un análisis más detallado en las referencias [Cole,K.S.1941 *et al.*].

Las microondas pueden considerarse una fuente de calentamiento más eficiente que los métodos convencionales puesto que, en el caso de las microondas, la energía se imparte directamente al medio de reacción, generándose el calor desde dentro del material. En contraste, en los métodos convencionales de calentamiento el calor se transfiere desde las paredes del reactor hasta el medio de reacción.

Recientemente, han aparecido múltiples publicaciones que relacionan directamente el uso de la energía microondas con la química verde.[Bose,A.K.2000][Cumming,S.1999][Larhed,M.2002] Esto es debido a que el uso de radiación microondas permite que las velocidades de las reacciones se incrementen en uno o dos órdenes de magnitud respecto al calentamiento convencional[[Deka,N.2001][Kuhnert,N.2002*et al.*][Ramesh,P.D.1994] y con elevados rendimientos, lo cual supone un uso eficiente de la energía (entre un 80 y un 90% más eficiente, según la referencia [Katz,J.D.1992]).

Por otro lado, el uso de las microondas también permite llevar a cabo una química más limpia, pues se han realizado gran variedad de reacciones sin disolvente alguno,[Charris,J.E.2001*et al.*][Deka,N.2001][Vaidhyanathan,B.1997] aprovechando que uno o varios de los reactivos y, posiblemente también el producto, absorben radiación microondas y el calor que generan permite llevar a cabo la reacción.

4.4 Publicación 4:

Deposición asistida electroquímicamente

4.4.1 Introducción. Uso simultáneo de la electrodeposición catódica y la deposición electroforética

Continuando con la búsqueda de métodos químicos suaves para la preparación de capas de TiO_2 , se pensó en la posibilidad de obtener estas capas por métodos electroquímicos. La motivación, al igual que en los otros trabajos descritos, era trabajar con disolventes acuosos, a baja temperatura ($<100^\circ\text{C}$) y con un equipamiento sencillo. Se encontraron en la literatura varios ejemplos de procesos electroquímicos que permitían la formación de películas de TiO_2 utilizando equipos sencillos y que, en algunos casos, también permitían llevar a cabo la deposición en disoluciones acuosas. Se trata de los dos procesos descritos en el apartado 3.5, la *electrodeposición catódica* y la *deposición electroforética*.

Como se ha visto en el apartado 3.5.1, la electrodeposición catódica permitía obtener películas de TiO_2 bien adheridas y utilizando un disolvente acuoso, mediante el método de los peroxocomplejos. Se obtenía sobre el cátodo un precipitado amorfo de peroxocomplejo de Ti, que era necesario descomponer térmicamente a 500°C para dar lugar a TiO_2 cristalino.

Por otro lado, la deposición electroforética (apartado 3.5.2) permitía obtener un polvo compacto de TiO_2 sobre el electrodo utilizando, en algunos casos, un disolvente acuoso. A continuación, también era necesario someter al depósito a temperaturas superiores a 300°C , con el fin de transformar el polvo en un material denso (aumentar la cohesión entre partículas) y bien adherido a la

superficie del electrodo, a parte de descomponer los aditivos orgánicos que suelen introducirse en las suspensiones para mejorar su estabilidad o la adherencia al sustrato.

El trabajo *Electrochemically assisted deposition of titanium dioxide on aluminium cathodes*, *Deposición asistida electroquímicamente de TiO₂ sobre cátodos de Al*, surgió de la idea de combinar estos dos procesos electroquímicos con el fin de aprovechar las ventajas de cada uno de ellos y superar, al mismo tiempo, algunas de sus limitaciones (como la necesidad del tratamiento térmico en ambos casos). El trabajo que se explica a continuación y del que se halla una copia en la página 167, se realizó en colaboración con el grupo del Dr. Brillas de la Universitat de Barcelona (UB), en el *Laboratorio de Ciencia y Tecnología Electroquímica de Materiales*.

4.4.2 Resultados y Discusión

La suspensión electrolítica estaba compuesta por diversas especies químicas. Por un lado, se tenía un peroxocomplejo de Ti en solución etanólica, de color amarillo. Por otro lado, se suspendían partículas cristalinas de TiO₂ DP25 en H₂O, a pH=1,5. A este pH, las partículas de TiO₂ se hallaban cargadas positivamente, de acuerdo con su punto de carga cero (página 31) y el peroxocomplejo de Ti se encontraba en forma dinuclear con carga positiva (página 75). La mezcla de la solución de peroxocomplejo de Ti con la suspensión de TiO₂ DP25 daba lugar a un medio electrolítico que era estable a 25°C durante más de 10 h, sin necesidad de aditivos.

El siguiente paso consistía en introducir los electrodos en el medio electrolítico, que se hallaba a una temperatura de 25°C, y aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, con el fin de llevar a cabo la electrodeposición.

En la Figura 15 se muestra esquemáticamente la celda electrolítica utilizada en este trabajo. La celda consiste en dos ánodos de Ti platinizado, con un cátodo de Al entre ellos. De esta manera es posible obtener película de TiO_2 sobre ambos lados del substrato catódico.

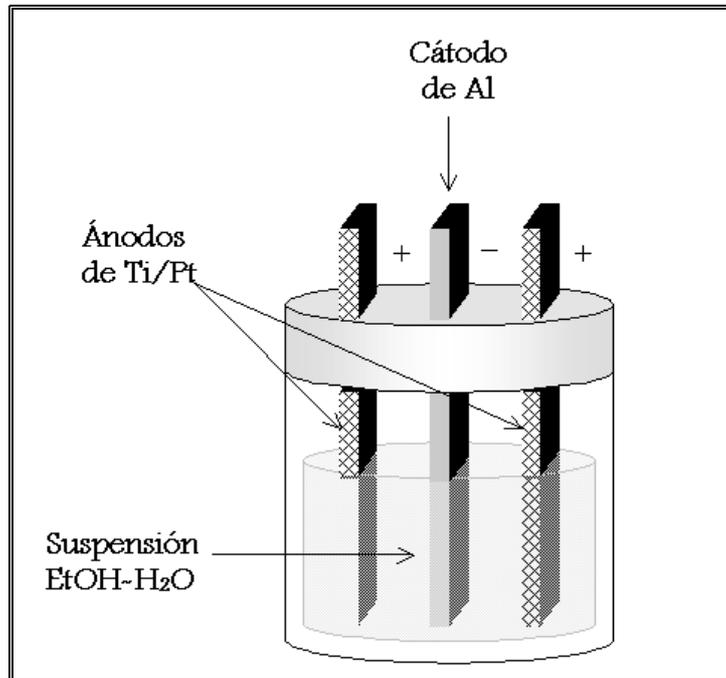


Fig. 15. — Esquema del reactor utilizado en los experimentos de deposición asistida electroquímicamente.

Los procesos electrolíticos se llevaron a cabo mediante la aplicación de potenciales mayores a 2V (concretamente entre 2,0 y 4,5V), con el fin de inducir dos procesos de electrodeposición paralelos: la *electrodeposición catódica del peroxocomplejo soluble de TiO_2* y la *electrodeposición de las partículas de TiO_2 DP25*. El peroxocomplejo soluble de TiO_2 , con carga positiva, era atraído por el cátodo, donde reaccionaba con los iones OH^- electrogenerados por reducción del agua (ecuación 25, página 73), y precipitaba dando lugar a un complejo polimérico e insoluble de peroxotitanio. Por otro lado, las partículas de TiO_2 DP25 se movían electroforéticamente hacia el cátodo y se codepositaban con el hidrato de peroxotitanio antes mencionado. La idea era que el electrodeposición formado por el peroxocomplejo soluble de TiO_2 actuara como una matriz que capturara a

los nanocristales de TiO_2 DP25 presentes en la suspensión electrolítica. Muchas de estas nanopartículas no quedarían completamente ocluidas por la matriz, por lo que su superficie sería accesible para llevar a cabo procesos fotocatalíticos.

Las películas de TiO_2 electrodepositadas mediante el método descrito eran blancas, como es de esperar cuando no hay especies peroxo presentes, en cuyo caso, serían amarillas. Este hecho indicaría que el precipitado insoluble $\text{TiO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ se descomponía, probablemente por reducción catódica, dando lugar a TiO_2 amorfo. Dado que la temperatura del proceso era de 25°C , no se esperaba que este precipitado fuera cristalino bajo las condiciones de trabajo. De esta manera, las películas obtenidas estaban formadas por TiO_2 amorfo que actuaba, al mismo tiempo, como *cemento* de unión entre las partículas de TiO_2 DP25 cristalinas codepositadas, y entre estas partículas y el sustrato.

Los difractogramas de Rayos X demostraban que las películas estaban formadas por TiO_2 anatasa y rutilo en la misma proporción que el TiO_2 DP25, 80:20% anatasa:rutilo, lo cual verificaba que las partículas de TiO_2 DP25 habían sido incorporadas en las películas. Evidentemente, la fracción amorfa no aparecía reflejada en estos difractogramas.

En la publicación se muestran las diferentes condiciones electrolíticas que se investigaron para obtener los electrodepósitos de TiO_2 . La cantidad de material electrodepositado dependía de factores como el potencial aplicado y el tiempo de electrodeposición. También se muestran imágenes de microscopio electrónico de la superficie de los depósitos y del perfil de una película. Las películas eran muy porosas, como muestra otra de las figuras (Figura 5 de la publicación), presentaban un aspecto fracturado, seguramente originado en el proceso de secado, y se hallaban bien adheridas al sustrato.

Por último, cabe mencionar que las películas preparadas mostraron actividad fotocatalítica frente a la degradación del ácido salicílico. Este hecho es interesante dado que todo el proceso se realizó a una temperatura de 25°C, sin tratamiento térmico posterior a temperaturas más elevadas. La explicación a este hecho se encuentra en que parte del depósito era cristalino desde el principio (partículas de TiO₂ DP25), y la otra parte, la parte amorfa que ayudaba a unir las partículas de TiO₂ DP25 entre ellas y al sustrato, no recubría completamente las partículas cristalinas, permitiendo que estas pudieran estar en contacto con el medio de reacción y, por tanto, llevar a cabo reacciones de fotocatálisis heterogénea.

4.4.3 Conclusiones

1. En este trabajo se consiguen combinar los procesos de electrodeposición catódica y deposición electroforética para preparar películas de TiO₂ porosas y bien adheridas. Todo el proceso tiene lugar bajo condiciones suaves (medio acuoso, temperatura de 25°C y presión atmosférica).
2. El proceso es posible a un potencial de celda constante, entre 2,0 y 4,5 V.
3. No es necesario un tratamiento térmico posterior de las películas formadas para obtener un depósito cristalino, ya que parte del depósito consiste en partículas cristalinas de TiO₂ DP25 depositadas electroforéticamente.
4. No es necesario un tratamiento térmico posterior de las películas obtenidas, ni el uso de aditivos orgánicos, para compactar las películas ni para mejorar su adherencia al sustrato, ya que junto con las partículas de TiO₂ DP25 se codeposita una matriz de TiO₂ amorfo con esta finalidad. La matriz de TiO₂ amorfo se genera a través de la electrodeposición catódica de un precursor de peroxotitanio soluble en

H₂O, el cual, seguramente mediante un proceso de reducción catódica, da lugar al depósito final de TiO₂ amorfo.

5. Es posible controlar la cantidad de material depositado sobre el sustrato mediante el potencial y el tiempo de electrodeposición utilizados.
6. Las películas obtenidas muestran fotoactividad frente a la degradación de ácido salicílico en solución acuosa.