

Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio

Erika G. Tuesta y Abel Gutarra***

Resumen

En este trabajo presentamos una revisión de las propiedades electrocrómicas y fotocatalíticas del TiO_2 . Se explica brevemente los fundamentos de cada uno de éstos fenómenos indicando la importancia de la estructura de bandas, la superficie y la interfase sólido-líquido. Se fabricaron películas electrocrómicas de TiO_2 por la técnica de sputtering y como material fotocatalítico se usó el producto comercial Degussa P25, que se presenta como nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa.

Se presentan aplicaciones electrocrómicas como dispositivos de transmitancia variable y aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de alcoholes alifáticos, el plaguicida cipermetrina y soluciones acuosas de colorantes textiles.

Abstract

Electrochromic and photocatalytic properties of titanium dioxide is shown in this review. Band structure, surface and liquid-solid interface are discussed as fundamental topics. Sputtering technique was used to obtain electrochromic TiO_2 thin films. Commercial anatase powder (Degussa P25) was employed for photocatalytic applications.

It is shown experimental results of electrochromic devices based on variable transmittance. On the other way, photocatalytic applications of TiO_2 are shown for degradation of aliphatic alcohols, cypermetrin plaguicide and textile dyes in aqueous solutions.

* gtueta_karina@yahoo.es

** agutarra@uni.edu.pe

Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente LCMA, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú

1. INTRODUCCIÓN

No deja de sorprender la amplia gama de aplicaciones que tiene el dióxido de titanio en campos tan distintos como la medicina, microelectrónica, la industria de pintura, papel, etc. Dentro de este amplio listado haremos una revisión didáctica de los fundamentos físicos y químicos que explican el **electrocromismo** y la **fotocatálisis** del dióxido de titanio. En el inciso 2, describiremos las características estructurales y electrónicas del TiO_2 , así como la importancia de la superficie en los fenómenos de interfase. En el inciso 3 reportamos algunos resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación durante los últimos años. Entre las aplicaciones empezamos con la fabricación de películas delgadas de TiO_2 , las cuales muestran su eficacia como material electrocrómico cuando son ubicadas en una celda electroquímica. El mismo compuesto TiO_2 , esta vez como nanopartículas esféricas, se utilizó para mostrar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de alcoholes alifáticos en fase vapor, para la eliminación del plaguicida cipermetrina y la decoloración de efluentes de la industria textil. Como explicamos en el inciso 2 el mecanismo general de degradación fotocatalítica es válido para una gran variedad de compuestos orgánicos. La cinética es dependiente del tipo de molécula contaminante pero se observa que en la mayoría de casos se llega a la generación de CO_2 y H_2O .

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Estructura electrónica y cristalográfica del TiO_2

El dióxido de titanio TiO_2 estequiométrico es prácticamente un aislante debido a que tiene un ancho de banda de 3,2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor.

Como en la mayoría de los óxidos de metales de transición, la estructura del TiO_2 se aproxima a la que predice la teoría del campo cristalino [1]. Las bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g asociados con el grupo de simetría puntual O_h (octaédrica). Los centroides de estos orbitales

están separados por 3,2 eV, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ión titanio.

Existe abundantes resultados experimentales sobre la estructura de bandas del TiO_2 [2]. En la figura 1, se ilustran algunos de ellos. La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, el *band gap*, es ~ 3 eV. La pequeña banda U_d localizada $\sim 0,8$ eV debajo del nivel de Fermi pertenece al $\text{Ti}^{+3} 3d^1$, la cual es asociada a las vacancias de oxígeno [3-6].

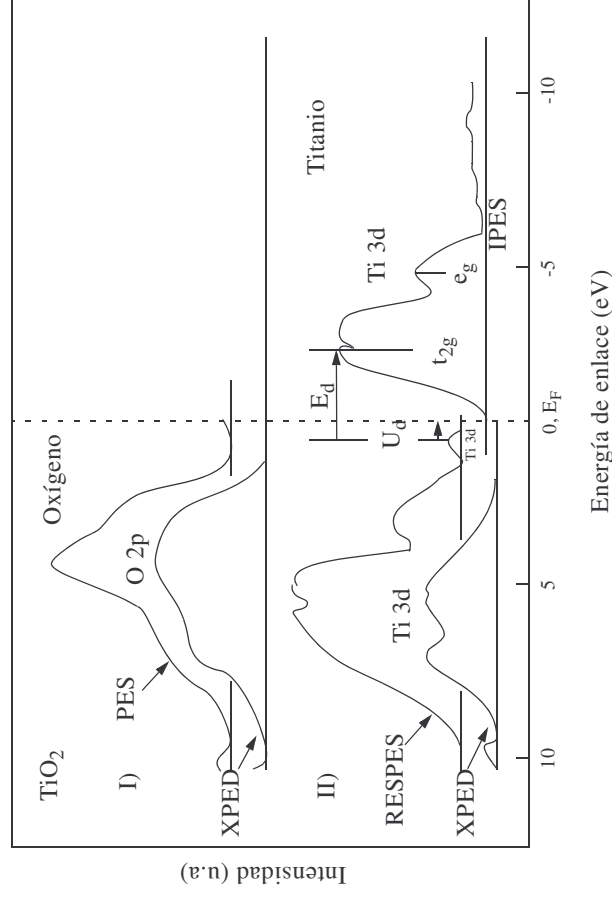


Figura 1. Densidad de estados del TiO_2 obtenida por diferentes técnicas experimentales. I) Densidad de estados del oxígeno obtenidos por fotoemisión (PES) y difracción de fotoelectrones de rayos X (XPED); II) Densidad de estados del titanio obtenido por fotoemisión resonante (RESPES), difracción de fotoelectrones de rayos X (XPED) y fotoemisión inversa (IPES) [7]. E_F representa el nivel de Fermi. U_d y E_d son los niveles de energía debido a los defectos de oxígeno medidos desde el nivel de Fermi, y desde el nivel t_{2g} respectivamente.

Las dos fases más frecuentes del dióxido de titanio son el rutilo y la anatasa (Figura 2). Ambos son tetragonales y contienen seis y doce átomos respectivamente.

vamente por celda unitaria. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio. En las dos fases, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo.

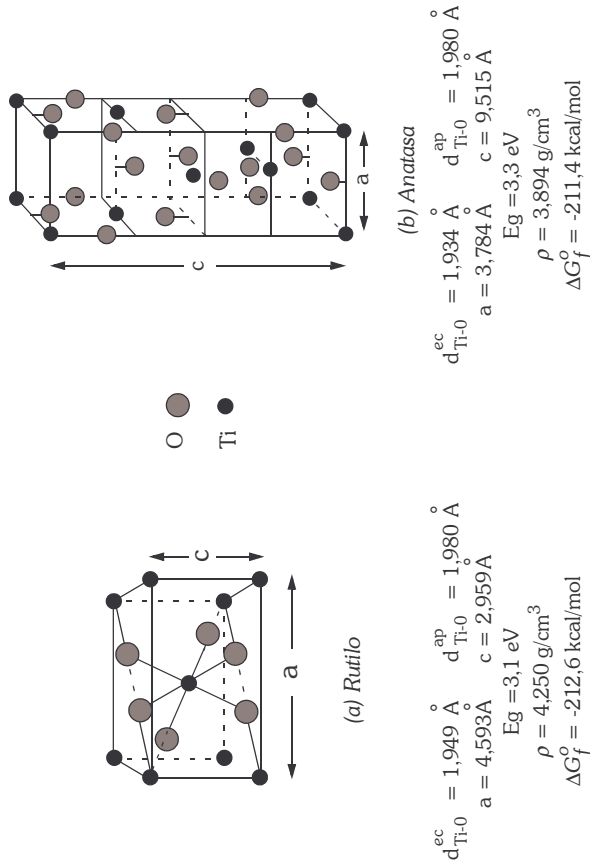


Figura 2. Celdas unitarias de (a) rutilo y (b) anatasa. El titanio ocupa una posición central del octaedro TiO_6 [8].

Las estructuras cristalinas de las fases anatasa y rutilo pueden visualizarse alternativamente como cadenas de octaedros TiO_6 compartiendo dos lados para rutilo y cuatro para anatasa.

Como se observa en la figura 3, este ordenamiento espacial presenta canales entre los octaedros por los cuales podrían difundirse iones en un proceso de intercalación. Como se verá más adelante, la difusión de iones de Li por estos canales está directamente relacionado con el electrocromismo del dióxido de titanio.

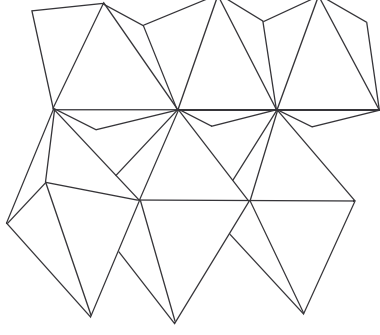


Figura 3. Estructura octaédrica del dióxido de titanio en fase rutilo [1].

Estados superficiales del TiO_2

Los planos cristalinos expuestos en la superficie del TiO_2 pueden determinar la capacidad reactiva del óxido (actividad catalítica). Por ejemplo, consideremos el caso del plano (001) de anatasa como se aprecia en la figura 4. La superficie contiene átomos de titanio penta-coordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos. La reactividad química de estos átomos es mayor que la de los internos; puestos en contacto con el agua, forman moléculas hidroxilos (-OH) en un proceso conocido como hidroxilación (Figura 4). Esta especie adsorbida en la superficie juega un papel determinante en el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos.

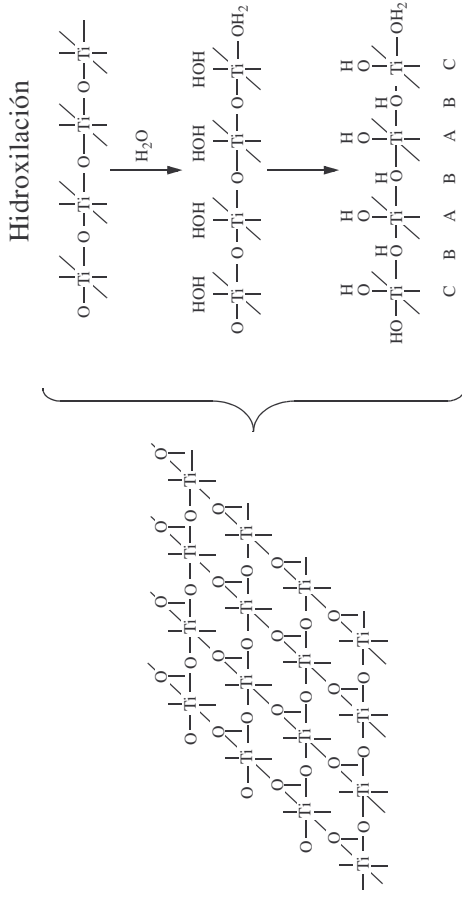


Figura 4. Superficie (001) del dióxido de titanio anatasa, y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua. Se muestra los tres tipos de sitios A, B, C con diferente reactividad [9].

Interfase TiO₂ - Electrolito

Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito, ocurre un intercambio de carga en la superficie hasta que se igualan los potenciales electroquímicos de ambas fases [10]. La redistribución de carga se detiene cuando se igualan la energía de Fermi E_F del semiconductor y la energía correspondiente al potencial de la dupla redox (C/C^-) de la solución electrolítica. Cuantitativamente,

$$E_{F(C/C^-)} = -4,5eV + q\epsilon, \quad (1)$$

donde q representa la carga del electrón y ϵ es el potencial de Nerst,

$$\epsilon = \hat{\epsilon} + (RT/nF) \ln([C]/[C^-]) \quad (2)$$

El valor $-4,5eV$ proviene de utilizar como potencial de referencia el par ($H^+/1/2H_2$) del electrodo normal de hidrógeno.

En la figura 5 se muestra la relación entre la energía de bandas de varios semiconductores y el potencial redox de una especie aceptora A/A^- y una donadora D/D^+ . Como referencia se indica al par ($H^+/1/2H_2$), que de acuerdo a la ecuación 1 ocupa la posición $\epsilon = 0$ ($E = -4,5eV$).

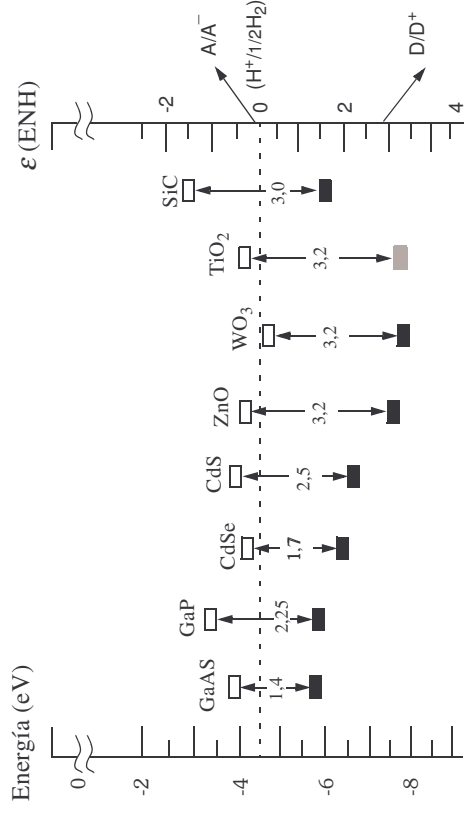


Figura 5. Relación entre la energía de bandas de varios semiconductores y el potencial redox de una especie aceptora (A/A^-) y una donadora (D/D^+) [11].

Interacción del TiO₂ con la radiación electromagnética

Si la energía del fotón que incide sobre un semiconductor es mayor que su ancho de banda prohibida, ocurre una absorción. Un electrón de la banda de valencia, BV, adquiere suficiente energía para ocupar estados en la banda de conducción, BC. El par electrón-hueco (e-h) generado conforma una pseudo-partícula (excitación) con un tiempo de vida medio relativamente corto, debido a que pueden ocurrir los siguientes mecanismos [12],

- El electrón generado se recombina con algún defecto superficial.
- El electrón se recombina con centros al interior del material (bulk).
- El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie A (aceptora).
- El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora).

En la figura 6 se han representado los mecanismos citados anteriormente para una partícula idealizada de TiO_2 (el análisis es igualmente válido para una película delgada). Las especies A y D se encuentran en contacto con la interfase, éstas pueden provenir de una fase líquida o gaseosa.

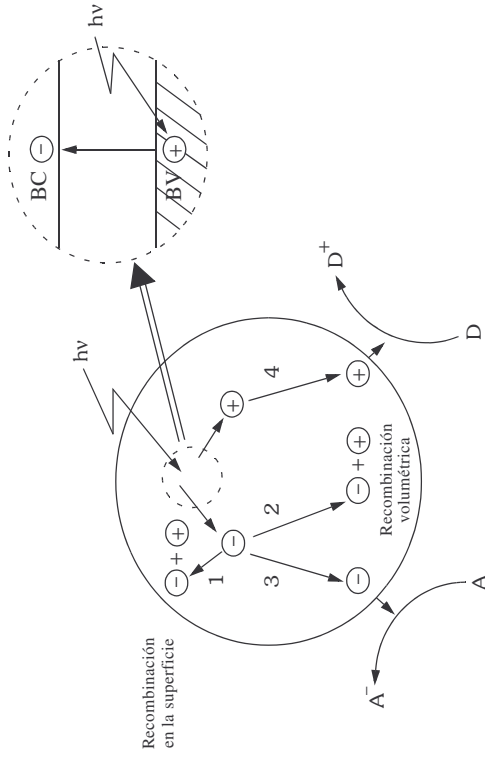


Figura 6. Esquema de los mecanismos producidos por el par electrón-hueco [13].

Aquellos fotoelectrones que no se recombinan y alcanzan la superficie, tienen la posibilidad de intercambiar carga con especies que se encuentran en la interfase. Las trampas producidas por defectos superficiales juegan un papel importante como intermediarios para evitar la recombinación y facilitar el proceso de transferencia. Sin embargo, esta no es la única condición impuesta a los fotoelectrones para producir una reacción química. Para que la transferencia de carga entre las especies A ó D y el semiconductor se produzca, es necesario que la posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox, sea la apropiada. Si la banda de conducción tiene una energía mayor que la correspondiente al potencial redox de la especie A, se produce la reducción $A \rightarrow A^-$, como se muestra en la figura 7. Si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de D, se produce la oxidación $D \rightarrow D^+$. Esta condición nos revela la importancia del diagrama energético de la figura 5.

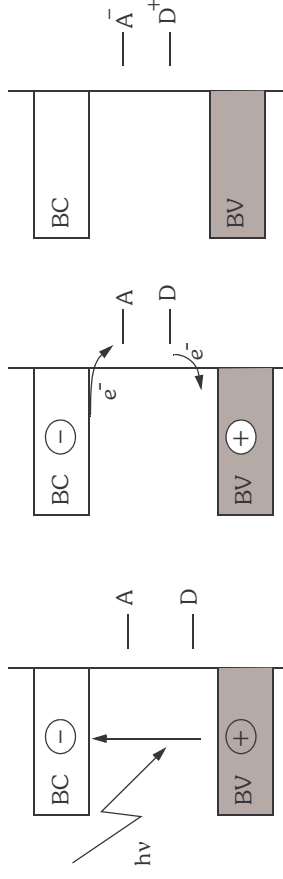


Figura 7. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies A y D [13].

3. APLICACIONES

El Dióxido de Titanio como material electrocromático

Electrocromismo

Es el cambio reversible de las propiedades ópticas (transmitancia o reflectancia) que muestran ciertos materiales cuando se les aplica un pequeño voltaje. Para que el fenómeno ocurra es necesario que el material se encuentre en contacto con un electrolito. En la práctica, una película delgada ($< 0,5 \mu\text{m}$) de TiO_2 se deposita sobre un electrodo transparente como el In_2O_3 dopado con Sn (conocido comúnmente como ITO) y se pone en contacto con una solución 1M LiCl_4 en carbonato de propileno (luego se detallará el proceso). Al polarizar el ITO respecto a un electrodo de referencia, cambia la coloración de la película de TiO_2 a un tono azulado gris. Al invertir la polaridad, la película recobra su transparencia.

La teoría más aceptada para explicar el electrocromismo es la propuesta por Granqvist [14]. Según ésta interpretación, al polarizar la película de TiO_2 negativamente, los cationes Li^+ se intercalan en la estructura del TiO_2 y simultáneamente, se produce un incremento de la densidad electrónica que preserva la neutralidad local de carga. Esquemáticamente, el proceso se puede representar por,



Esta “inserción electrónica”, incrementa la población de estados localizados, desplaza el nivel de Fermi acercándolo hacia la banda de conducción, haciendo posible la absorción de radiación de fotones de menor energía, produciendo de este modo la coloración. Este modelo parece muy consistente cuando se contrasta con los resultados experimentales para varios óxidos de metales de transición que muestran electrocromismo, en particular los de estructura rutilo, como se muestra en la figura 8.

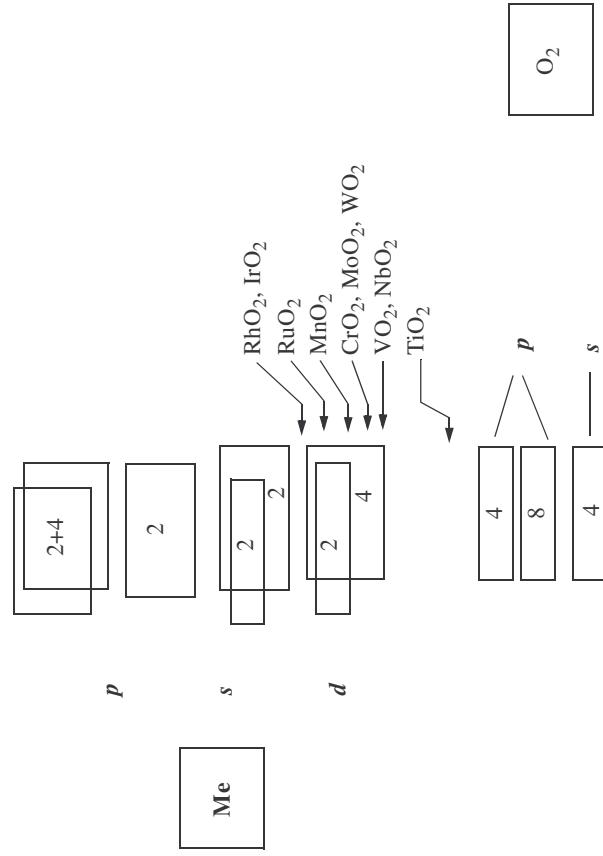


Figura 8. Diagrama de bandas de varios óxidos de estructura rutilo indicando la posición del nivel de Fermi en cada caso. Al aumentar la población electrónica del TiO₂ debido a la intercalación, se desplaza el nivel de Fermi hasta permitir la absorción de luz visible [14].

La propuesta de Granqvist tiene una interesante correspondencia con los experimentos en estructuras de bandas más complejas como en el caso del V₂O₅ [14].

La forma práctica de observar la coloración del óxido de titanio electrocrómico es fabricándolo tan delgado que pueda ser translúcido en su estado claro. Al ser intercalado, su transmitancia disminuirá dándole coloración.

Las películas delgadas de TiO₂ mostradas en éste trabajo se obtuvieron por la técnica de vacío llamada sputtering. Según esta técnica, un cátodo de Ti es bombardeado por iones de argón impulsados por un campo eléctrico intenso. Las colisiones arrancan átomos de Ti que son depositados sobre un sustrato. Regulando la presión parcial de oxígeno, temperatura del sustrato, y rapidez de deposición es posible obtener películas de óxido de titanio de estequiometría variable TiO_x. La descripción completa de la técnica se da en la referencia [8]. Para este trabajo, se obtuvieron películas de TiO₂, con espesores menores a 500 nm de la fase rutilo, depositadas sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto con una película transparente conductora de ITO de aproximadamente 150 nm de espesor.

Para observar el electrocromismo del TiO₂ las películas se montaron como electrodo de trabajo en una celda electroquímica y se les aplicó un potencial catódico (a la capa de ITO) respecto a un contraelectrodo de Li en una solución de LiClO₄ disuelto en carbonato de propileno (Figura 9).

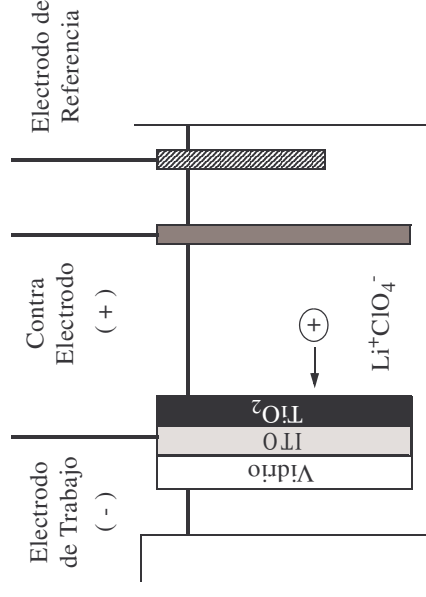


Figura 9. Celda electroquímica para observar el efecto electrocrómico. Se establece un potencial negativo entre el electrodo de trabajo ITO y el electrodo de referencia. Los iones Li⁺ son intercalados en la película de TiO₂ y ésta se oscurece.

A los pocos segundos de aplicado el potencial negativo en el cátodo, la película de TiO_2 se oscurece, bajando su transmitancia hasta el 20% como se observa en la figura 10. Simultáneamente se midió la reflectancia indicando una variación poco significativa, como se aprecia en la figura 11. De estos resultados espectrales, se deduce que la causa de la coloración es debido al aumento de la absorción de la radiación visible. En ambos casos se indica el cambio de transmitancia o reflectancia en función de la cantidad de carga intercalada.

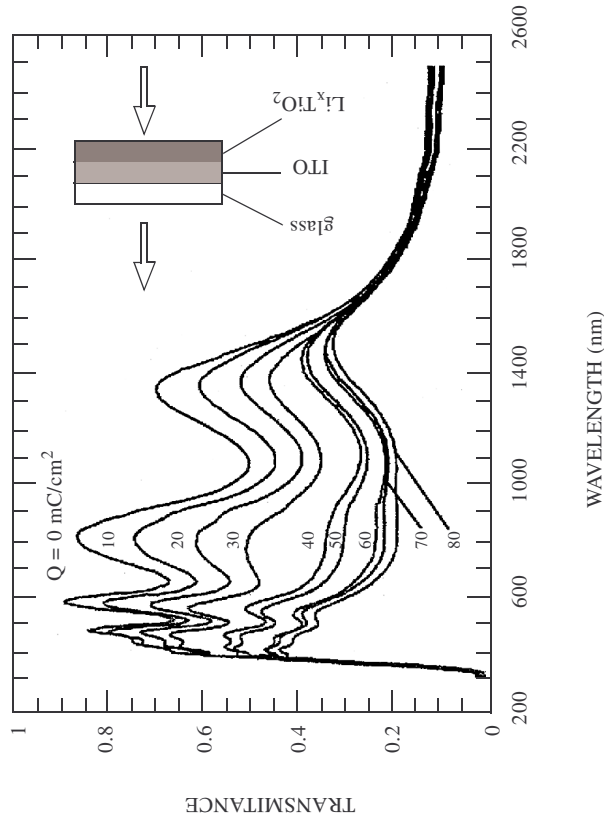


Figura 10. Cambios de transmitancia espectral del sistema vidrio/ITO/ TiO_2 para diferentes cantidades de carga intercalada Q [8].

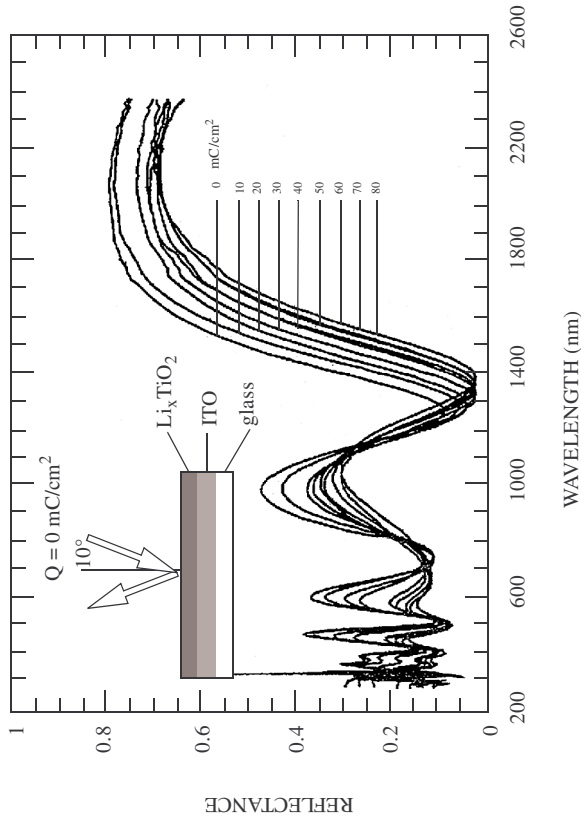


Figura 11. Cambios de reflectancia para el sistema anterior con las mismas cantidades de carga intercalada Q [8].

Dispositivos electrocrómicos

Esta modulación de las propiedades ópticas se aplican actualmente en las pantallas de información (displays) y en arquitectura para las llamadas “ventanas inteligentes”, que pueden regular la transmisión de radiación a través de ellas de manera conveniente. Una superficie especular puede volverse totalmente opaca cuando sobre ella se aplica una película electrocrómica de TiO_2 (Figura 12). Si se agrupan varias unidades rectangulares en forma matricial, se pueden construir paneles informativos de gran tamaño. En la industria de la vivienda, las propiedades de variabilidad óptica, se utilizan como controladores inteligentes de la iluminación o el flujo térmico que ingresa o sale de una habitación. Actualmente, se ha logrado una viabilidad técnica y económica que permite fabricar “ventanas inteligentes” de varios metros cuadrados. Se ha calculado que el mercado mundial para displays es de 60,9 mil millones de dólares que se incrementará a 86 mil millones en el 2007 [15],

los electrocrómicos estarán compartiendo este mercado especialmente en el uso masivo de papel electrónico.

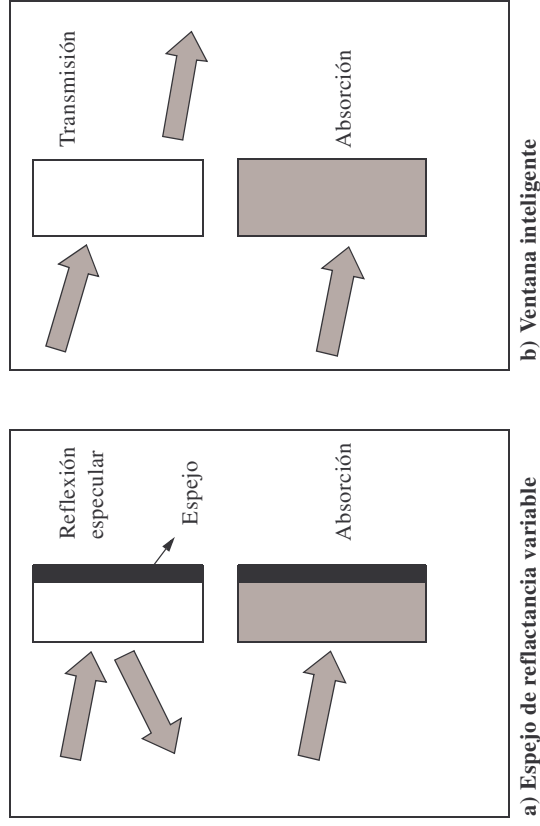


Figura 12. Dos aplicaciones de los materiales electrocrómicos

El Dióxido de Titanio como material fotocatalítico

Nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2

La fotocátalisis es la propiedad de ciertos materiales de promover reacciones químicas en presencia de luz ultravioleta, que de otro modo serían imposibles o muy lentas [16].

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se puso en evidencia desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el dióxido de titanio podía producir la disociación fotocatalítica del agua [13]. Este efecto se basa en la absorción de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (4%), para provocar una reacción de oxidación.

Cuando se irradian nanopartículas de TiO_2 (40 nm) con fotones de energía igual o mayor a su ancho de banda, es posible promover electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción generándose pares electrón-hueco en el óxido, los cuales pueden migrar hacia la superficie (Figura 13). Se sabe que sobre la superficie del dióxido de titanio, existen moléculas hidroxilo (-OH) adsorbidas en la forma de $Ti^{IV}OH$ tal como se explicó en el inciso 2 [13,17]. Los huecos generados por la radiación oxidan a las especies $Ti^{IV}OH$ formando radicales $Ti^{IV}-OH\bullet$ que degradan directamente al compuesto orgánico.

Los fotoelectrones pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III} , quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales libres (que se muestran entre llaves en la figura 13), que degradan finalmente al compuesto orgánico contaminante.

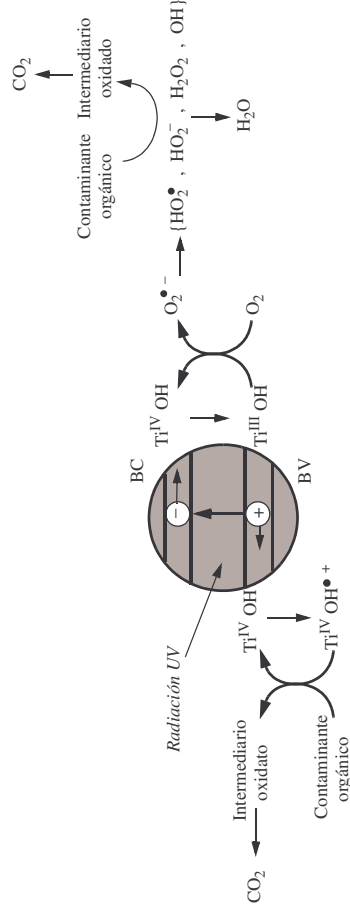


Figura 13. Proceso general para la mineralización fotocatalítica de contaminantes orgánicos con nanopartículas de dióxido de titanio[13].

Diseño del fotorreactor [18,19]

Para estudiar las aplicaciones catalíticas del TiO_2 , se diseñó un sistema original que permitió generar, irradiar y monitorear los vapores del contaminante, mediante un flujo recirculante de aire como gas portador (Figura 14a). El sistema consiste en: (1) Fotorreactor anular cilíndrico de vidrio ($\phi = 43$ mm) iluminado centralmente con una lámpara de arco con vapor de mercurio a presión media (80W) colocada dentro de un tubo de cuarzo (Figura 14b).

(2) Evaporador (fabricado para este trabajo), donde el flujo de aire borbotea sobre el contaminante en fase líquida controlando su evaporación. (3) Flujo-metro de gases, que mide el flujo de la mezcla aire-vapor. (4) Bomba peristáltica, que permite una circulación forzada de la mezcla. (5) Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR, con una celda para gases (6) con ventanas de KBr, para monitorear *in situ* el proceso de degradación de los compuestos y permitir la identificación de algunos intermediarios.

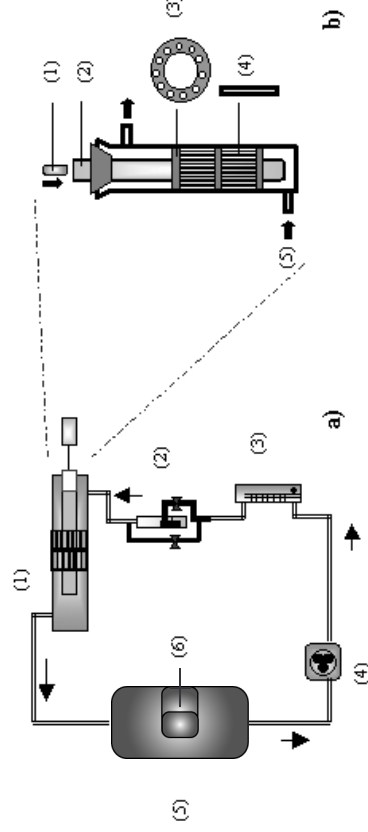


Figura 14. a) Sistema de monitoreo de vapores orgánicos. Ver descripción en el texto b) Esquema del fotoreactor. (1) Lámpara UV. (2) Tubo de cuarzo. (3) Anillo separador. (4) Tubos delgados recubiertos con TiO_2 . (5) FT-IR espectrofotómetro.

El polvo de dióxido de titanio (Degussa P25), se fijó sobre tubos delgados de vidrio borosilicato a partir de una suspensión del polvo en una mezcla agua/etanol a los cuales se les aplicó posteriormente un tratamiento térmico [20]. Los tubos recubiertos con dióxido de titanio se montaron rodeando al tubo de cuarzo.

El sistema descrito se utilizó para la fotodegradación de alcoholes alifáticos y del plaguicida cipermetrina.

Fotodegradación de alcoholes alifáticos [21,22]

En este primer ejemplo mostramos la efectividad de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 para la degradación de los alcoholes alifáticos: etanol, metanol, 2-propanol y 1-butanol [23].

En las figuras 15 y 16 se observan, antes de la irradiación, las bandas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre $3\,000\text{-}2\,850\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O y deformación C-H entre $1\,480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, del 2-propanol. Durante la irradiación las bandas características del alcohol aumentan su transmitancia (o disminuyen su absorbancia) y se forman las bandas correspondientes al dióxido de carbono a $2\,360\text{ cm}^{-1}$ (Figura 15) y 668 cm^{-1} (Figura 16). También observamos bandas asignadas al modo rotacional del monóxido de carbono (Figura 15), vibraciones de estiramiento de cetonas (Figura 16) y vibraciones del agua generada (no se muestran en las figuras).

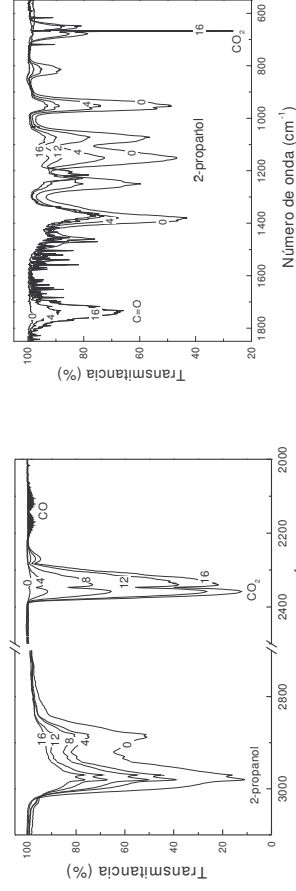


Figura 15. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Figura 16. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $1480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Los espectros infrarrojos, para el caso del metanol, etanol y 1-butanol, muestran la formación de dióxido de carbono y agua, de manera similar a los del 2-propanol.

Para demostrar que el sistema logra una mineralización total (formación de CO_2 y H_2O) de los alcoholes estudiados se irradió al etanol hasta obtener solo dióxido de carbono y agua, lo cual se logró aproximadamente en 107 minutos. En las figuras 17 y 18 se observan las bandas de vibración características del etanol y las correspondientes al dióxido de carbono generado.

Degradación del plaguicida Cipermetrina [24,25]

La contaminación del medio ambiente debido a plaguicidas es uno de los temas más importantes en los que se puede aplicar la fotocatalisis. El desarrollo de la agricultura ha traído como consecuencia el uso exagerado de agroquímicos tales como los pesticidas que finalmente se difunden por percolación a las aguas del subsuelo y a las fuentes de consumo humano [26]. Según un informe de las Naciones Unidas, se estima que de todos los plaguicidas usados en agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto se incorpora al medio ambiente contaminando tierra, aire y principalmente el agua. En nuestro país se importaron 2 051,5 toneladas de plaguicidas (año 2000) [27].

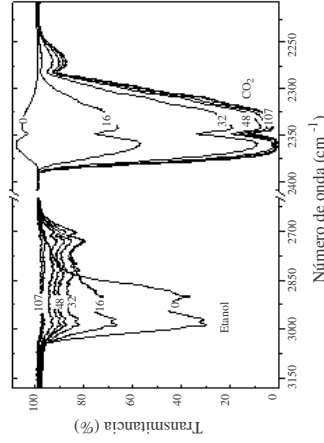


Figura 17. Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 3000-2800 cm^{-1} ; se indican los tiempos de irradiación en minutos

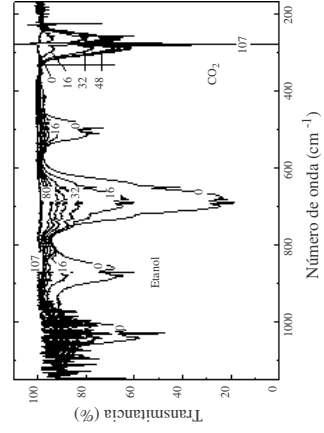


Figura 18. Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 1050-500 cm^{-1} ; se indican los tiempos de irradiación en minutos

Para demostrar la fotodegradación de estos compuestos, elegimos el plaguicida comercial denominado Cipermetrina ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$), el cual presenta la siguiente estructura:

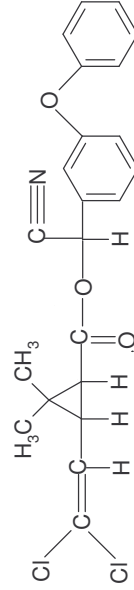


Figura 19. Estructura del plaguicida cipermetrina

Para estudiar la degradación de la cipermetrina se procedió de manera similar que con alcoholes alifáticos es decir se mantuvieron flujo, los valores de tiempos de irradiación e incluso el sistema de control. Nótese en los espectros infrarrojos que los niveles de absorción son menores que los obtenidos para alcoholes, debido a que la presión de vapor para este compuesto es menor que la de los alcoholes.

En la figura 20 a) se muestra inicialmente una banda ancha de absorción característico de la cipermetrina, ubicada entre 3 020-2 800 cm^{-1} asignadas a los modos vibracionales del alqueno (estiramiento simétrico $=\text{CH}_2$) y cicloalcano (estiramiento simétrico de CH_2). Esta disminuye con el tiempo de irradiación y simultáneamente evoluciona la banda de absorción correspondiente al dióxido de carbono (Fig. 20 b).

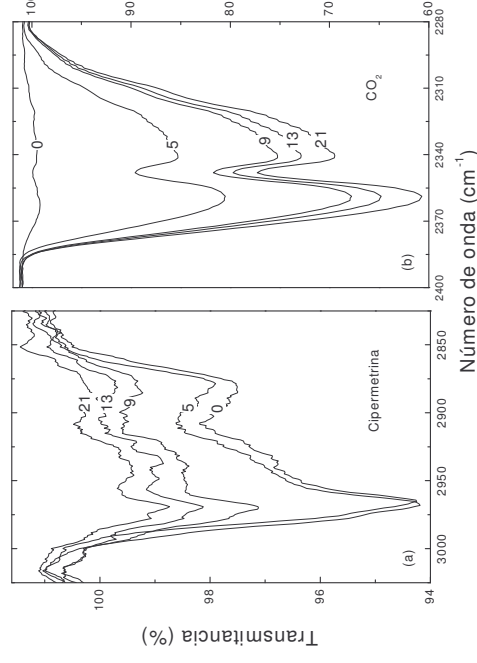


Figura 20. a) Espectro infrarrojo de la cipermetrina correspondiente a 3 000-2 850 cm^{-1} b) Banda correspondiente a la absorción del CO_2 generado a 2 360 cm^{-1} con los tiempos de irradiación en minutos.

Decoloración de efluentes textiles

Los efluentes textiles se caracterizan por contener una gran variedad de compuestos, entre ellos predominan los colorantes, sólidos en suspensión, metales pesados, organoclorados y gran cantidad de surfactantes.

Dentro de la planta, la etapa de teñido es la que produce la mayor contaminación, tanto por los volúmenes relativos de descarga como por su contenido tóxico. En la práctica, el proceso de teñido no consume el 100% del colorante, sólo se fija en la fibra entre 80-95% del peso de colorante. Por esta razón, una planta textil mediana evacúa diariamente unos 5 kg de colorantes en 100 m³ de agua [28].

Existe una gran variedad de colorantes textiles, entre los más utilizados se encuentran los directos azoicos, cuyo crómofooro es el grupo $-N=N-$, que asociado a grupos sulfónicos permiten su solubilidad en agua. La denominación directa se refiere a un tipo de colorantes que se absorben sobre la fibra textil formando puente de hidrógeno.

Las moléculas de éstos colorantes se caracterizan por su gran peso molecular, complejidad en su estructura (anillos aromáticos condensados), polaridad aniónica y su fuerte adsorción sobre superficies protonadas. Como ejemplo, mostramos en esta revisión la degradación fotocatalítica de dos colorantes del tipo directo: el Rojo 80 (Índice de color 35780) y el Azul 71 (IC 34140). Sus estructuras moleculares se muestran a continuación.

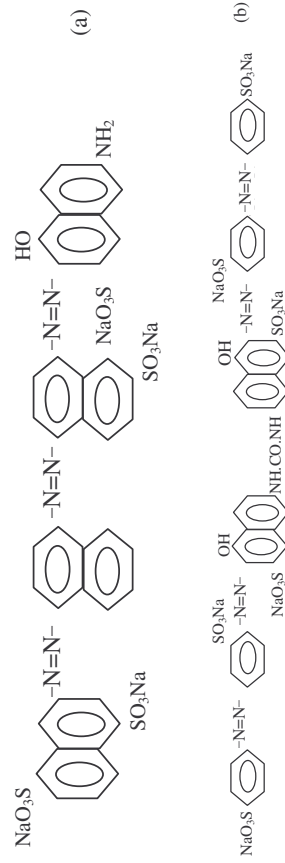


Figura 21. Estructura molecular de los colorantes azoicos directos (a) Azul 71 y (b) Rojo 80.

Para la degradación fotocatalítica de los colorantes se utilizó un reactor cilíndrico (Figura 22) con iluminación central.

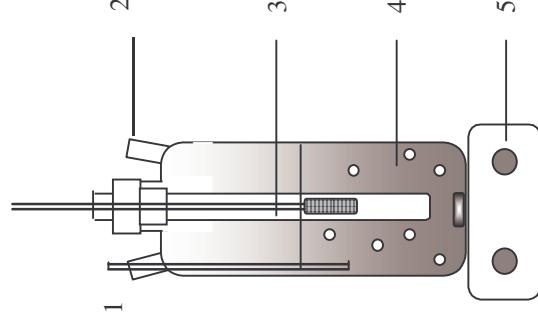


Figura 22. Fotorreactor para la degradación fotocatalítica del colorante rojo 80. (1) Termómetro. (2) Acceso para la toma de muestra. (3) Tubo de cuarzo con lámpara UV interior. (4) Solución coloreada con partículas dispersas de TiO₂. (5) Agitador magnético.

En este caso la degradación puede seguirse fácilmente por espectroscopía de absorción en el rango visible y ultravioleta cercano. Los espectros de absorción que se muestran en la figura 23, fueron tomados a diferentes tiempos de irradiación. Se observa claramente la disminución de los grupos azo (540 nm), y las moléculas aromáticas (230 y 290 nm) que conforman el colorante textil rojo 80.

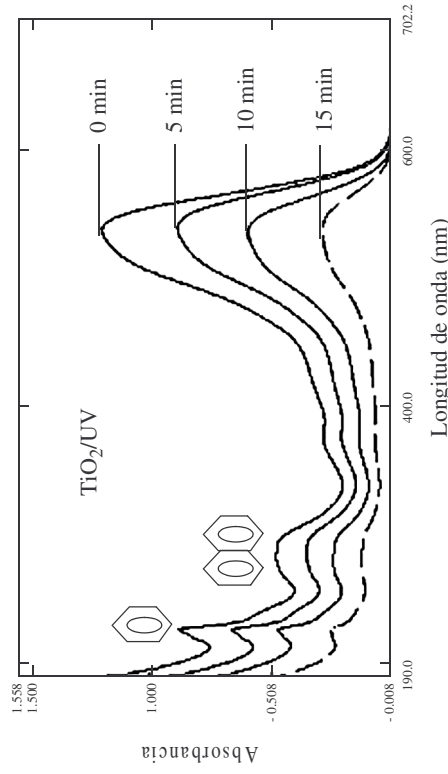


Figura 23. Espectros de absorción del colorante rojo 80 para diferentes tiempos de irradiación con TiO_2 .

Es interesante notar que las cinéticas de degradación no son las mismas para colorantes de una misma clasificación. Por ejemplo, en la figura 24 se muestra que los colorantes azul y rojo presentan una cinética de orden 0 y de orden 1, respectivamente.

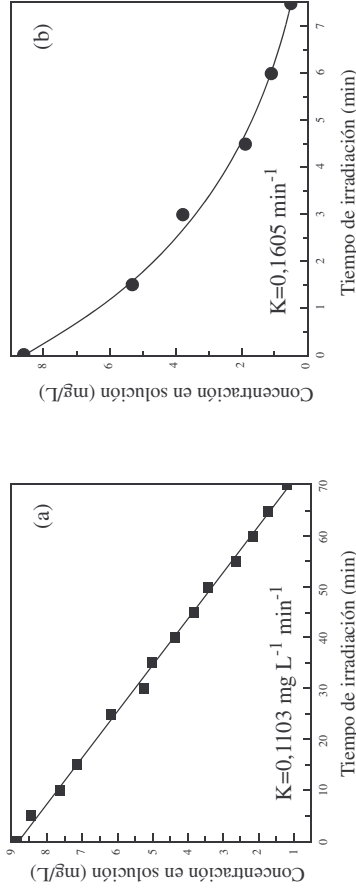


Figura 24. Cinéticas de absorción de los colorantes azul 71 (a) y rojo 80 (b) para diferentes tiempos de irradiación con TiO_2 .

4. CONCLUSIONES

En este artículo se revisó brevemente el fundamento teórico que explica el electrocromismo y la fotocatalisis del dióxido de titanio. En ambos mecanismos es fundamental la estructura de bandas del TiO_2 y el comportamiento electroquímico de la interfase sólido-gas o sólido-líquido. La morfología es determinante para cada aplicación. Para dispositivos electrocromáticos el TiO_2 es fabricado como película delgada para hacer posible su uso en ventanas de transmitancia variable, por otro lado, para aplicaciones catalíticas es fundamental tenerlo como material particulado para disponer de una gran área efectiva capaz de adsorber la mayor cantidad de contaminante previamente a la fotodegradación.

El valor del ancho de banda del TiO_2 ($\sim 3,2$ eV) es adecuado para poder usar la radiación solar como fuente de excitación para la generación del par electrón-hueco. Existen varios trabajos en los cuales se reportan sistemas que usan captadores solares para la degradación fotocatalítica de contaminantes.

Con los resultados experimentales reportados en este artículo, se pone en evidencia la gran variedad de contaminantes orgánicos que pueden ser tratados con éxito, lo cual refuerza la validez del modelo planteado en la Sección B, según el cual, siempre es posible llegar a una mineralización final del compuesto.

Finalmente, consideramos importante resaltar que tanto el electrocromismo como la fotocatalisis se fundamentan en principios que tradicionalmente se tratan aisladamente en física del estado sólido y en electroquímica, por ello constituyen un ejemplo muy adecuado para promover el trabajo interdisciplinario entre físicos y químicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al International Science Programme-Uppsala University, al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por su apoyo para la realización del presente trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. P.A. Cox, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford, (1992).
2. Goodenough J. B., en *Progress in Solid State Chemistry*, editado por H. Reiss (Pergamon Oxford, 1971), Vol. 5, 145.
3. Teikichi A., Sasaki, Y. B. and H. Yamamoto, *Surf. Interf. Anal.*, **20**, 682, (1993)
4. Brydson R., H.Sauer, W.Engel, F. Hofer, *J. Phys:Condens. Matter*, **4**, 3429, (1992)
5. Mishra K., K. Johnson, P.Schmidt, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 237, (1993)
6. Glassford K., and J. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **47**, 12550, (1993).
7. Hufner S., *Adv. Phys.*, **43**, 183, (1994)
8. A. Gutarra, Electrochromism in titanium dioxide and titanium oxyfluoride thin films, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería, (1997).
9. R. Canales, S. BIlmes y M. Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Red CYTED VIII-G, 79-81, (2001).
10. Springer- Verlag, Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles, R. Memming, Topics in Current Chemistry, **169**, (1994).
11. R. Memming, Electroanalytical Chemistry, edited by Allen J. Bard, Marcel Debber, INC, New York, **11**, (1979)
12. A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **108**, 1-35 (1997).
13. A. Linsebigier, G. Lu and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces, *Chemical Reviews*, **95**, 735-758, (1995).
14. C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, (1995).
15. Carl M. Lampert, *Materials Today*, 28-35, (March 2004).
16. N. Serpone, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38**, 369-379, (1995).

17. Hussain Al-Ekabi and Nick Serpone, *Langmuir*, **5**, 250-255, (1989).
18. E. Gabriel Tuesta, A. Gutarra, S. Ponce, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂/UV: Aplicación a Alcoholes Alifáticos, *Revista de Ciencias-UNI*, **6**, 38 (2002).
19. Erika G. Tuesta, Yuri Zenitagoya, Silvia Ponce y Abel Gutarra, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles y Plaguicidas por Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio, *Científica TECNIA*, **12**, 55-65, (2002).
20. J. Yu, L. Chan, P. Krause, *J. Chem. Education*, **75**, N°6, 750-751, (1998).
21. Erika Gabriel T., Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) por Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio y Radiación Ultravioleta, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, (2003).
22. E. Gabriel, A. Gutarra, S. Ponce, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂/UV: Aplicación a Hidrocarburos Alifáticos, III Jornadas Científicas Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, (2001).
23. Erika G. Tuesta, I. Barrio, M. Paulis, A. Gutarra y M. Montes, Eliminación de 1-butanol por Fotocatálisis y Catálisis Heterogénea: Comparación de los Productos de Oxidación Intermedia, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, (2002).
24. Erika G. Tuesta, Y. Zenitagoya, S. Ponce y A. Gutarra, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y plaguicidas por Fotocatálisis Heterogénea con dióxido de titanio, Simposio Fotociencias, La Habana Cuba, (2002).
25. Erika Gabriel T., Primer Premio Nacional en Ciencias Básicas (Química), ANCYT y TWAS, Actas del Foro Anual 2001 ANCYT.
26. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 1-15 (2002).
27. Memoria **98-99** Servicio Nacional de Sanidad Agraria (SENASA), Ministerio de Agricultura, Presidencia de la República, 10-11, 41-45, (1998-1999).
28. Informe técnico del proyecto: Degradación de efluentes en la industria textil por adsorción y fotocatalisis heterogénea, Concurso Nacional CONCYTEC, (2003).