

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada



Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y
 Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos
aromáticos en medio acuoso empleando luz solar.

Tesis Doctoral
M^a Cristina Adán Delgado



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Madrid, 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada



Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar.

Memoria presentada por M^a Cristina Adán Delgado para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores: Dra Ana M^a Bahamonde Santos y Dr Arturo Martínez Arias

Con la colaboración de la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT).



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Madrid, 2008

A mis padres

*“Había tardado en darme cuenta que nada era tan
peligrosamente fácil como renunciar”*

*Marguerite Yourcenar
(Memorias de Adriano)*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1. CONTAMINACIÓN HÍDRICA	7
1.1.1. CONTAMINACIÓN POR FENOLES Y COMPUESTOS FENÓLICOS	8
1.1.2. MARCO LEGISLATIVO E INSTITUCIONAL	10
1.2. MÉTODOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS	12
1.2.1. PROCESOS DE DEPURACIÓN CONVENCIONALES	12
1.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS	15
1.2.2.1. FUNDAMENTOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	16
1.2.2.2. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	18
1.2.2.3. FOTOCATÁLISIS SOLAR	23
1.3. TiO₂: PROPIEDADES CATALÍTICA Y ESTRATEGIAS DE MEJORA	26
1.3.1. PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL TiO ₂	26
1.3.2. DOPAJE DE TiO ₂	29
1.4. OJETIVOS	32
BIBLIOGRAFÍA	34
2. SÍNTESIS, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y EQUIPOS DE REACCIÓN	
2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	39
2.1.1. MATERIALES EMPLEADOS	39
2.1.2. MÉTODO SOL-GEL EMPLANDO MICROEMULSIONES INVERSAS	40
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS	44
2.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL	45
2.2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR ACOMPLAMIENTO INDUCIDO (ICP-OES)	45
2.2.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL	46
2.2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	46
2.2.2.2. ESPECTROCOPIA RAMAN	47
2.2.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	49
2.2.3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA	

(UV-Vis DRS)	49
2.2.3.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (EPR)	50
2.2.4. ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO	52
2.2.4.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ : MÉTODO BET	52
2.2.4.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	54
2.2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	55
2.2.5. ANÁLISIS DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL	55
2.2.5.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NH ₃	55
2.2.5.2. MEDIDA DEL pH SLURRY	56
2.2.6. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR	58
2.2.6.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFTS)	58
2.2.6.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	59
2.3. REACTORES DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	60
2.3.1. REACTOR DE LABORATORIO HELIOSQUARTZ	60
2.3.1.1. FILTRO ULTRAVIOLETA	62
2.3.1.2. MEDIDA DE RADIACIÓN DE LA LÁMPARA DE MERCURIO	63
2.3.2. REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC) DE LA PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA (PSA)	63
2.3.2.1. NORMALIZACIÓN DE LA LUZ SOLAR	65
2.4. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS ACUOSAS	67
2.4.1. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)	67
2.4.2. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, BROMURO DE ETIDIO Y COMPUESTOS INTERMEDIOS AROMÁTICOS	68
2.4.2.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)	68
2.4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE LÍQUIDOS (UV-Vis)	70
2.4.3. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS, CATIONES Y ANIONES	70
2.4.4. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	71
2.4.4.1. MÉTODO COLORIMÉTRICO	72
2.4.4.2. VALORACIÓN IODOMÉTRICA	72
2.4.5. ANÁLISIS DE HIERRO LIXIVIADO	73

BIBLIOGRAFÍA	75
3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	77
3.1. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE HIERRO (ICP-OES)	78
3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL	80
3.2.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CATALIZADORES	80
3.2.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE HIERRO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TiO ₂	89
3.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS DIÓXIDOS DE TITANIO	98
3.4. ASPECTOS RELACIONADOS CON LA CARACTERIZACIÓN ESPECÍFICA DEL HIERRO EN LOS CATALIZADORES	104
3.4.1. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	104
3.4.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	106
3.5. PROPIEDADES TEXTURALES	110
3.5.1. ESTRUCTURA MESOPOROSA DE LOS TiO ₂	110
3.5.2. ESTRUCTURA MESOPOROSA DE LOS Fe-TiO ₂	114
3.6. OTRAS PROPIEDADES SUPERFICIALES	117
BIBLIOGRAFÍA	122
4. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN EL LABORATORIO	125
4.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN SELECCIONADAS	125
4.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.	126
4.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN Y DEL CONTENIDO DE Fe	127
4.2.2. INFLUENCIA DEL pH DE SÍNTESIS.	129
4.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.	131
4.3.1. INFLUENCIA DEL pH INICIAL DE REACCIÓN	131
4.3.2. EMPLEO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO OXIDANTE	135
4.3.3. INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD Y LONGITUD DE ONDA DE LA LUZ	141

BIBLIOGRAFÍA	145
5. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN REACTORES CPC	
5.1. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE TiO₂ CON AIRE	147
5.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Fe-TiO₂ CON AIRE	153
5.2.1. DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE Fe-TiO ₂ CALCINADOS A 450 °C	154
5.2.2. DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE Fe-TiO ₂ CALCINADOS A 600 °C	159
5.2.3. ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO DURANTE LAS REACCIONES CON AIRE	164
5.3. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON H₂O₂	169
5.3.1. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE TiO ₂	169
5.3.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Fe-TiO ₂	172
5.3.3. ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO DURANTE LAS REACCIONES CON H ₂ O ₂	177
5.4. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN CON CATALIZADORES USADOS	180
5.5 ESTUDIO COMPARATIVO DEL TIPO DE OXIDANTE UTILIZADO EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL	187
5.6. MECANISMOS DE REACCIÓN Y RUTAS DE DEGRADACIÓN DE FENOL	189
5.7. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MEJORES CATALIZADORES CON EL TiO₂ COMERCIAL P25	193
5.7.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON AIRE	194
5.7.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON H ₂ O ₂	197
5.8. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON EL CATALIZADOR 600-T5 UTILIZANDO EN SERIE LA SECUENCIA-H₂O₂-AIRE-H₂O₂	200
BIBLIOGRAFÍA	206
6. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE BROMURO DE ETIDIO	
6.1. ¿QUÉ ES EL BROMURO DE ETIDIO?	209
6.2. DEGRADACIÓN DE BROMURO DE ETIDIO EN EL LABORATORIO	212
6.2.1. ADSORCIÓN DE BROMURO DE ETIDIO	213
6.2.2. ACTIVIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES DE TiO ₂	216
6.2.3. ACTIVIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES DE Fe-TiO ₂	221

6.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BrEt EN REACTORES CPC	224
6.3.1 ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE TiO ₂ 600-T0	224
6.3.2. ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Fe-TiO ₂ CALCINADOS A 600 °C	229
6.3.3. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR COMERCIAL P25	232
6.3.4. ANÁLISIS DE AMONIO Y BROMURO	234
BIBLIOGRAFÍA	237
RESUMEN Y CONCLUSIONES	239

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La aparición de un aumento considerable en la contaminación hídrica se produjo a partir del siglo XIX. Las relaciones entre el hombre y su medio ambiente empezaron a encontrarse alteradas a raíz de una serie de factores que aparecieron como consecuencia de este desarrollo. A grandes rasgos, los principales factores que han influido en el citado incremento de la contaminación han sido el crecimiento demográfico y el desarrollo industrial. Este último es el principal responsable de los distintos tipos de contaminación, entre ellos, el de las aguas; que en función de su localización, éstas se pueden clasificar en dos grandes bloques: aguas continentales y aguas de mares y océanos. A su vez, las aguas residuales continentales derivadas de vertidos no controlados de origen diverso y se pueden subclasificar entre aguas residuales urbanas o de procedencia industrial. La presente memoria aborda fundamentalmente la eliminación de contaminantes que se encuentran en este último subtipo de aguas y por ello centramos la presente introducción fundamentalmente en este ámbito.

Las aguas de origen industrial constituyen la principal fuente de contaminación hídrica, presentan una tipología muy variable que depende principalmente del tipo de industria que la origina y en general, son los vertidos más peligrosos dado que las sustancias emitidas son especialmente tóxicas y contaminantes. Los principales sectores contaminantes son el

petróleo, el carbón, las industrias químicas y las derivadas de la celulosa. Así es que una lista de productos contaminantes de las aguas dulces comprendería centenares de sustancias.

Por otro lado, a pesar de que el poder de biodegradación de las aguas es grande, cuando las concentraciones de sustancias orgánicas y químicas supera ciertos límites, las aguas no pueden regenerarse bajo los efectos de la acción de bacterias, la vida desaparece y los ríos y lagos se pueden convertir en cloacas abiertas. A pesar de todo esto, hay que ser optimista ya que a lo largo de los últimos años se han creado toda una serie de tecnologías para el control de la contaminación. En los países industrialmente más avanzados, se va consiguiendo una respuesta tecnológica que día a día está alcanzando mayor envergadura. En este sentido, en relación con la contaminación del agua, la tecnología moderna ha hecho tales progresos que puede afirmarse, a día de hoy, que no existe ningún tipo de aguas, sean salobres o fuertemente contaminadas, que no puedan ser depuradas y destinadas al consumo humano. Este progreso tecnológico hay que relacionarlo con la escasez de este líquido tan preciado, que ha determinado la necesidad de avances por medio de numerosas investigaciones e innovaciones tecnológicas. Particularmente, en España, la demanda de agua ha crecido a través de los años, pero las reservas siguen siendo casi las mismas, por lo que el tratamiento y la depuración de las aguas residuales se han convertido en objetivos de gran interés.

1.1.1. CONTAMINACIÓN POR FENOLES Y DERIVADOS FENÓLICOS

El fenol es uno de los contaminantes industriales más importantes. Se utiliza en la industria química para la preparación de resinas sintéticas, colorantes, curtientes sintéticos como el nylon, sustancias aromáticas, aceites lubricantes y disolventes. También es ampliamente usado como desinfectante en aplicaciones industriales, en el proceso de fabricación de ácido acetil salicílico (aspirina) y formando parte de preparaciones médicas como enjuagues bucales, pastillas para el dolor de garganta y otros anestésicos [1].

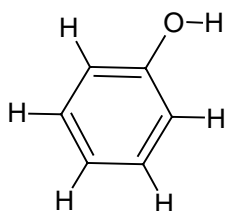


Fig 1.1 Estructura de la molécula de fenol

Se trata de un compuesto orgánico aromático con un grupo alcohol, como puede verse en la Figura 1.1, que puede producirse mediante la oxidación parcial de benceno. A temperatura ambiente es cristalino e incoloro, y presenta una morfología de tipo acidular. En la Tabla 1.1 se recogen sus principales propiedades físico-químicas.

Tabla 1.1.- Propiedades físico-químicas del fenol [2]

Fórmula empírica	C ₆ H ₆ O
Masa molecular	94,11 g
Densidad	1,07 g/cm ³ a 20°C
Punto de ebullición	181,75 °C
Punto de fusión	40,8 °C
Presión de vapor	0,2 hPa a 20°C 3,5 hPa a 50°C 54 hPa a 100°C
Punto de inflamación	82 °C
Temperatura de autoignición	595 °C-715 °C
Límites de explosividad	1,7-8,6 % V
Umbral de olor	En agua: 7,9 ppm (p/v) En aire: 0,040 ppm (p/v) En agua : 82 g/L
Solubilidad	Se disuelve fácilmente en alcohol, éter, cloroformo, grasas y aceites esenciales.

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo depende de la forma como esté presente y del tiempo de exposición. [3] No obstante, el fenol puede eliminarse del organismo por vía urinaria, después de su oxidación o conjugación con ácido sulfúrico o glucónico. Por lo común, el fuerte olor y el sabor que presenta evitan lesiones por ingesta. Diversos estudios afirman que el fenol ejerce efectos teratógenos y cancerígenos, si bien, según el ensayo Ames [4], (test bacteriológico para establecer el potencial mutagénico de una sustancia), el fenol carece de potencial mutagénico, aunque sí que se demostró que posee efectos activadores del cáncer. [3].

En cualquier caso, el fenol se usa generalmente como molécula modelo de otros compuestos derivados de él, que pueden llegar a ser altamente tóxicos. Por un lado, los más importantes

son los que se forman por sustituciones en la molécula de fenol, con grupos halogenados o que contienen nitrógeno; su toxicidad se incrementa con el número de cloros o nitrógenos que se han incorporado. De este modo, el pentaclorofenol es el más tóxico de los clorofenoles mientras que el ácido pícrico (trinitrofenol) es el más tóxico de los nitrofenoles. Una idea del grado de toxicidad de los clorofenoles es que cinco de ellos aparecen en la *lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de la Unión Europea* [5] y en la *lista de la EPA* [6].

La biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que prácticamente no se produce acumulación en plantas o animales. Sin embargo, es muy persistente en agua y, sin intervención biológica, se ha calculado que tarda en evaporarse del agua unas 13 semanas. Por otro lado, se ha estimado que el límite de tolerancia para microorganismos es aproximadamente de 200 mg/L [7]. Por ello, si el efluente industrial contaminado con compuestos fenólicos se vertiese al sistema integral de saneamiento, los microorganismos de las plantas convencionales del tratamiento biológico de aguas residuales urbanas se podrían ver seriamente afectados y su capacidad depuradora podría disminuir originando problemas en el proceso global de la depuración.

Entre las fuentes industriales más importantes de contaminación por fenoles se encuentran los hornos de coque (28-39000 mg/L), refinerías de petróleo (6-500 mg/L), industrias petroquímicas (2,8-1220 mg/L), y otras industrias como las pasteropapeleras, metalúrgicas, de producción de plásticos, corcho, vinícola (0,1-1600 mg/L), etc [8]. Según la Ley 10/1998, de 21 de abril, concerniente a residuos industriales, el fenol está catalogado como residuo peligroso y figura en la lista aprobada en el R.D. 952/1997 con el número C39.

1.1.2. MARCO LEGISLATIVO E INSTITUCIONAL

Dado que la legislación es el origen de las restricciones y marca las pautas a seguir en materia de aguas, es conveniente hacer una breve mención al marco legal de referencia. Partiendo de la base de que las aguas están sometidas a una demanda creciente de buena calidad y en cantidades suficientes para todos los usos, se entiende, la necesidad de tomar medidas para proteger los recursos hídricos en términos de calidad y cantidad. Para ello, se deben diferenciar tres grandes ámbitos normativos-legislativos: Europeo, Estatal y Autonómico. En

los siguientes apartados se diferenciarán estos ámbitos y se mencionarán las normativas prioritarias en materia de aguas.

Las normas europeas relativas a las aguas se refieren fundamentalmente a la gestión y a la calidad de las mismas y han sido, o están siendo, objeto de transposición al ordenamiento jurídico español. La Directiva Marco de Aguas 2000/60/CE [9], directiva de la CE que establece las bases para la protección de las aguas continentales, supone un gran avance y pretende establecer el marco legislativo básico en materia de aguas para los Estados Miembros de la Unión. Esta directiva obliga a alcanzar un buen estado ecológico, de acuerdo al anexo V, para el año 2015, donde se establecen además indicadores físico-químicos, biológicos e hidromorfológicos para definir el buen estado ecológico. La lista de sustancias prioritarias, aprobada por la Decisión Nº 2455/2001/CE [5], forma parte del anexo X de esta directiva y establece una lista de sustancias que deben ser tratadas e incluidas en las políticas de vertidos. Además, existe un amplio conjunto de Decisiones, Reglamentos, Recomendaciones y Directivas europeas que regulan aspectos relativos a la calidad de las aguas para diferentes usos (consumo humano, baño,...etc) vertidos, aguas subterráneas, valores límites y objetivos de calidad.

Por otro lado, la política de residuos (90/C 122/02, Resolución de 7 de Mayo 1990) reitera la necesidad de cambiar hacia procesos de producción más sostenibles a través del desarrollo de tecnologías limpias con el objetivo final de alcanzar “descarga cero” en los procesos industriales.

Es importante indicar que el Marco Legislativo español presenta una peculiar complejidad en la distribución de competencias en el derecho de aguas. En este sentido el Estado y las Comunidades Autónomas disponen de importantes competencias, a menudo compartidas en materia de aguas, sin olvidar cierta cuota de las Entidades Locales. No obstante, la ley básica en materia de aguas, es el RDL 1/2001 [10], que regula el dominio hidráulico del Estado. En esta ley se decreta la formación de las Demarcaciones Hidrográficas y se determinan las funciones de los organismos de la cuenca. Asimismo, regula las concesiones entre Comunidades, la Planificación hidrológica y la utilización del Dominio Público hidráulico.

La aplicación de las Directivas europeas, la Ley 16/2002 [11] de Prevención y Control Integrado de la Contaminación, tiene como finalidad reducir el vertido de algunos

contaminantes específicos, así como emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”, de manera que se deberán otorgar Autorizaciones Ambientales Integradas, expedidas por las Consejerías de las CC.AA, a las actividades del anexo I de esta Ley para valores límite de contaminación.

Las leyes estatales y autonómicas españolas sobre vertido de aguas residuales industriales se sitúan en el marco de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo [12]. Por otra parte, las Comunidades Autónomas, tienen la potestad de establecer normas que desarrollen y no contradigan la legislación básica del Estado, un ejemplo es la Ley 10/1993 [13] sobre vertidos líquidos industriales al sistema de saneamiento, que establece valores límite concretos de concentraciones para determinadas sustancias. En concreto, en la Comunidad de Madrid, según la Ley 10/1993 [13] sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento y Tratamiento, el límite permitido para el vertido de fenoles es de 2 ppm.

1.2. MÉTODOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS

Básicamente, se pueden dividir los tratamientos de aguas en dos tipos de procesos, los procesos de depuración convencionales o las tecnologías avanzadas.

1.2.1. PROCESOS DE DEPURACIÓN CONVENCIONALES

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), son los mejores ejemplos de tratamientos convencionales de depuración de aguas. Las EDAR reciben el agua residual del Sistema Integral de Saneamiento y utilizan una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, que, combinados o aislados, reducen la carga contaminante del agua para que se pueda verter a un medio natural cumpliendo la normativa aplicable para los vertidos de estas instalaciones y sin que produzcan alteraciones significativas en el medio receptor. La configuración tipo de los sistemas de tratamiento de una EDAR incluye una gran variedad de procesos orientados a eliminar los parámetros de contaminación característicos del agua que depuran, que generalmente es agua residual urbana, como los sólidos en suspensión y la materia orgánica, y en algunos casos particulares, nitrógeno y fósforo. La configuración general de los sistemas de tratamiento de una EDAR es la siguiente [14]: *pretratamiento*,

tratamiento primario y tratamiento secundario. Generalmente, una EDAR urbana no requiere más procesos en su línea de aguas sin embargo, en ciertas situaciones especiales, reguladas por ley, se requiere un *tratamiento terciario* que elimine otros contaminantes como el nitrógeno, el fósforo o microorganismos patógenos. Estos procesos suelen ser caros y, como no son obligatorios en todos los casos, se llevan a cabo en muy pocas instalaciones.

Por otro lado, la concentración de los contaminantes en aguas residuales de la industria suele ser muy diversa según el tipo y la concentración de los contaminantes. . Se pueden encontrar desde efluentes altamente tóxicos a aquellos con una lenta biodegradabilidad (como es por ejemplo el caso de algunos compuestos aromáticos, halogenados, etc) que pueden llegar a actuar como inhibidores de alguna de las etapas del tratamiento, ralentizando o perjudicando el tratamiento biológico final. Por ello, es necesario aplicar tratamientos específicos para su transformación, o su separación y posterior eliminación, enmarcados en el grupo de los denominados tratamientos terciarios. Existe una amplia gama de tratamientos o combinaciones de ellos, diseñados para este propósito, pero cada técnica tiene sus limitaciones en cuanto a su potencial aplicación y un coste que suele ir en relación directa con la efectividad.

De este modo, como alternativa al tratamiento biológico o como post o pre-tratamientos al biológico, se han desarrollado una serie de métodos y tecnologías alternativas o complementarias más avanzadas entre los que podemos citar [15]: *la incineración, la adsorción sobre carbón activo o resinas de tipo polimérico, extracción, hidrogenación, oxidación homogénea, oxidación húmeda o supercrítica y oxidación avanzada* (que se describe en la siguiente sección).

Para analizar en qué condiciones es más interesante aplicar un método u otro de tratamiento, en la Figura 1.2 se ha presentado la efectividad de los distintos procesos en función del caudal a tratar y de la concentración de contaminante, expresado como concentración de Carbono Orgánico Total (COT ó TOC, si se emplea el acrónimo en inglés) en mg/L. Se observa que, para caudales elevados con alta carga contaminante, los tratamientos más efectivos son la oxidación húmeda avanzada y la incineración. Así, por ejemplo, en el caso de corrientes residuales extraordinariamente concentradas, por encima de los 1000 mg/L, una alternativa viable al proceso biológico es su incineración directa. En estas condiciones, el proceso puede ser, en alguna ocasión, autosostenido en función del

poder calorífico del residuo tratado. Sin embargo, cuando la concentración del compuesto a eliminar se reduce considerablemente, es necesario utilizar otras técnicas basadas en la separación de compuestos contaminantes atendiendo a sus propiedades químicas, físicas o físico-químicas. En este caso, los procesos de oxidación avanzada son interesantes con caudales y cargas de contaminantes moderados ($30 \text{ m}^3/\text{h}$, $[\text{TOC}] < 500 \text{ ppm}$). Entre ellos, los procesos fotocatalíticos son altamente efectivos en un rango limitado de $[\text{TOC}] < 100 \text{ ppm}$ y caudales de $30 \text{ m}^3/\text{h}$.

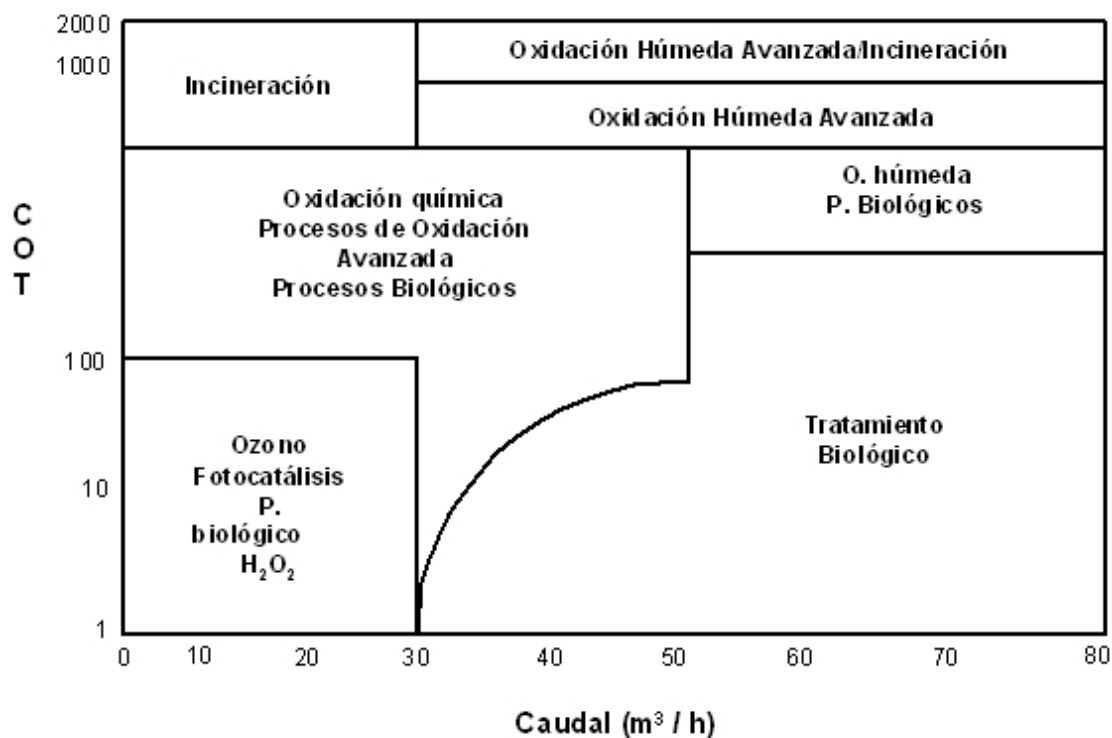


Fig 1.2 – Estudio comparativo de las tecnologías existentes para el tratamiento de aguas en función del caudal y la carga de materia orgánica a tratar [16].

Los vertidos de aguas residuales industriales que presentan compuestos fenólicos en su composición no son muy adecuados para un tratamiento biológico convencional debido a, como ya se ha dicho, su toxicidad y a su alto carácter refractario. Por otro lado, su tratamiento mediante procesos químicos tradicionales o incineración puede llegar a originar costes energéticos demasiado elevados, por lo que el empleo de catalizadores heterogéneos en pretratamientos de aguas residuales industriales, y más concretamente en procesos de oxidación, empieza a ser potencialmente interesante y competitivo.

1.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS

Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) están basados en procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos radicales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, lo que conlleva su generación de manera “*in situ*” por medio de distintos procesos.

Las características más positivas de los POAs destacan, la capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones y la Rreactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación total.

Su clasificación (Tabla 1.2) se basa principalmente en el procedimiento empleado para la generación de éstos radicales, ya sea por métodos fotoquímicos, inducidos por la luz, o a través de reacciones químicas de óxido/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía. Ambos procesos poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [17].

Tabla 1.2. Clasificación de algunos POAs, según el procedimiento seguido para generar radicales hidroxilo [17].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-). ▪ Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ▪ Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados ▪ Oxidación electroquímica ▪ Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones ▪ Plasma no térmico ▪ Descarga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oxidación en agua sub/ y supercrítica ▪ Procesos fotoquímicos ▪ Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UUV) ▪ UV/peróxido de hidrógeno ▪ UV/O_3 ▪ Foto – Fenton y relacionadas ▪ Fotocatálisis heterogénea

De entre la gran cantidad de Procesos de Oxidación Avanzados, en esta introducción se ha aborda como objetivo principal la fotocatalisis heterogénea.

1.2.2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea, así como otros procesos de oxidación avanzada, son buenos ejemplos del empleo de catalizadores para el tratamiento y degradación de contaminantes [18]. La IUPAC define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato [19]. Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debida a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador que a su vez podrían ceder electrones al catalizador [20]. El primer caso es el más habitual y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea.

Entre los distintos catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS . Estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar. Sin embargo, el material que ha mostrado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de las reacciones estudiadas es el TiO_2 . Además de su relativamente alta actividad, el TiO_2 presenta otras características deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, alta actividad, baja toxicidad y bajo coste [21]. Por otro lado, tiene el inconveniente de su anchura de banda prohibida (denominado *band gap*), el cual corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.

El proceso fotocatalítico está basado en la excitación de un semiconductor, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda, según se ha representado en la Figura 1.3.

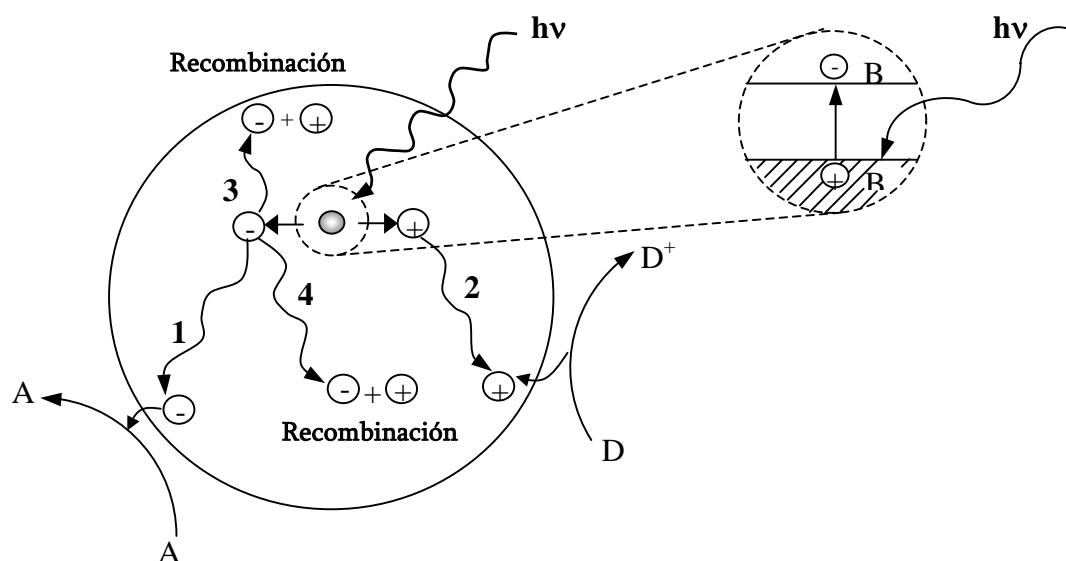


Fig. 1.3 – Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de una longitud de onda superior al *band gap*, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación [22].

Según este esquema, cuando sobre el fotocatalizador incide luz suficientemente energética, como para igualar o superar la energía del salto de banda del semiconductor, tiene lugar la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC). De esta manera, se consiguen crear pares electrón-hueco que serán capaces de migrar a la superficie del catalizador y de este modo reaccionar con las especies adsorbidas. Los huecos que se forman en la banda de valencia del sólido reaccionan con especies dadoras de electrones; por ejemplo, en presencia de hidroxilos a nivel superficial (formalmente OH⁻), se generan los radicales hidroxilo responsables de la degradación de la materia orgánica. En el caso de los electrones que llegan a la banda de conducción, la principal especie aceptora de electrones suele ser el oxígeno, ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios. En competencia con los procesos de transferencia de carga están los procesos de recombinación, en los que los pares generados electrón-hueco se recombinan antes de reaccionar con las especies de la superficie, disipándose de esa manera la energía. Es importante señalar que la recombinación del par e⁻/h⁺ es perjudicial para la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser

transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor que produce la generación de especies activas en el proceso fotocatalítico.

Por otro lado, los procesos de absorción de luz, generación de pares e^-/h^+ y la recombinación de cargas en la superficie o en el volumen del catalizador vendrán determinados en gran medida por las propiedades químico-físicas de los catalizadores sintetizados. Por ello, una parte importante del desarrollo de esta memoria se ha centrado en determinar cuáles son las variables que hacen que un catalizador posea unas propiedades u otras y cuáles de éstas son las que pueden afectar en la degradación de compuestos aromáticos nocivos.

1.2.2.2. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Las primeras publicaciones en fotocatalisis aparecen a principios de la década de los 70. Una de las más conocidas es la de Fujishima y Honda en 1972 [23], que trata sobre el descubrimiento de la electroforesis de agua en un electrodo de TiO_2 bajo la acción de la luz UV. Posteriormente, Carey y col. publicaron por primera vez en 1976, la degradación fotocatalítica de la molécula de bifenilo y clorobifenilo en presencia de TiO_2 [24]. Desde la aparición de las primeras publicaciones, ha habido un creciente interés y una masiva incorporación de grupos de investigación al tema. Este hecho se ve reflejado en la Figura 1.4, donde se observa el crecimiento exponencial del número de publicaciones en relación con la fotocatalisis tanto en general como enfocado al empleo de la radiación solar.

En este sentido y aunque en fotocatalisis las aplicaciones pueden dividirse, a grosso modo, en energéticas y medioambientales, es esta última la que ha acumulado un mayor esfuerzo a lo largo de los últimos 30 años. Una de las principales aplicaciones que más interés ha despertado en la comunidad científica es el tratamiento y purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . A mediados de la década de los años 80 es cuando se empieza a producir un importante avance en la evolución y el desarrollo del proceso fotocatalítico para el tratamiento de contaminantes.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea para el control medioambiental son muy extensas. Se podrían dar un gran número de ejemplos, ya que la descontaminación por

fotocatálisis es adecuada para la purificación del aire y del agua en ciertas condiciones, e incluso ha sido explorada la posibilidad de remediación de suelos contaminados.

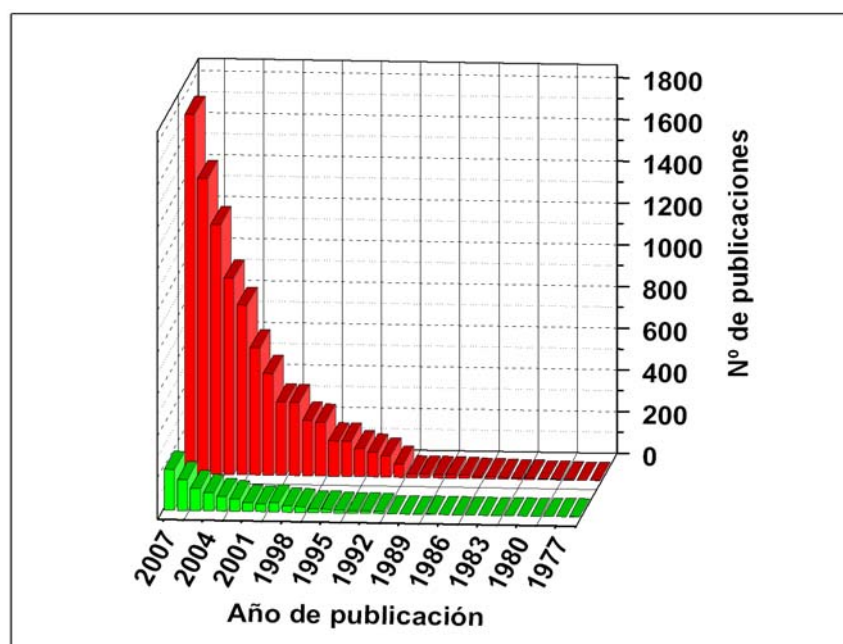


Fig. 1.4. - Evolución en el número de publicaciones en fotocatálisis (rojo) y en fotocatálisis para aplicaciones solares (verde). (Fuente: ISI Web Of Knowledge).

El uso del TiO_2 como fotocatalizador para la oxidación de moléculas orgánicas en fase gas comienza con los estudios de S. J. Teichner [25], cuyo objetivo inicial era emplear el proceso de fotocatálisis como método de síntesis. A partir de entonces, se comprobó la efectividad de la fotocatálisis en la destrucción de muchas sustancias en fase vapor incluyendo alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, sustancias nitrogenadas e hidrocarburos halogenados [26,27,28]. No obstante, en contraste con la abundante bibliografía encontrada sobre la destrucción fotocatalítica de hidrocarburos e hidrocarburos clorados, se han publicado pocos trabajos sobre la destrucción de compuestos nitrogenados, contaminantes tóxicos que están presentes en atmósferas de interiores. El tema es de gran interés por su impacto en la salud pública y porque es bien conocida su capacidad desactivadora de los catalizadores. En este sentido, se está dedicando creciente atención a la eliminación de las aminas y piridinas, compuestos que provocan malos olores [29,30]. Al igual que los compuesto nitrogenados, la bibliografía sobre destrucción por vía fotocatalítica de compuestos sulfurados también es escasa. Suzuki y col. [31] utilizaron un reactor con las paredes recubiertas de TiO_2 para

estudiar la destrucción de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o azufre y que son causantes de malos olores en diversos ámbitos de la industria del automóvil.

En el caso de los gases, algunas aplicaciones tecnológicas ya han alcanzado madurez, especialmente a través del trabajo de tecnólogos japoneses. Dichas aplicaciones apuntan a superficies autolimpiables (parabrisas de automóviles), desodorización, desinfección y destrucción de compuestos orgánicos volátiles. Una serie de estudios realizados en Japón están dirigidos hacia la viabilidad de tratar mediante fotocatalisis bajas concentraciones de óxidos de nitrógeno. Así, Y. Murata [32] considera la eliminación de NO_x con esta tecnología como solución a la contaminación producida por el tráfico en grandes áreas urbanas. El número de publicaciones sobre fotocatalisis en fase gaseosa es considerablemente menor que el correspondiente a estudios en fase acuosa, pero está creciendo rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales: problemas de contaminación en atmósferas interiores de oficinas (síndrome del edificio enfermo), residencias, naves y estaciones espaciales, y naves industriales en general.

En aplicaciones de fotocatalisis en fase líquida, el compuesto a degradar puede transformarse en toda una serie de compuestos intermedios de la reacción antes de llegar a su completa mineralización. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar que es posible alcanzar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen durante la reacción. En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO₂.

Sin embargo, la descontaminación fotocatalítica presenta básicamente ciertas limitaciones. Entre otras, la más importante es que no es capaz de tratar volúmenes de efluentes industriales muy grandes ni con concentraciones relativamente elevadas; a esto se le suma que el proceso debe brindar la posibilidad de ser barato, simple y con bajos requerimientos operativos. A pesar de estas limitaciones la fotocatalisis heterogénea en fase líquida presenta un amplio campo de aplicaciones en las que el proceso puede llegar a ser altamente competitivo. Entre otros, se han estudiado el tratamiento de los siguientes contaminantes en aguas, pensados para aplicaciones concretas.

Compuestos fenólicos [33], que pueden provenir de una gran variedad de industrias, como por ejemplo, de la industria de la fabricación de resinas fenólicas o de la industria de la celulosa. Compuestos orgánicos clorados, como el diclorometano, cloroformo o el pentaclorofenol [34], procedentes de plantas de PVC o industrias madereras. Productos farmacéuticos, como los generados durante la producción de antibióticos u otros fármacos que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos [35]. Igualmente se ha analizado la aplicación en la degradación fotocatalítica de cianuros o compuestos relacionados, lo que daría lugar a una menor producción de lodos con compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, evitándose de este modo el uso de productos de difícil manejo como el cloro [36]. La aplicación de la fotocatalisis a la degradación de plaguicidas también ha sido de gran importancia debido a que esta familia de compuestos comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis [37,38] ya que generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes relativamente diluidas y en pequeños volúmenes que pueden recircularse.

Una aplicación interesante es la eliminación de iones metálicos. Muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud, como por ejemplo el cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio etc. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles [39]. Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos. Una aplicación interesante es la fotoreducción de Cr(VI) a Cr(III) [40,41], contaminante frecuente en aguas residuales industriales provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas.

Otra de las aplicaciones que cada vez está teniendo más posibilidades es la utilización de la fotocatalisis para la desinfección de aguas. En este sentido, el cloro es el producto químico por excelencia cuando se habla de desinfección química de aguas debido a su gran capacidad para inactivar bacterias y virus. No obstante, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados irritantes o cancerígenos tras el tratamiento, tales como halometanos; por estas razones se comenzó a estudiar la posibilidad de aplicar en ciertos casos tecnologías alternativas de desinfección. En una serie de trabajos de

divulgación, Fujishima y col. [42] reflejan el poder bactericida de la fotocatalisis, el tema también fue estudiado entre otros por Ohgaki y col. [43] y Kersters y col. [44], en donde el efecto antibacteria ha sido demostrado para varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos* así como Phage MS2 y poliovirus1; recientemente se ha analizado el tratamiento de hongos típicos de cultivos en invernaderos, tales como distintas especies de *fusarium sp.* [45]. En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la célula y la membrana, resultando en su desintegración y, por tanto, en la aniquilación de los organismos existentes en el medio. Las aplicaciones de desinfección se centran en piscinas, torres de refrigeración de aire acondicionado, cultivos hidropónicos piscifactorías, acuarios, etc...

La aplicación de la fotocatalisis a contaminantes inicialmente presentes en una fase sólida también se ha tenido en cuenta y para ello se han desarrollado algunos métodos para tratar suelos contaminados. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes y del coste del proceso, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa, dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire. Igualmente se ha propuesto un sistema fotocatalítico para el control de emisiones tóxicas al aire que contengan compuestos como el tricloroetileno y percloroetileno, presentes en suelos y en aguas subterráneas, en lugares con desechos peligrosos y en efluentes industriales, desarrollado por Brunet y col. [46].

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que, mediante técnicas de fotocatalisis, se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en el agua, el aire e incluso en el suelo. El proceso es capaz, en la gran mayoría de casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio, lo que sumado a la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo potencial de tecnología sostenible.

1.2.2.3. FOTOCATALISIS SOLAR

Un alto porcentaje de estudios fotocatalíticos emplean lámparas como fuente de excitación del catalizador. Las lámparas más empleadas suelen ser de mercurio y xenón o los denominados simuladores solares. No obstante, el empleo de radiación solar resulta más interesante, aunque añade ciertos problemas de caracterización debido a la variación de la intensidad y la potencia en diferentes circunstancias atmosféricas.

En este sentido, se sabe que el sol radia continuamente una potencia de $3.8 \cdot 10^{23}$ kW de los cuales la Tierra intercepta $1.7 \cdot 10^{14}$ kW [47]. La mayor parte de esta potencia llega a la Tierra en forma de radiación y el 99% de la misma está comprendido en el rango de longitudes de onda de 276 a 496 nm. La radiación solar no es más que la energía radiante que proviene del Sol y en su espectro pueden distinguirse las regiones del visible, infrarrojo y ultravioleta. El máximo de intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible que se extiende de 380 a 740 nm.

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre modifica su naturaleza y, sobre todo, su componente direccional como consecuencia de la posición del Sol y de las interacciones que sufre con las partículas y sustancias que componen la atmósfera. Esta variación global consta de tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa, debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera. La radiación reflejada es la radiación que llega a una superficie determinada tras su reflexión solar previa en el suelo o en superficies verticales. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocatalisis son la radiación directa y difusa.

De toda la radiación que incide, la densidad superficial de energía radiante se distribuye en un 7.8 % de ultravioleta, un 47.3 % de visible y un 44.9 % de infrarroja [48]. En este sentido, la energía del espectro solar aprovechable en fotocatalisis empleando semiconductores es pequeña si se compara con el total. Además, según lo mencionado anteriormente la radiación UV está sometida a variaciones en su intensidad así como por las condiciones climatológicas siempre cambiantes. Sin embargo, el factor más atenuante en la región UV, es la presencia de nubes. La irradiancia total ultravioleta presenta una proporción de componente difusa, en relación con la global, relativamente elevada si se compara con la

visible. Esto es debido a que la presencia de nubes y vapor de agua dispersa los fotones UV, aunque éstos no sean absorbidos. En la Figura 1.5, se han representado el registro de los flujos de radiación ultravioleta en función de la hora local. Las diferencias entre un día nublado (a) y un día totalmente despejado (b) se hacen patentes en los ejemplos mostrados.

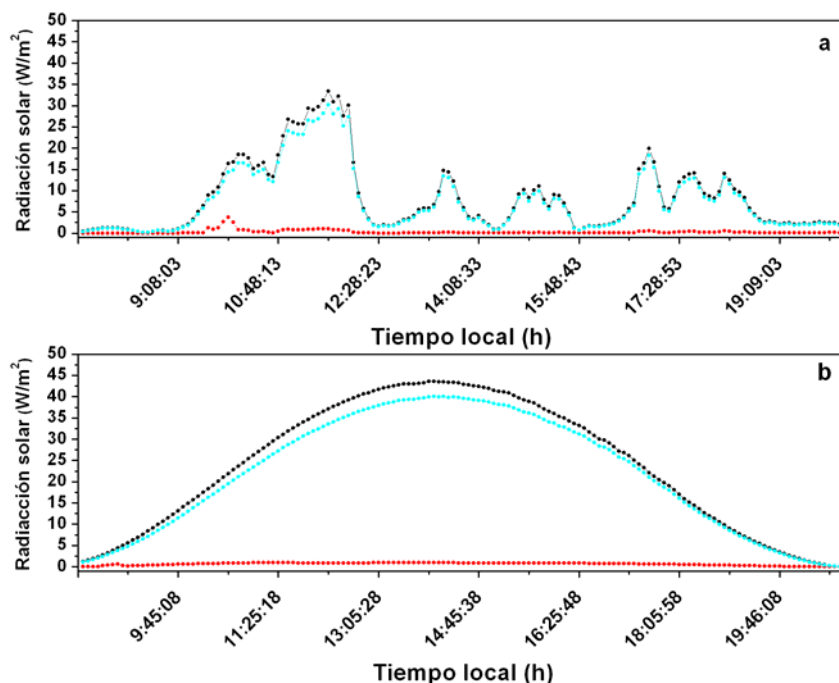


Fig 1.5. Flujo ultravioleta global medidos con un radiómetro Ultravioleta de banda ancha (Kipp & Zonen, modelo CUV3). Ejemplos de (a) día nublado y (b) día despejado. ● Radiación total ● Radiación difusa ● Radiación directa

Observando esta figura, se entiende por qué el flujo de radiación debe ser continuamente medido y considerado a la hora de presentar los resultados de actividad fotocatalítica cuando se trabaja con radiación solar, ya que éste puede variar mucho de un día de medida a otro, dependiendo de la presencia de nubes, partículas atmosféricas en suspensión u otros factores. Por ello, para los experimentos realizados con radiación solar se registran los datos espectrales y radiométricos necesarios para caracterizar la radiación que en cada momento llega a la superficie del catalizador.

Por otro lado, el empleo de reactores solares también resulta necesario para poder trabajar en fotocatalisis solar. Los captadores de radiación utilizan sistemas ópticos reflectores y en algunos casos particulares refractores, para aumentar la densidad de flujo que se dirige sobre

la superficie receptora. La investigación de los sistemas de concentración de luz solar ha dado lugar a una amplia variedad de colectores empleados para distintas aplicaciones solares. Del mismo modo ocurrió con los reactores empleados para fotocátalisis solar, los cuales partiendo de diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura y se desarrollaron hasta lo que hoy en día se denominan Colectores Cilindro-Parabólicos Compuestos (CPC), como el mostrado en la Figura 1.6. Estos colectores CPC suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas solares y han sido los empleados en esta memoria.

Básicamente, las modificaciones iniciales de los equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor, dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar [49]. Otra de las diferencias importantes en el diseño de reactores fue la decisión de emplear sistemas de colectores sin concentración solar, debido a que la radiación difusa no puede ser concentrada por lo que, teniendo en cuenta que en fotocátalisis un 50% de la radiación UV puede ser radiación difusa parece innecesaria la utilización de concentradores de luz [50].



Fig 1.6 – Colector CPC de la Plataforma Solar de Almería donde se observa la configuración de los tubos reactores. *Fotografía tomada por Carlos Bertrán.*

Los colectores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPC) han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración con lo que, gracias al diseño particular

del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto la directa como la difusa, independientemente ésta última de la dirección con que llega) es reflejada hacia el reactor, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. Este tipo de colectores vienen explicados con mayor detalle en capítulo 2, sección 2.3.2.

1.3. TiO₂: PROPIEDADES CATALÍTICAS Y ESTRATEGIAS DE MEJORA

A continuación se describen las características más significativas del TiO₂ y algunas de las estrategias para la mejora de sus propiedades fotocatalíticas.

1.3.1. PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL TiO₂

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de titanio es el sólido semiconductor más ampliamente utilizado como fotocatalizador por su alta actividad, estabilidad y bajo coste. En este apartado, se introducirán los aspectos más relevantes que pueden afectar a las propiedades catalíticas del TiO₂, tales como la estructura cristalina, distribución de estados electrónicos y la generación de pares e⁻/h⁺ por la absorción de luz.

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. En los primeros la estructura electrónica del material, por sí misma, da lugar a la semiconductividad, mientras que en los segundos ésta se consigue por la sustitución de átomos del sólido, a nivel de impurezas, por otros con distinta configuración electrónica, de manera que se introducen niveles electrónicos ocupados (semiconductores de tipo n) o vacíos (semiconductores de tipo p) cuya energía queda dentro del *band gap*. El TiO₂ es un semiconductor de tipo n, debido a la presencia de una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno que son compensadas por la presencia de centros Ti³⁺. Puede considerarse que la banda de valencia está formada por solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno mientras que la banda de conducción está constituida por los niveles t_{2g} de los cationes Ti⁴⁺. Por otro lado, la posición energética de los

niveles electrónicos del dióxido de titanio resulta adecuada para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de H_2O y O_2 [18,51].

El TiO_2 además, puede presentarse en forma básicamente amorfa o formar diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Las fases de TiO_2 están constituidas por octaedros TiO_6 ligeramente deformados que se unen por vértices o aristas; la manera en la que estos grupos se disponen en la red es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. Así es que el dióxido de titanio se puede encontrar de tres formas cristalinas diferentes: brookita, rutilo y anatasa. La anatasa y el rutilo pertenecen al sistema tetragonal, y se diferencian en la disposición de los octaedros, que en el caso del rutilo comparten aristas a lo largo del eje c , mientras que en el caso de la anatasa presentan una disposición más compleja de octaedros conectados por lados y vértices comunes. La forma anatasa del dióxido de titanio tiene las atractivas propiedades de ser químicamente estable, siendo considerada la forma más activa como catalizador para procesos de fotocatalisis [18]. Además hay que tener en cuenta, que en los sistemas reales, las partículas están formadas por pequeños cristales que pueden presentar una amplia cantidad de defectos que determinan de manera importante la actividad química, presentando vacantes de oxígeno a nivel superficial. La Figura 1.7 muestra las estructuras de anatasa y rutilo, donde se aprecia con detalle la celda unidad de cristalización que presentan estas fases.

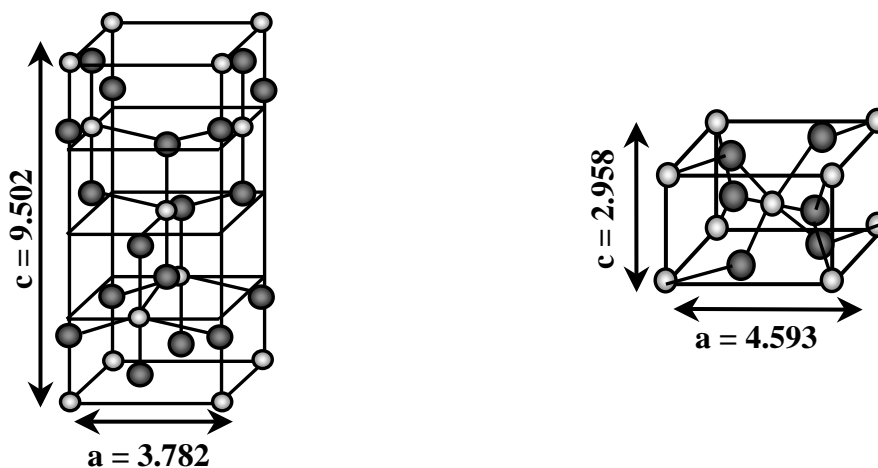


Fig 1.7. – Estructuras cristalinas del TiO_2 . a) Anatasa. b) Rutilo.

Los aglomerados de estos pequeños cristales (partícula primaria) generalmente forman las llamadas partículas catalíticas (partícula secundaria), cuyo tamaño afecta a propiedades tales como difusión la de luz y las propiedades de transporte de reactivos, así como a las propiedades texturales generales.

Así mismo, la utilización de nanopartículas cristalinas de dióxido de titanio, consideradas éstas en el campo de las decenas de los nanómetros o menores, ha adquirido un renovado interés en la última década. Desde el punto de vista de la fotocatalisis, la utilización de nanopartículas cristalinas aporta numerosas ventajas, y prueba de ello es que varios de los dióxidos de titanio disponibles comercialmente, como el clásico P25 de la compañía alemana Degussa, están constituidos por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm, que forman agregados de cristales de alrededor de 700 nm y un área BET de 48 m²/g [52]. Esto es debido a que sus propiedades electrónicas y estructurales pueden ser diferentes de los sólidos con idéntica composición pero con dimensiones micrométricas [53]. Una de las ventajas que presentan los materiales nanocristalinos es que, por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones superficiales. Teniendo en cuenta que los sitios catalíticamente activos se encuentran en la superficie, esta característica convierte a los materiales nanoestructurados en atractivos desde el punto de vista de la catálisis [53].

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores [18]. Uno de los más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón – hueco debido a que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódica (reducción por electrones). Por otro lado, la baja eficiencia que se obtiene con luz visible es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para los fines y objetivos de la fotocatalisis, las bandas de interés son las que limitan el *gap* o salto de energía entre la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. El band gap de la anatasa es de 3.2 eV [54,55] que permite el uso de una gran variedad de lámparas comerciales como fuentes de excitación. La forma rutilo posee un band gap más pequeño, 3.0 eV [54,55], aunque su actividad fotocatalítica es relativamente menor [18].

Sin embargo, el aprovechamiento del espectro solar que alcanza la superficie terrestre es relativamente bajo por lo que existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico que afectan fundamentalmente a estos dos aspectos, entre las que destacan las que se resumen a continuación [17].

- *Empleo de semiconductores acoplados:* la iluminación de uno de los dos y las interacciones entre ellos aumentan la eficiencia en los procesos de separación de carga [56].
- *Empleo de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos o de modificaciones a nivel superficial:* tiene el objeto de separar las reacciones anódicas y catódicas disminuyendo así la velocidad del proceso de recombinación electrón-hueco [57].
- *Modificación del semiconductor:* para ampliar su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco. Éstas incluyen el dopaje con heterocaciones o el empleo de sistemas de tamaño pequeños de cristal (por debajo de 10-15 nm) y deposición de un metal sobre la superficie de un semiconductor [58,59].

De entre estas tres estrategias, la última puede inducir modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor, con estabilización de fases activas, así como favorecer la presencia de defectos estructurales en la red provocados al introducir el hetero-cation o al modificar el tamaño de partícula cristalina. Estas modificaciones pueden proporcionar importantes mejoras del comportamiento fotocatalítico del material [60]. Además, la presencia de un catión (dopante) en el seno de la red puede favorecer la actividad catalítica mediante la disminución en la velocidad del proceso de la recombinación de carga [61] y al mismo tiempo potenciar los procesos de reducción en la superficie metálica [62]. Este tipo de estrategias (dopaje con heterocaciones y empleo de tamaño nanométrico de cristal) serán utilizadas para los catalizadores estudiados en esta memoria.

1.3.2. DOPAJE DE TiO₂

En numerosas aplicaciones el TiO₂ se ha utilizado en estado puro, pero distintas aproximaciones para mejorar la eficiencia cuántica en su efecto fotocatalítico han conducido

a considerar el desarrollo de preparaciones de materiales de óxido de titanio dopados con iones metálicos de transición [63,64]. En este sentido, varios intentos se han centrado en incrementar la fotoeficiencia de los catalizadores, ya sea por dopaje con iones o por deposición de metales de transición a nivel superficial. Para el dopaje con iones, tanto si se trata de semiconductores de tipo p, obtenidos mediante la entrada de heterocaciones de valencias menores a las de Ti^{4+} (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+}), como si son del tipo n, obtenidos mediante dopaje con heterocaciones de valencias mayores que la de Ti^{4+} (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}), se pueden observar efectos contrapuestos en la actividad fotocatalítica, que generalmente se describen en función de modificaciones en la velocidad de recombinación del electrón-hueco [65].

El dopaje del TiO_2 con otros cationes constituye un amplio campo de investigación en fotocatalisis. Choi y col. [66] llevaron a cabo un estudio del efecto de diferentes cationes dopantes sobre la actividad del TiO_2 , en el que se observaba una mejora significativa de la fotoactividad con algunos dopantes (Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+}), mientras que con otros (Co^{3+} , Al^{3+}) la fotoactividad era menor que en el TiO_2 puro. En su trabajo encontraron una relación directa entre la mejora de la fotoactividad y un mayor tiempo de vida de las cargas fotogeneradas, mientras que lo contrario ocurría en los casos de empeoramiento. De esta manera, llegaron a la conclusión de que el catión dopante puede actuar como intermediario en la transferencia de carga a los reactivos o bien como centro de recombinación, dependiendo de una serie de factores como su concentración, su configuración electrónica y su distribución en el material, entre otros.

En resumen, cuando se dopa un óxido de titanio con un catión de transición como el Fe^{3+} , lo que se pretende es inhibir la recombinación en la superficie mediante la creación de sitios atrapadores de carga o “trampas” dentro de la matriz del TiO_2 (Figura 1.8). Parece aceptado el hecho de que el dopaje con Fe aumenta la eficiencia fotocatalítica cuando actúa como una trampa de cargas, modificando el tiempo que tarda en llegar el e^- y el h^+ hasta la superficie [67]. El efecto más beneficioso sucedería si una de las cargas pudiera quedarse temporalmente atrapada mientras la otra migrara a la superficie para a continuación transferirse al adsorbato. No obstante, la carga atrapada debe también migrar a la superficie antes de que se genere otro par de cargas, puesto que si esto ocurre podría producirse una recombinación crítica en los atrapadores de cargas convirtiéndolos en centros de recombinación de cargas. Así es que, una alta concentración de Fe dopante atraparía muchas

cargas que migrarían en su camino hacia la superficie, por lo que esta aparente movilidad se volvería lenta y aumentaría la probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ en las trampas producidas por los cationes Fe^{3+} [¡Error! Marcador no definido.].

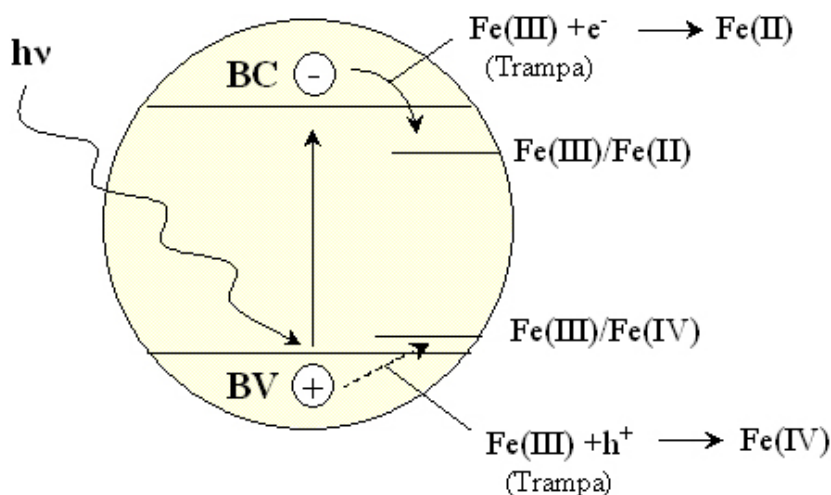


Fig 1.8. – Esquema de mecanismos de transferencias de cargas de un TiO_2 dopado con cationes de $Fe(III)$. BC: banda de conducción, BV: banda de valencia [68].

En cualquier caso y aunque se ha documentado en numerosas ocasiones que el dopaje con hierro en el TiO_2 puede inhibir la recombinación del par e^-/h^+ [66,69], se observan ciertas discrepancias en cuanto a los efectos fotocatalíticos de la presencia de este dopante, apuntándose efectos tanto beneficiosos como perjudiciales de la presencia del heterocación [18,70]. Estas discrepancias pueden estar relacionadas también con aspectos microestructurales y de tamaño de cristal [18]; por ello, cobran particular importancia los aspectos de caracterización estructural en este tipo de sistemas. Se sabe que el proceso de recombinación en los fotocatalizadores basados en TiO_2 puede agruparse en dos categorías: la recombinación producida en el volumen y la recombinación producida en la superficie del catalizador. La recombinación en el volumen es el proceso que comienza a ser dominante a medida que el tamaño de los cristales de anatasa aumenta, lo que podría ser mejorado reduciendo el tamaño de cristal. Sin embargo, cuando el tamaño de cristal se vuelve extremadamente pequeño, el proceso de recombinación en la superficie es el que torna mayor importancia, lo que viene a decir que habrá un tamaño de cristal en el que consiga modular estos dos efectos.

Otro objetivo que se persigue al dopar el TiO₂ con diferentes metales de transición es el de desplazar su absorción de radiación electromagnética hacia la región visible por introducción de estados en la banda prohibida que disminuyan la energía de las transiciones [71]. En este sentido, el dopaje con Fe podría ser presumiblemente ventajoso hacia un mayor aprovechamiento de la luz solar.

Por lo tanto, la principal hipótesis que se explorará en esta memoria está relacionada con dos aspectos, que podrían estar interrelacionados, en relación con el dopaje de los sistemas de TiO₂ con hierro: el desplazamiento de la absorción de luz hacia el visible, que podría mejorar la eficiencia en el aprovechamiento de luz solar durante el proceso fotocatalítico y la influencia de dicho dopaje sobre los fenómenos fotocatalíticos básicos (separación de carga, actividad superficial), en función del tipo de especies de hierro presentes en los catalizadores. Además, como consecuencia de la modificación introducida mediante dopaje, se espera que se produzcan modificaciones en las fases de TiO₂ presentes y en las propiedades superficiales, que producirán cambios en las propiedades fotocatalíticas de los sistemas.

1.4. OBJETIVOS

El general del presente trabajo de investigación ha consistido en el de estudio sistemas basados en TiO₂ y TiO₂ dopados con hierro donde se analizan fundamentalmente dos parámetros de síntesis: el contenido de Fe y temperatura final de calcinación. La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo empleando un método combinado sol-gel/microemulsiones (inversas). Se estudió la degradación fotocatalítica de fenol con dos oxidantes (aire y peróxido de hidrógeno) y bromuro de etidio, a dos escalas, laboratorio y planta piloto. Para alcanzar este objetivo principal se han planteado una serie de objetivos parciales, que son los siguientes:

- Síntesis y análisis de la influencia de las variables de síntesis de los fotocatalizadores de TiO₂ y Fe-TiO₂, como son el contenido de Fe, el tratamiento térmico y la variación del pH de síntesis. El estudio de estas variables se realizará tanto a nivel de la modificación de las propiedades físico-químicas, con un exhaustivo estudio de la

caracterización de los óxidos de titanio sintetizados, como con el estudio de su actividad fotocatalítica a nivel de laboratorio.

- Selección de los catalizadores potencialmente idóneos para la realización de un estudio a nivel de planta Piloto en la Plataforma Solar de Almería. En este contexto se pretende realizar la degradación de la molécula de fenol utilizando reactores CPC con el aprovechamiento de la radiación solar, lo cual constituye uno de los principales objetivos de este trabajo. Así mismo, se evaluará en todo momento la actividad fotocatalítica de estos materiales con sus características estructurales, ópticas superficiales, etc, adquiridas a través de las técnicas de caracterización.
- Para concluir, se analizará la posibilidad de utilizar la fotocatálisis heterogénea como alternativa económica y limpia para la descontaminación de Bromuro de Etidio (el segundo sustrato molecular considerado en esta memoria), compuesto procedente de los laboratorios de biología molecular y actividades biotecnológicas en general, que posee un fuerte carácter mutagénico. Del mismo modo, se seleccionarán una serie de catalizadores potencialmente óptimos para la degradación de este compuesto en el laboratorio y en planta piloto con luz solar.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Uso industrial del Fenol, Quinona y Cloruro de bencilo.*
<http://www.textoscientificos.com/quimica/aromaticos/uso-industrial-4>
- [2] Toxicological profile for Phenol U.S. Department of health and human services, *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1998*
- [3] R. Dreisbach, *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment, Lange Medical Publications (Estados Unidos), 1980*
- [4] Medical And Health Library. *Payson Center for International Development and Tecnology Transfer of Tulane University. New Zealand.* <http://media.payson.tulane.edu>
- [5] Decisión n.º 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. <http://europa.eu.int>
- [6] <http://www.epa.gov>
- [7] B. B. Pruden, H. Le, *J. Chem. (1976) 54, 319.*
- [8] J. J. Bravo, S. A. Giraldo, A. Centeno, E. Páez Mozo, *Centro de investigaciones en Catálisis.* <http://www.icp.CSIC.es/cyted/monografias2001/B2-265.pdf>
- [9] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. <http://europa.eu.int>
- [10] Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de Julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. <http://www.boe.es>
- [11] Ley 16/2001, de 1 de Julio, de prevención y control integrados de la contaminación. <http://www.boe.es>
- [12] Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. <http://europa.eu.int>
- [13] Ley 10/1993, de 26 de Octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema de saneamiento. (BOCM nº 269, 12 de noviembre de 1993). University. <http://www.boe.es>
- [14] O. Urías Durán. *Oxidación fotocatalítica de compuestos fenólicos.* PFC, (2003)
- [15] Y. Matatov - Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 309*
- [16] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, T. Leal, *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.* Capítulo 3. Documentos CIEMAT (2004)
- [17] X. Doménech, W. F. Jardim, M. I. Litter. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.* Capítulo 1. Documentos CIEMAT (2004)

- [18] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **69** (1995) 95.
- [19] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, <http://www.iupac.org>.
- [20] X. Doménech, W. F. Jardim, M. I. Litter. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Capítulo 1. Documentos CIEMAT (2004)
- [21] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem Rev* **93** (1993) 341
- [22] M. D. Hernández Alonso. *Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocrystalino modificado con Zr*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- [23] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **37** (1972) 238
- [24] J. H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. *Bull. Environ. Contamination & Toxicol.*, **16** (6) (1976) 697
- [25] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, *Chem. Technol.* **1** (1971) 680
- [26] R.I. Bickley, G. Munuera, F.S. Stone, *J. Catal.*, **31** (1973) 389
- [27] N.R. Blake y G.L. Griffin, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5698
- [28] X. Fu, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environm.*, **6** (1995) 209
- [29] R. M. Alberici, M. C. Canela, M. N. Eberlin, W. F. Jardim, *Appl. Catal. B* **30** (2001) 389
- [30] A. Huang, L. Cao, J. Chen, F.J. Spiess, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay y J.D. Freihaut, *J. Catal.*, **188** (1) (1999) 40
- [31] K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida, *Oenki Kagaku*, **59** (1999) 521
- [32] Y. Murata, *J. Soc. Inorganic Mater.*, **7**(284) (2000) 50
- [33] S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* **43** (2003) 293
- [34] S. Malato, *Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in water*. Colección documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT (1999).
- [35] L. A. Pérez-Estrada, M. I. Maldonado, W. Gernjak, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, M. M. Ballesteros, S. Malato, *Catal. Today* **101** (2005) 219
- [36] V. Augugliaro, J. Blanco, J. Cáceres, E. García, V. Loddo, M.J. López, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Soria, *Catalysis Today*, **54** (1999) 245
- [37] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Chemosphere*, **38** (5) (1999) 1145
- [38] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.* **28** (2000) 163
- [39] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1523
- [40] M. R. Prairie, L. R. Evans y S. L. Martínez, *Chem. Oxid.*, **2** (1992) 428
- [41] J. Doménech, J. Muñoz, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 1383

-
- [42] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis. Fundamentals and Appl. BKC, Inc.*, (199) 24
- [43] S. Ohgaki, M. Otaki, H. Katayama, K. Oguma y T. Hirata, *Tokyo Daigaku Kogakubu Sogo Shikenjo Nenpo*, 58 (2000) 65
- [44] I. Kersters, T. De Keyser y W. Verstraete, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 5(4) (1998) 211
- [45] C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibañez, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 152
- [46] R. A. H. Brunet, R. Pearcey, J. R. Kittrell, G. Macking, C. A. Wise, *Paper 99 (1999)* 826
- [47] L. Valenzuela en *Curso de Sistemas Solares Térmicos de concentración*. CIEMAT
- [48] P. Fernández-Ibañez, S. Malato, F. J. De Las Nieves, *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Colección documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT (2004)
- [49] Bechtel Corporation, *Sandia National Laboratory Report*. SAND91-7005 (1991).
- [50] P. Fernández-Ibañez, S. Malato, F. J. De Las Nieves, *Catal. Today*, 54 (1999) 195-204
- [51] P. V. Kamat, *Chem. Rev* 93 (1993) 267
- [52] M. I. Cabrera, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996) 20043
- [53] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4063.
- [54] A. Mills, S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [55] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.* 95 (1995) 735
- [56] L. Spanhel, H. Sèller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6632
- [57] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb, J. Rodríguez, *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Capítulo 8. Documentos CIEMAT (2004)
- [58] X. Domènech, *Rev. Metal*, 23, 341 (1987).
- [59] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (1-3) (2002) 247.
- [60] K. Lang, J. Brodilova, S. Lunak, *Czech. Chem. Ocommun.* 61 (12) (1996) 1729.
- [61] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Chem. Rev* 95 (1995) 735
- [62] M. Kaise, H. Nagar, K. Tokuhashi, S. Kondo, S. Nimura, O. Kikuchi, *Langmuir*, 10 (1994) 1345
- [63] E. Piera, M. I. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, M. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 671
- [64] M. Kang, *J. Mol. Catal. A: Chem* 197 (2003) 173

- [65] W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat. *Catal. Lett.* **3** (1989) 73
- [66] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem B* **98** (1994) 13669.
- [67] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, *J. Hazardous Mater. B* **137** (2006) 1838
- [68] C.-Y. Wang, C. Böttcher, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2322
- [69] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.* **90** (1994) 3315
- [70] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martín, I. Martín, V. Rives, *Catal. Lett.* **24** (1994) 303
- [71] Y-H. Zhang, A. Reller, *J. Mater Chem.*, **11** (2001) 2537

Capítulo 2.

**SÍNTESIS, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y
EQUIPOS DE REACCIÓN**

2. SÍNTESIS, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y EQUIPOS DE REACCIÓN

En este capítulo se describe, el método de síntesis empleado en la obtención de los catalizadores, las técnicas de caracterización químico-físicas utilizadas para el estudio de los materiales, los equipos experimentales de análisis, y los métodos de determinación de compuestos orgánicos, así como los reactores empleados para las medidas de actividad fotocatalítica.

2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales empleados para la preparación de los catalizadores fueron los siguientes: Triton X-100 (*SigmaUltra*), n-heptano, (99%, *Scharlau*), isopropanol (*iPrOH*, 99.5+%, *Aldrich*), 1-hexanol (98%, *Aldrich*), isopropóxido de titanio, ($Ti(O^iPr)_4$, 97%, *Aldrich*), nitrato de hierro (III) nonahidratado, ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, *Aldrich*) y Metanol, (*MeOH*, 99.5% *Panreac*).

Como catalizador comercial de referencia se ha empleado el dióxido de titanio (P25) de la compañía alemana Degussa. Las propiedades más relevantes de este material según las

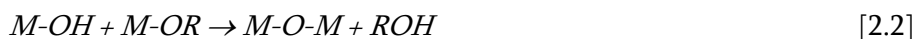
especificaciones comerciales proporcionadas por el fabricante se presentan a continuación en la Tabla 2.1 [1]:

Tabla 2.1. Propiedades fundamentales, de acuerdo con las especificaciones, comerciales del dióxido de titanio P25 de la compañía Degussa AEROXIDE® TiO₂ P25

PROPIEDADES	UNIDADES	VALORES TÍPICOS
Área superficial (BET)	m ² /g	50 ± 15
Tamaño de partícula primaria	nm	21
Densidad aproximada	g/L	Aprox. 130
Humedad (2 horas 105°C)	%	≤ 1.5
pH en un 4% de dispersión		3.5 – 4.5
Contenido en Fe ₂ O ₃	% (en peso)	≤ 0.0010
Contenido en HCl	% (en peso)	≤ 0.300
Contenido en SiO ₂	% (en peso)	≤ 0.200
Contenido en alúmina	%(en peso)	≤ 0.300

2.1.2. MÉTODO SOL-GEL EMPLEANDO MICROEMULSIONES INVERSAS

La síntesis de TiO₂ es posible en una gran variedad de formas, desde monocristales hasta nanopartículas, lo que hace posible la modulación de sus propiedades en función de las necesidades tecnológicas. Uno de los métodos más sencillos y versátiles está basado en la precipitación de alcóxidos de titanio a partir de su hidrólisis mediante el proceso sol-gel. Dicho proceso, es interesante para la síntesis a baja temperatura de nanopartículas de TiO₂, mediante el cual los alcóxidos de titanio experimentan una serie de reacciones de hidrólisis (2.1), polimerización (2.2) y condensación (2.3) que determinan el tamaño y la estructura de los cristales de TiO₂ que se obtienen [2].



La obtención de dióxido de titanio a partir del proceso sol-gel se realiza de manera sencilla empleando el isopropóxido de titanio como precursor que se añade sobre una disolución de agua y alcohol, obteniéndose un óxido de titanio amorfo. Posteriormente, para transformar el TiO₂ amorfo en la fase cristalina anatasa es necesario usar tratamientos térmicos o

hidrotermales. El tratamiento hidrotermal conduce a la obtención de cristales de anatasa pequeños, mientras que el tratamiento térmico conduce a la formación de cristales de mayor tamaño [3].

Los catalizadores estudiados en esta memoria están basados en óxidos de titanio y óxidos de titanio dopados con hierro. La preparación de todos los catalizadores se ha llevado a cabo mediante dicho método sol-gel, si bien se ha añadido la modificación del empleo de microemulsiones inversas al objeto de emplear los dominios de fase acuosa dispersos en ellas como microreactores de síntesis; ello permite en general un mayor control morfológico del sólido final [4].

El término microemulsión fue definido por primera vez por Schulman y Friend en 1940 [5] y se ha utilizado en muy diversas aplicaciones, que van desde la mejora en la recuperación de aceites hasta la síntesis de nanopartículas. Una microemulsión se define como una mezcla termodinámicamente estable, isotrópica y ópticamente transparente, que está compuesta por agua, aceite y una sustancia con propiedades anfipáticas, que se denomina surfactante. A escala macroscópica una microemulsión parece una solución completamente homogénea sin embargo, la estructura que se observa a nivel molecular es muy diferente. Ésta, está constituida por pequeñas gotas de agua de tamaño nanométrico, que se hayan cubiertas de una monocapa de surfactante y cosurfactante dispersas en un disolvente orgánico apolar y formando pequeñas micelas, como se muestra en la Figura 2.1. Lo más relevante de la formación de estas micelas acuosas es que pueden actuar como microreactores que intercambian su contenido continuamente por colisión con otras micelas en el seno de la fase orgánica [6]. El empleo de las microemulsiones inversas presenta ciertas ventajas frente al método convencional sol-gel. Una de las ventajas más relevantes es que el confinamiento de la fase acuosa en el interior de los microreactores permite la obtención de partículas ultrafinas y prácticamente monodispersas gracias a la restricción espacial, ya que su crecimiento se ve determinado por el tamaño de las micelas. Éste a su vez, viene determinado principalmente por el tipo de surfactante utilizado y por la relación agua/surfactante empleada [7].

La preparación de una microemulsión inversa se podría realizar de dos maneras: o bien, se preparan dos microemulsiones, una que contenga al precursor y otra que contenga al agente precipitante y posteriormente se unen para formar el sólido; o bien se puede añadir el agente

precipitante directamente, gota a gota, en una microemulsión que ya contenga el precursor [7]. Este último método es el que ha sido utilizado para la síntesis de los catalizadores de esta memoria. En la Figura 2.1 se han representado las etapas a seguir en la preparación de una microemulsión inversa.

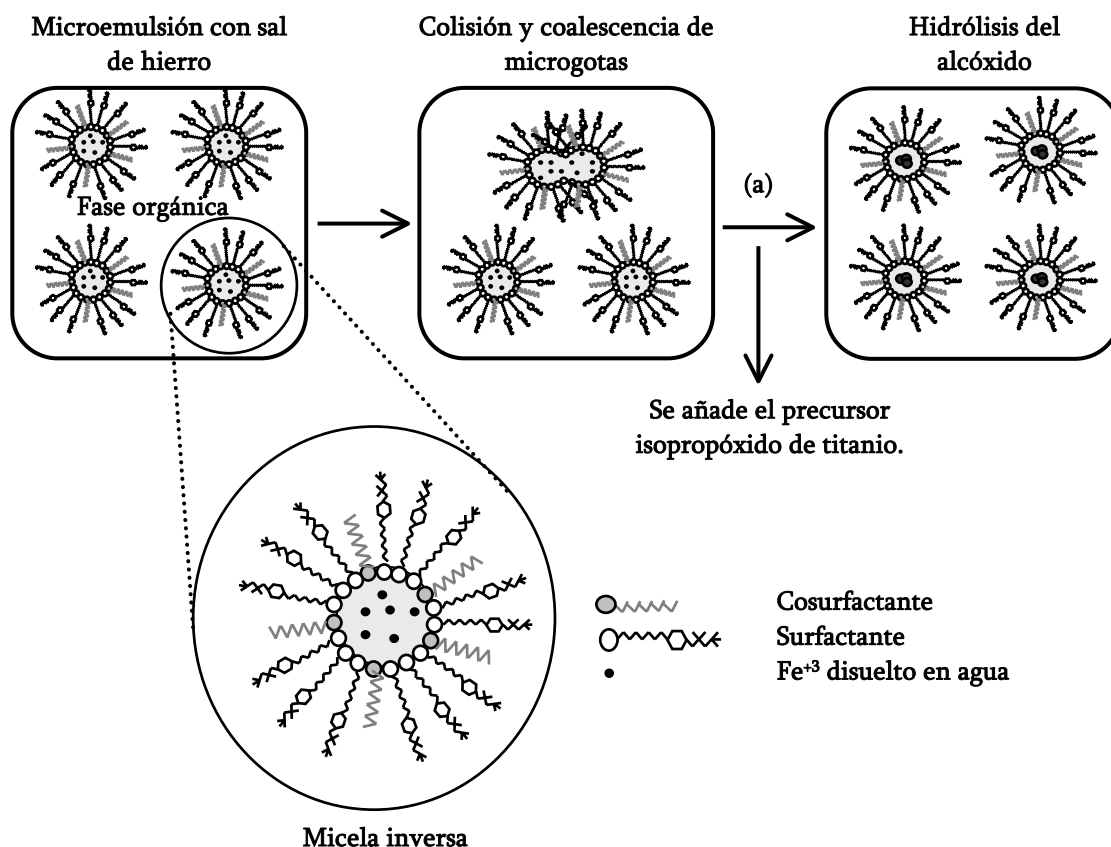


Fig 2.1. Modelo esquemático de una micela inversa y de una microemulsión inversa, mostrando los pasos que tienen lugar durante la síntesis de los dióxidos de titanio dopados con hierro.

En el presente trabajo, las microemulsiones inversas se prepararon en una primera etapa combinando la fase orgánica mayoritaria con el surfactante y el cosurfactante manteniendo una relación constante de 5/1/1 en volumen (orgánico:n-heptano/ surfactante:Triton X-100/ cosurfactante:1-hexanol). A esta disolución en una proporción de $\approx 8\%$ en volumen se le añade la fase acuosa que lleva disuelta la cantidad deseada de nitrato de hierro para la obtención de los catalizadores dopados o simplemente agua destilada para los catalizadores sin dopar. Por último, al cabo de una hora de agitación, se añade lentamente mediante una bureta el precursor del dióxido de titanio, isopropóxido de titanio, que se disuelve

previamente en isopropanol para evitar así su rápida hidrólisis y permitir una mayor uniformidad de la mezcla. Finalmente, se obtiene un sólido tras la hidrólisis del alcóxido en la microemulsión y se mantiene en suspensión mediante agitación magnética durante aproximadamente 24 h. Transcurrido ese tiempo, se separa el sólido de la microemulsión por centrifugación y decantado y posteriormente se lava el sólido obtenido con metanol. Se deja secar el sólido a temperatura ambiente para posteriormente calcinarlo a la temperatura seleccionada durante 2 horas. Este tratamiento de calcinación del material determinará las propiedades de tamaño primario/secundario de las nanopartículas y los correspondientes agregados y en cualquier caso permitirá la descomposición completa de los precursores y la obtención de los óxidos finales.

Tabla.2.2. Proporciones y pH resultante de la fase acuosa

Catalizador	Nomenclatura	%Fe _{atómico}	m Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	pH _{SINTESIS}	V _T (ml)
TiO ₂	T0	0	0	6.0	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T0.2	0.2	0.0206	2.9	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T0.5	0.5	0.0515	2.7	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T1	1	0.1030	2.4	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T2	2	0.2100	2.2	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T5	5	0.5133	1.9	50
TiO ₂ +Fe ³⁺	T10	10	1.0217	1.7	50
TiO ₂ +HNO ₃	TA	0	0	1.8	50

V_T Volumen total de la fase acuosa, m Fe(NO₃)₃·9H₂O masa añadida a la disolución acuosa.

Las microemulsiones que se prepararon en esta memoria de Tesis contienen hierro en distintas concentraciones de catión dopante en cantidades comprendidas entre 0 y 10% atómico teórico del metal en el material final, suponiendo que el hierro quedase completamente incorporado en el sólido. Debido a que al disolver el nitrato de hierro noahidratado en la fase acuosa, durante la síntesis de los catalizadores dopados, el pH del agua disminuye considerablemente, se ha querido sintetizar un segundo óxido de titanio al que se le ha acidificado previamente la fase acuosa con ácido nítrico hasta alcanzar un pH de 1.8 correspondiente al pH que se obtiene para el catalizador con un 10% atómico de hierro. De este modo, se pretende tener una visión más global acerca de la importancia del pH de la fase acuosa en la síntesis. En la Tabla 2.2 se muestran los pHs de las disoluciones de hierro añadidos en la síntesis de cada óxido de titanio.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS

Las distintas técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de esta memoria se han seleccionado, en cada caso, en función del grado de conocimiento requerido de las propiedades físicas y químicas de interés de los catalizadores preparados, con el fin de adquirir una imagen lo más completa posible de sus características.

En la Tabla 2.3 se han clasificado y resumido todas las técnicas de caracterización utilizadas en función del tipo de información que proporcionan.

Tabla.2.3. Clasificación y resumen de las técnicas de caracterización físico-química empleadas en el estudio de los catalizadores sintetizados.

Análisis	Determinación	Técnica
Elemental	Composición química	ICP- OES
Estructural	Fases cristalinas, tamaño de partícula cristalina, etc...	Difracción de Rayos X Espectroscopía Raman
Textural y morfológico	Área superficial, Volumen y distribución de poros	Isotermas adsorción-desorción de N ₂ , porosimetría de mercurio y microscopía SEM
Superficial	Acidez	Isotermas de adsorción-desorción de NH ₃
		Medida del pH de Slurry
		DRIFTS
	Estado de oxidación y relación atómica (Fe/Ti) en superficie	XPS
Electrónico	Medidas del band-gap	Uv-visible de sólidos
	Estado de coordinación del metal.	EPR

2.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

2.2.1.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOMPLAMIENTO INDUCIDO (ICP-OES)

La espectroscopia de Emisión Atómica es una técnica de análisis elemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde % hasta ppm ($\mu\text{g/ml}$) [8]. El fundamento de esta técnica se basa en la excitación de un electrón que se encuentra en el estado fundamental (E_0) hasta un nivel energético superior (E_1) gracias a la absorción de una radiación electromagnética, quedando el átomo excitado. Cuando el átomo excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental (E_0), emite una radiación cuya energía es exactamente la misma que la previamente absorbida y característica de cada elemento en particular y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra [8]. Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas (para la disociación y generación de átomos individuales) mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador con una red Echelle combinado con detectores SCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

Metodología

- Los análisis de ICP-OES se llevaron a cabo en un espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer equipado con un detector de UV para un intervalo de longitud de onda entre 170-403 nm, y un detector del espectro visible en un intervalo de longitud de onda entre 404-782 nm. La disgregación de las muestras a analizar se llevó a cabo mediante una digestión ácida, vía microondas. La muestra (polvo fino), previamente secada en estufa a 110 °C durante 18 horas, se coloca en un reactor especial de teflón y es sometida a la acción de una mezcla de ácidos constituida por HCl, HF y HNO₃ en una relación 3:2:3. Posteriormente, se completa la disgregación con un tratamiento en un horno microondas (Milestone MLS 1200 Mega) a una potencia de 650 W durante 60 minutos. Al finalizar el programa de calentamiento, el líquido obtenido se enrasa al volumen adecuado para llevar a cabo

el análisis químico elemental. La longitud de onda a la que se realizaron las medidas para determinar la proporción de hierro en los catalizadores sintetizados fue $\lambda = 259.939$ nm.

2.2.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

2.2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Las estructuras cristalinas poseen planos, producidos por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos X. El fundamento de esta técnica se debe a la ley de W.L. Bragg para interferencias constructivas. W.L. Bragg desarrolló una explicación sencilla de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la expresión 2.4:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta = n \cdot \lambda \quad [2.4]$$

Donde d es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella de identidad” del sólido ordenado. De este modo los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida

en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

Metodología

- Las medidas de Difracción de Rayos X de los sólidos en polvo sintetizados en esta Tesis se realizaron en un difractómetro de Rayos X de Policristal XRD 3000 P Seifert, utilizando la radiación K_{α} del cobre (1.5406 Å) con filtro de níquel. Los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 20° y 80° con un paso de barrido de 0.04 °/s y un tiempo de acumulación de 5 s por punto. Para el tratamiento de los difractogramas se utilizó el programa Analyze (Rayflex, versión 2.293).

2.2.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El fundamento teórico de esta técnica se basa en la interacción entre la radiación incidente (fotón) y una molécula que resulta excitada debido a esta interacción. La molécula excitada puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente (Figura 2.2). Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida, *dispersión Rayleigh o elástica* y sucede en la inmensa mayoría de los casos. Sin embargo, una de cada millón de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso ocurre un intercambio de energía y la energía liberada será distinta de la absorbida, se trata de la *dispersión Raman o inelástica*. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe aumentando la longitud de onda y disminuyendo la frecuencia de la radiación, a esta dispersión Raman se le denomina *Stokes*. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que se absorbe, y por lo tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación, esta dispersión Raman se denomina *anti-Stokes*.

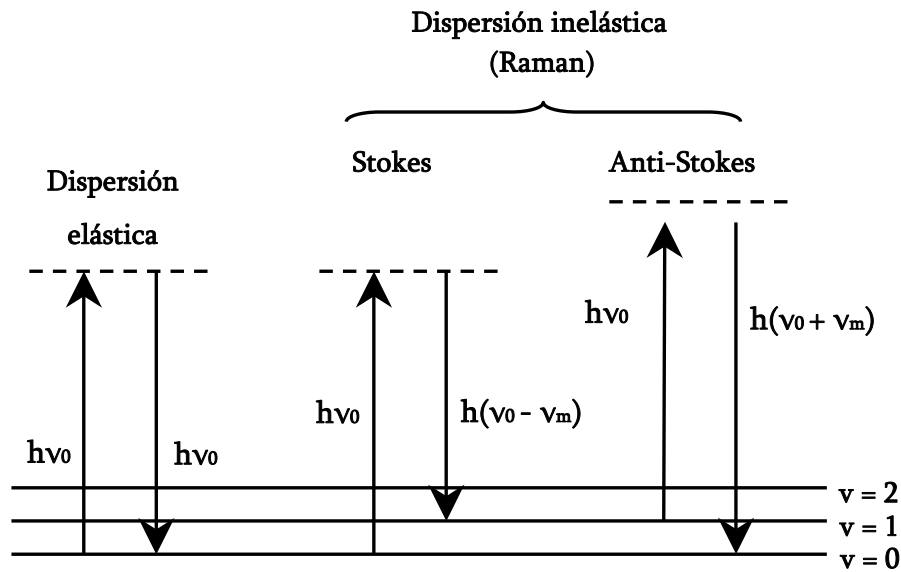


Fig 2.2. Transiciones entre niveles energéticos en dispersiones Rayleigh y Raman. ν_0 : frecuencia de excitación; ν_m frecuencia vibracional.

Además de la identificación de las fases presentes por medio del número, intensidad y posición de las bandas presentes en el espectro, se puede realizar un análisis de los efectos de tamaño de partícula cristalina. El modelo aplicado para analizar estos efectos, cuando el tamaño de cristal alcanza valores en el rango de los nanómetros, se conoce como *modelo del confinamiento fonónico* y se aplica en el análisis de los espectros Raman de materiales nanocristalinos [9]. Este estudio se fundamenta en un modelo basado en una función gaussiana de confinamiento similar a la desarrollada por Richter y col. [10], aunque con menor amplitud en los límites. En la literatura, el confinamiento fonónico se considera, generalmente, la causa principal del ensanchamiento de los picos y del desplazamiento de la frecuencia de los modos Raman [10,11]. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar a las características de los espectros Raman en las muestras de anatasa. El incremento de la anchura de las bandas puede deberse a la no estequiometría de la muestra ocasionada por la presencia de vacantes de oxígeno o inducida por la presencia de fases parcialmente reducidas minoritarias. En este sentido, variaciones en la presión, temperatura o composición de las muestras producen cambios en el volumen de celda unidad que pueden generar un desplazamiento de la frecuencia del modo Raman.

Metodología

- Los espectros Raman se obtuvieron en un equipo Renishaw Dispersive System 1000 con un detector CCD y un filtro super-Notch. Las muestras fueron excitadas con láser rojo He:Ne (632.8 nm) registrando el espectro entre 100 y 1500 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} a temperatura ambiente. La anchura a mitad de altura (FWHM) y la frecuencia del modo de vibración (correspondiente al centro de la banda) se determinaron mediante el ajuste de bandas a curvas tipo Lorentziano, utilizando el programa OriginPro 7 (OriginLab Corporation).

2.2.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

2.2.3.1 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Vis DRS)

La Espectroscopía UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. En el caso de los catalizadores estudiados en este trabajo, se observa fundamentalmente la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, cuya energía corresponde a esta región del espectro electromagnético.

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector [12]. El espectro resultante se obtiene generalmente como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO_4). Hay que señalar que este espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que habitualmente sucede en espectros de absorción con muestras líquidas. Esto es consecuencia de las distorsiones espectrales debidas a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente. Este parámetro depende de

la absorptividad de la muestra a una longitud de onda en particular. La corrección que se aplica para linearizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk ($f(R)$), donde el resultado es un espectro en formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas

Metodología

- Los experimentos de espectroscopía de reflectancia difusa se realizaron en un equipo UV-Vis NIR Cary 500 Varian, utilizando BaSO₄ como referencia en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Los espectros se obtuvieron en %R que pueden ser transformados posteriormente a unidades de Kubelka-Munk o absorptividad (α).

2.2.3.2. ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).

La Resonancia Paramagnética Electrónica, se puede definir como la rama de la espectroscopía basada en la absorción de radiación electromagnética en el rango de las microondas, producida al someter a un campo magnético externo a sustancias que poseen átomos, iones o moléculas con electrones desapareados [13].

Cuando una sustancia paramagnética es sometida a un campo magnético externo cada dipolo adquiere una energía adicional:

$$E = -\mu H \quad [2.5]$$

Desde el punto de vista mecanocuántico, debido a que el momento angular está cuantizado, la interacción entre el campo magnético y el dipolo rompe la degeneración del campo angular, produciendo una separación de niveles discretos de energía en función de la orientación del momento angular respecto a la dirección del campo aplicado. Suponiendo un campo magnético H_z aplicado en la dirección del eje z y un momento angular causado exclusivamente por el spín electrónico, la energía que adquiere el electrón viene determinada por la expresión:

$$E = g_e \beta H_z S_z \quad [2.6]$$

Donde g_e es un parámetro asociado al espín electrónico, conocido como valor de g del electrón libre ($g_e = 2.00232$), β es la constante denominada magnetón de Bohr ($\beta = 9.2741 \times 10^{-21}$ erg/gauss) S_z es la componente z del momento angular de spin. En el caso de un solo electrón ($S = 1/2$) existen únicamente dos posibles valores de S_z ($1/2$ y $-1/2$) y, por lo tanto, los valores de energía que puede adquirir el dipolo al someterle a un campo magnético son $E = \pm 1/2 g_e \beta H_z$, denominados *niveles de Zeeman*.

En una sustancia en estado sólido, el valor de g efectivo depende de la orientación de la especie paramagnética respecto al campo, lo que se describe asignando a g un carácter de tensor. El tensor g , cuyas características dependen de la simetría del orbital en que se encuentre el electrón desapareado y que proporciona información físico-química relevante sobre la especie paramagnética en estudio, puede obtenerse a partir de los espectros experimentales. En la mayoría de los casos, los centros paramagnéticos presentan valores de g distintos de g_e debido a que la interacción espín-orbita puede introducir una pequeña cantidad de momento angular orbital en el estado fundamental. La desviación de g con respecto a g_e aumenta con la constante de acoplamiento espín-orbita y su valor nos permite extraer conclusiones sobre la configuración electrónica del estado fundamental de la especie paramagnética.

Metodología

- Las medidas de EPR fueron realizadas en un espectrómetro modelo ER 200D-SRC de la marca Bruker, trabajando en la banda X ($\nu \approx 9.5$ GHz). Para los cálculos de los valores de g se tomó como referencia el radical estable DPPH (difenil picril hidracilo, con $g = 2.0036$), dispuesto en la segunda resonancia de la cavidad rectangular doble. Los espectros pueden registrarse a una temperatura de 77 K usando un vaso Dewar de cuarzo espectroscópico lleno de N_2 líquido y que se introduce en la primera posición de resonancia de la cavidad del espectrómetro y en el que se sumerge la celda de análisis que contiene la muestra objeto de estudio; o pueden registrarse a temperatura ambiente. Los espectros mostrados en esta memoria se registraron a la temperatura de 77 K. Para la realización de los experimentos se introducen aproximadamente 30 mg de muestra en una celda de

cuarzo espectroscópico provista de llaves sin grasa. Las desorciones de gases se realizaron en una línea convencional de alto vacío (que permite alcanzar en modo dinámico una presión residual de 6×10^{-3} N/m²).

2.2.4. ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO

2.2.4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N₂. MÉTODO BET

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ se basan en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, -196 °C (77 K), sobre la superficie de la muestra. Se analizan y estudian las cantidades de gas adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La adsorción física de un gas por un sólido o *fisisorción* se debe a las fuerzas atractivas entre las moléculas de gas y los átomos o iones que componen la superficie sólida, es decir, la fisisorción requiere solo las fuerzas dispersivas de atracción (*van der Waals*) entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido.

La curva característica de estas medidas es la *isoterma de adsorción*, que puede ser obtenida por distintos métodos, en este caso método volumétrico, el cual consiste en medir el volumen de gas adsorbido en la muestra por disminución de la presión en la fase gaseosa. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y mediante la aplicación de las leyes de los gases. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra debe estar previamente desgasificada, para eliminar todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma, evitando de este modo medidas falseadas.

Por otro lado, la IUPAC recomienda para la determinación y medida del área superficial la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller [14], que desarrollaron la ecuación que hoy se conoce como ecuación BET. El método BET está basado en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de condensación de los mismos. Esta ecuación relaciona el volumen del gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa. A partir de los datos experimentales correspondientes a la zona en la que

se está formando la monocapa inicial, la representación del primer término de la ecuación BET frente a la presión relativa P/P_0 será una línea recta según la ecuación BET (Ecuación 2.7). A partir de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen de esta línea recta se pueden calcular los valores de C y V_m . Una vez conocido el volumen de la monocapa (V_m), la superficie específica viene determinada por la siguiente expresión:

$$S_g = \frac{V_m N A_m}{M g} \quad [2.7]$$

Donde N es el número de Avogadro, ($6.0247 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_0 el volumen de un mol de gas en condiciones normales (22.410 cc/mol), M es el peso de la muestra de adsorbente empleado, y A_m la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido.

De este modo para el caso del nitrógeno, a su temperatura de condensación ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), se admite que el área ocupada por una molécula de nitrógeno, según la IUPAC, es de $0,162 \text{ nm}^2$. Una vez superada la zona de adsorción mono-multicapa, el vapor puede condensar en los poros de la muestra, si es porosa, a presiones por debajo de la tensión de vapor en función del tamaño de poros involucrado. Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar la distribución de radios del adsorbente, es decir, se puede usar para calcular el tamaño de los poros involucrados y por tanto, establecer la distribución del tamaño y volumen de poros (micro y mesoporosidad).

Metodología

- Las medidas experimentales de adsorción-desorción de nitrógeno y del área superficial, se llevaron a cabo en un equipo Tristar 3000. Previamente, las muestras se desgasificaron durante 12 h a 140°C en un vacío de 10^{-4} bar para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies adsorbidas. Posteriormente el análisis se realiza en un portamuestras de vidrio, estando el sistema termostatzado a $T^a = -196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) mediante un baño de nitrógeno líquido. La adquisición de datos, tanto de la muestra como de las condiciones de análisis, fue controlada por un ordenador, utilizando un software específico del equipo. Para el tratamiento de los resultados obtenidos se utilizó el programa Tristar 3000

2.2.4.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La técnica de la porosimetría de intrusión de mercurio se desarrolló para determinar el volumen y distribución del tamaño de poros de sólidos en el rango de los macroporos ($d > 50$ nm), donde la adsorción de gases no puede ser aplicada. En este trabajo, esta técnica se ha utilizado para obtener información sobre los mesoporos entre 7 y 50 nm y los macroporos, con diámetro de poro mayor de 50 nm.

Debido a que el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido es mayor de 90° (no moja), hace falta aplicar una presión para que éste entre en los poros, de modo que la penetración del mercurio en los poros de un material es función de la presión aplicada. Así, Washburn [59], desarrolló una ecuación aplicable a poros ideales cilíndricos, que relaciona el diámetro de poro d_p y la presión P necesaria para introducir el mercurio, de acuerdo a la ecuación 2.8:

$$d_p = \frac{-4 \gamma \cos \theta}{P} \quad [2.8]$$

siendo θ el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido, γ la tensión superficial del mercurio, expresando la presión en atmósferas, y el diámetro en nanómetros. Para determinar el diámetro de poro, se han utilizado los valores recomendados por la IUPAC [60] de ángulo de contacto $\theta = 141^\circ$ y tensión superficial del mercurio de 484 mNm^{-1} a 25°C .

Metodología

- Los análisis de la porosimetría de mercurio se realizaron en un porosímetro Fisons Instruments Pascal, que consta de dos módulos, el *140* y el *240*, utilizando alrededor de 0.2 g de muestra, previamente secada a 110°C durante 16 horas con el fin de eliminar el agua ocluida en los poros. El *Pascal 140* se utilizó para la preparación de la muestra y para la medida de la porosidad en la región ultra-macroporosa (15.000-120.000 nm de diámetro), trabajando a baja presión, en el rango entre 0,1 kPa y 400 kPa. El *Pascal 240* es un instrumento para la determinación de volumen total y tamaño de poro con diámetro entre 7 y 15.000 nm, mediante la intrusión de mercurio en el intervalo de presión entre 0,1 MPa y 200 MPa. El Pascal 140 y el Pascal 240 están acoplados a un ordenador, para el manejo de datos y control remoto de los equipos.

2.2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de la muestra objeto de estudio. En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Una de las grandes ventajas del SEM es que muchas especies pueden ser examinadas sin apenas preparación. La muestra se soporta sobre un portamuestras metálico normalmente con pegamento o pintura conductora, y se seca. Si el material a medir fuera un aislante, se procede a recubrirlo con un agente conductor, en este caso el recubrimiento se suele llevar a cabo con carbón o metales, dentro de ellos el más empleado es el oro.

Metodología

- El equipo utilizado para la adquisición de micrografías de SEM de los catalizadores usados fue un microscopio electrónico de barrido de la marca Hitachi S-3400 (nº de serie 340625-01) perteneciente a la Plataforma Solar de Almería. Las muestras no necesitaron de recubrimiento previo.

2.2.5. ANÁLISIS DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

2.2.5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NH₃

Como señala Jacobs [15], la descripción de la acidez superficial de un sólido requiere de la determinación de su naturaleza, fuerza ácida y número de centros activos. El estudio de la acidez superficial juega un papel importante en catálisis. Benisi y Winqvist [16] remarcan esta importancia y consideran el estudio de la acidez superficial por medio de la adsorción de moléculas básicas, entre ellas, el amoníaco es empleado como molécula sonda para la caracterización ácida de la superficie de los sólidos.

La acidez superficial de los catalizadores sintetizados en este trabajo se ha realizado mediante el análisis de isotermas de adsorción/desorción de NH_3 . Se utiliza como molécula patrón el amoníaco por ser una base débil que se adsorbe fácilmente sobre los distintos centros ácidos de la superficie catalítica. Este método proporciona información acerca de la acidez global de la muestra sin entrar en una división y clasificación más exhaustiva de centros Lewis o Brønsted. El fundamento de la técnica es el mismo que el de las isotermas de N_2 descrito en el apartado 2.2.4.1, con la diferencia de que esta vez el adsorbato es la molécula de NH_3 .

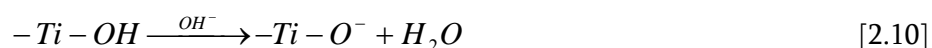
Metodología

- La acidez superficial de los óxidos de titanio se estudió, mediante la realización de isotermas de adsorción/desorción de amoníaco, medidas en un aparato ASAP-2010C. Todas las muestras se desgasificaron durante 18 h a 340 °C y a continuación se expusieron a una corriente gaseosa de amoníaco a presiones relativas entre 0.01-0.25 a 30 °C (fisisorción + quimisorción de amoníaco). A continuación se desgasifico de nuevo la muestra durante 4 h a 30 °C, y se realizó una segunda isoterma de adsorción/desorción de amoníaco (fisisorción de amoníaco). A través del análisis del volumen de gas adsorbido, por unidad de masa de sólido, se obtiene por diferencia con las dos isotermas la cantidad de amoníaco retenido por quimisorción que sirve para evaluar el número total de centros ácidos superficiales, expresados como $\text{meq H}^+/\text{g}$ de catalizador.

2.2.5.2 MEDIDA DEL pH SLURRY

Generalmente, la medida del carácter ácido o básico de la superficie de los catalizadores heterogéneos se realiza a través de la adsorción en fase gas de moléculas básicas sobre la superficie de los catalizadores. Sin embargo, en el caso de reacciones en fase líquida una buena medida indicativa del carácter ácido o básico de la superficie es la determinación del pH de la suspensión acuosa del sólido. Este pH es lo que la bibliografía anglosajona se define como "*pH slurry*". Este parámetro da una buena indicación acerca de los grupos oxigenados superficiales y de la carga electrónica superficial, puesto que puede ser asimilada como la medida del Punto de Carga Zero (PZC) [17,18].

Particularmente, cuando un dióxido de titanio se dispersa en un medio acuoso, las moléculas de agua son adsorbidas sobre la superficie de las partículas. El proceso de solvatación de la superficie precede al de transferencia de protones y por lo tanto, los grupos hidroxilo se convierten tras la hidratación en grupos Ti-OH. Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ o H⁺, según las ecuaciones descritas a continuación [19]:



Según esto, un óxido de titanio disperso en una solución acuosa que capte H⁺, tendrá una superficie de carácter básico y el *pH slurry* medido será básico. Del mismo modo, un dióxido de titanio que acepte OH⁻ del agua tendrá una superficie de carácter ácido y el *pH slurry* tenderá a acidificarse.

Metodología

- Para ello se determinó el pH de la disolución acuosa resultante de mantener 0.5 g de sólido en 10 mL de agua milliQ, con agitación constante y en un recipiente cerrado. Transcurrido un tiempo estimado se filtró el agua resultante y se midió el pH con un pH-metro modelo CRISON. Este procedimiento se repitió dejando la muestra durante distintos tiempos en agitación hasta que el valor de pH medido alcanzó un valor constante [20].

2.2.6. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR

2.2.6.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)

La espectroscopía infrarroja permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que las moléculas (o los distintos grupos funcionales en ellas) vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo. En un espectro infrarrojo se representa la intensidad de la radiación infrarroja (en unidades de absorbancia o transmitancia en experimentos de transmisión; en experimentos DRIFTS, se suelen usar unidades de absorbancia o de Kubelka-Munk, mediante una transformación matemática a partir del espectro registrado en reflectancia) en función del número de onda en cm^{-1} . La principal ventaja de la espectroscopía FTIR con respecto a métodos dispersivos, para un mismo tiempo de adquisición, es la obtención de espectros con una relación señal/ruido muy superior. El análisis de las especies adsorbidas presentes en la superficie de los catalizadores se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS). La reflectancia difusa es la herramienta más adecuada para medir espectros de sólidos en polvo que presentan absorción elevada. Se basa en recoger mediante un espejo elipsoidal la radiación dispersada en todas las direcciones por las partículas orientadas al azar y dirigir esta radiación hacia un detector. Ya que los espectros así obtenidos no presentan relación numérica directa entre la intensidad de las bandas y la concentración y por lo tanto no pueden ser comparados, se emplea la función de Kubelka-Munk para corregir estas diferencias.

Metodología

- El equipo utilizado para estas medidas, realizadas bajo aire, fue un espectrómetro infrarrojo Bruker EQUINOX 55 FT-IR equipado con un detector MCT refrigerado por nitrógeno líquido en el modo de reflectancia difusa (DRIFTS); para esto se utilizó un dispositivo de Harrick, denominado, debido a su particular configuración, “Praying Mantys”.

2.2.6.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas de análisis químico englobadas bajo el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es empleada para determinar el estado químico así como la composición superficial de los catalizadores sólidos. Las espectroscopías electrónicas (XPS, UPS, Augerr, etc...) se basan en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, presentando energías características propias que dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos [21].

En la espectroscopía XPS los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los que inciden, emitiéndose fuera del átomo desde su nivel original. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con energía típica de rayos X, monocromática y de energía conocida, de forma que registrando la distribución de energía de los electrones emitidos se puede obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitatriz puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. La inmensa mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm, por lo que la espectroscopía fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las 5 – 10 primeras capas del sólido.

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características [22].

Metodología

- El equipo utilizado fue un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K_{\alpha} = 1253.6$ eV)/Al ($K_{\alpha} = 1486.6$ eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Para calibrar la energía de ligadura (BE) se requiere la utilización de algún patrón interno: es usual emplear el pico C1s ($BE = 284.6$ eV) que aparece en todas las muestras debido a hidrocarburos adsorbidos del ambiente. En todos los casos el pico XPS se resuelve en varias componentes, cada componente se ajusta a la curva experimental, con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0, escogiendo el mejor ajuste mediante minimización de residuos χ^2 . Las relaciones cuantitativas de los elementos en superficie se obtuvieron a partir de las intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica a partir de la siguiente ecuación [23]:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / S_1}{I_2 / S_2} \quad [2.11]$$

Donde n es el número de átomos por cm^3 del elemento de interés, I es la intensidad del pico y S es el factor de sensibilidad atómica de cada elemento [23].

2.3. REACTORES DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Dos sistemas de reacción fueron empleados en los ensayos de actividad fotocatalítica; un reactor fotocatalítico de laboratorio de 1L de capacidad equipado con una lámpara de mercurio de alta presión y un fotorreactor solar Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) que fue proporcionado por el Área de Aplicaciones Medioambientales de la Plataforma Solar de Almería (PSA) perteneciente al CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas).

2.3.1. REACTOR DE LABORATORIO *HELIOSQUARTZ*

Los experimentos de actividad en el laboratorio fueron llevados a cabo en un fotorreactor semicontinuo de Pyrex con forma cilíndrica tipo slurry. Se trata de un reactor de flujo multifase en donde el oxidante en fase gas se burbujea de manera continua a través de una solución acuosa que contiene partículas de catalizador sólido.

En el centro del fotorreactor se acomoda una lámpara de inmersión de mercurio de alta presión (500 W, Helios Italquartz) que se refrigera por medio de un reflujo de agua fría que pasa a través de una chaqueta de Pyrex. Con este proceso se elimina parte de la radiación infrarroja que emite la lámpara y de este modo nos aseguramos de que la temperatura no aumente a lo largo de la reacción. La lámpara de alta-presión de vapor de mercurio emite entre longitudes de onda comprendidas entre 260 y 420 nm. Presenta una banda de emisión centrada en 366 nm y otra a 318 intensas y una serie de bandas más débiles a 270, 303 y 310 nm, así como dos bandas débiles a partir de los 400 nm [24]. La parte externa del reactor se revistió de papel de aluminio con la intención de incrementar la eficiencia de la iluminación y evitar el contacto de la luz ultravioleta con los ojos.

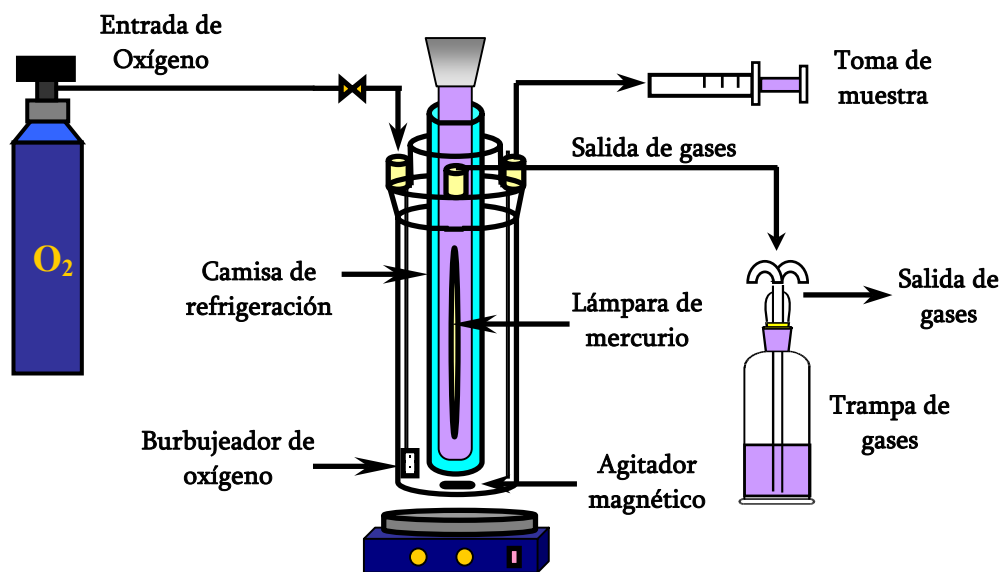


Fig 2.3. Fotorreactor HELIOSQUARTZ tipo slurry [24]

Como puede observarse en el esquema de la Figura 2.3, el reactor también está provisto de tres puertos de entrada en la parte superior, uno para la toma de muestra, otro para la entrada de gases (O_2) y el tercero para la salida de los mismos. Un agitador magnético nos garantiza la correcta uniformidad de la mezcla. Para todas las reacciones se utilizó un litro de volumen total y la temperatura permaneció constante a 25 °C.

2.3.1.1. FILTRO ULTRAVIOLETA

Para garantizar la existencia de radiaciones sólo en la parte visible del espectro de la lámpara de mercurio utilizada, se llevo a cabo un estudio en el reactor HELIOSQUARTZ colocando un filtro de poliéster dentro de la propia camisa de refrigeración de la lámpara de mercurio. De manera que el filtro no estuviese directamente en contacto ni con la reacción ni con la lámpara. El objeto de este estudio fue llevar a cabo el proceso fotocatalítico en la región visible de la lámpara, y poder comprobar de este modo si los catalizadores dopados con hierro, y diseñados para uso solar, eran eficaces a esta radiación. Para este estudio se utilizó un filtro de poliéster adquirido de la casa Edmund Optics (Figura 2.4) cuyas especificaciones comerciales aseguran filtrar la mayor parte de la radiación ultravioleta que se encuentre por debajo de 390 nm [25] .

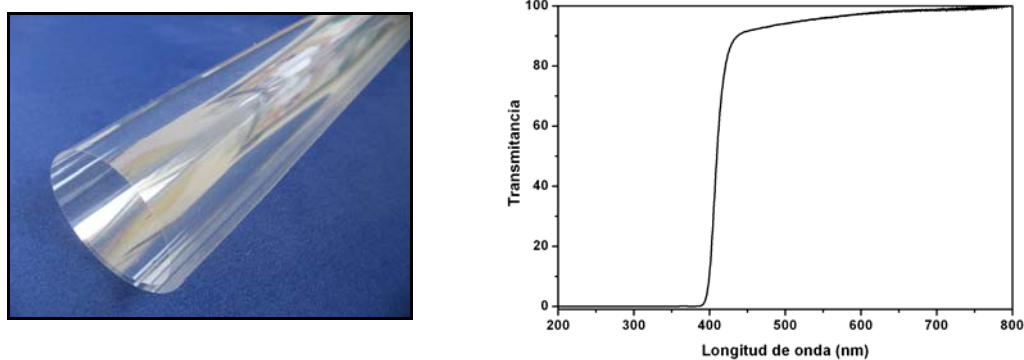


Fig.2.4. - Foto y espectro UV-Vis de transmitancia del filtro Edmund Optic.

En la Figura 2.4 puede verse una foto del filtro a la derecha y el espectro UV-Vis representado en % de transmitancia a la izquierda. Efectivamente, se puede observar en la

figura que por debajo de 390 nm se consigue atenuar la mayor parte de la radiación incidente.

2.3.1.2. MEDIDAS DE RADIACIÓN DE LA LÁMPARA DE MERCURIO

Para comprobar la variación en el flujo de fotones de la lámpara se realizaron dos medidas con un radiómetro de bolsillo de la marca COLE PARMER, modelo VLX3W, que mide a la longitud de onda fija de 365 nm. La primera medida se realizó con la lámpara de mercurio y la camisa de pyrex con reflujo de agua, asemejando la radiación que llegaría hasta el interior de la disolución acuosa dentro del reactor. La segunda medida se realizó del mismo modo pero esta vez con el filtro ultravioleta dentro de la camisa de refrigeración.

Para la lámpara sin filtro se obtuvo un flujo de fotones de 13.40 mW/cm² o lo que es lo mismo 134 W/m². En el caso de la medida realizada con el filtro ultravioleta se obtuvo un flujo de fotones de 1.009 mW/cm² correspondiente a aproximadamente 10 W/m². La disminución en el flujo de fotones a 365 nm cuando se trabaja con el filtro UV es de un 90% aproximadamente, lo que está en concordancia con las especificaciones comerciales del filtro [25].

2.3.2. REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC) DE LA PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA (PSA)

El fotorreactor solar utilizado se compone de tres módulos CPC (Cilindro Parabólicos Compuestos), Figura 2.5, constituidos cada uno de ellos por varios colectores de 1 m² de superficie (superficie total de irradiación de 3.08 m²) y está diseñado para trabajar en modo batch. Cada uno de los colectores se compone de ocho tubos de Pyrex conectados entre sí en serie y montados sobre una plataforma fija que se encuentra inclinada 37° (latitud local) [26].

El circuito hidráulico dispone de una bomba impulsora de recirculación y un tanque de aireación y mezclado, que recoge el agua que viene procedente de los colectores cilindro parabólicos. El volumen total del reactor (V_T) es de 35 litros de capacidad, y el agua fluye a 20 L/min atravesando todos los módulos hasta finalmente alcanzar el tanque donde es de

nuevo impulsada a través de la bomba al interior de los colectores. El volumen de reactor se considera en dos partes: un volumen de 22 L, que es el volumen total irradiado que pasa a través de los tubos de borosilicato (V_i) y el volumen muerto del reactor correspondiente al resto de volumen que estará repartido entre las conexiones y el tanque.

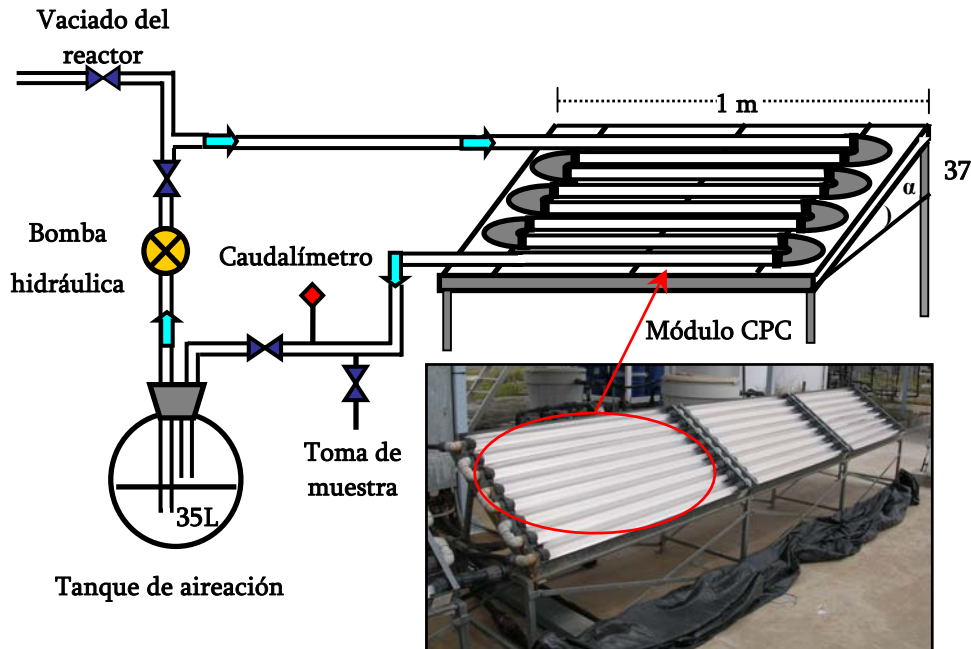


Fig 2.5. - Foto y diagrama de flujo del fotorreactor CPC de la Plataforma Solar de Almería.

Lo más interesante de estos Colectores Cilindro Parabólicos-Compuestos es que consiguen concentrar prácticamente toda la radiación incidente, ya sea la que llega de manera directa o la que llega de forma reflejada, gracias a un sistema de espejos ópticos. Los CPC son colectores estáticos con una superficie reflexiva formada por dos espejos cóncavos unidos entre sí donde se colocan los tubos de borosilicato y se focaliza la luz, consiguiéndose una mayor eficiencia luminosa a bajas concentraciones de luz mediante un área de apertura mayor (Figura 2.6). El factor de concentración, se define como el radio de apertura del colector multiplicado por el perímetro del tubo de absorción y normalmente se encuentra entre 1.0 y 1.5 dependiendo del tipo de aplicación. Para los ensayos fotocatalíticos con este tipo de reactores, el factor de concentración es de 1.0. La luz reflejada se distribuye en la parte trasera del fotorreactor tubular (tubo de Pyrex), mostrada en el Figura 2.6, y se refleja en el tubo de absorción, por donde los contaminantes y el catalizador circulan a su través absorbiendo toda la radiación que les llega.

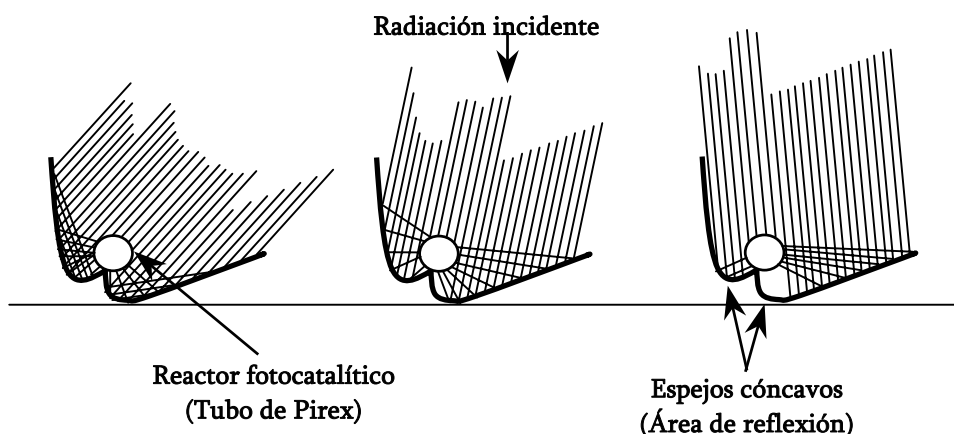


Fig. 2.6. - Principio geométrico de un Colector Cilíndrico Parabólico (CPC) [27]

Para que haya una óptima transmisión de la radiación debe haber un buen flujo de distribución del agua dentro de los tubos, además de una elección adecuada de los materiales usados en el fotorreactor. Se necesita que estos materiales sean inertes a compuestos químicos y resistentes a altos y bajos valores de pH. Una descripción más detallada de las propiedades de los materiales usados y de la ingeniería del fotorreactor CPC se puede encontrar en el trabajo de J. Blanco y col. [28].

2.3.2.1 NORMALIZACIÓN DE LA LUZ SOLAR

La radiación ultravioleta solar de cada día se midió con un radiómetro de banda ancha (Kipp & Zonen, modelo CUV3) montado a la misma latitud (37°N) que los fotorreactores CPC de la Plataforma [29]. Este radiómetro proporciona los datos del ancho global de la banda ultravioleta (285-400 nm) del espectro solar con un máximo a 360 nm.

Las medidas de la radiación del flujo incidente simultáneas a las medidas de actividad fotocatalítica son necesarias, al objeto de comparar las distintas velocidades de desaparición de los compuestos contaminantes entre medidas realizadas en diferentes días. En este sentido, se representa la concentración como función de la exposición solar (energía acumulada por litro o normalización del tiempo de irradiación a 30 W/m²). A este respecto,

la Ecuación 2.12, permite comparar experimentos llevados a cabo en días diferentes y por lo tanto con radiaciones de flujo solar distintas:

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A}{V_{TOT}} \quad , \quad \Delta t = t_n - t_{n-1} \quad [2.12]$$

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra, $\overline{UV}_{G,n}$ el promedio del flujo de radiación ultravioleta incidente UV_G durante Δt_n , A representa el área del colector, V_{TOT} es el volumen total del reactor y Q_n es la energía acumulada (KJ/L) incidente en el reactor por unidad de volumen de la muestra tomada a t_n . Aunque, la energía acumulada está expresada en KJ/L, ésta corresponde a la energía alcanzada en la superficie del colector. Por lo tanto, cuando el término Q es usado, la velocidad de reacción (r_Q) se expresa en miligramo de contaminante degradado por kilojulio de energía acumulada (UV) en la superficie del colector (mg·KJ/m²). El método aquí propuesto para la correcta evaluación de la eficiencia fotocatalítica del reactor, basado en la medida de la radiación ultravioleta solar, está fundamentado en un estudio anterior que es válido si se cumplen dos condiciones [30]:

- Que el caudal de recirculación sea lo suficientemente corto para que cualquier muestra tomada en cualquier punto del sistema sea representativa.
- Que la velocidad del proceso sea directamente proporcional a la intensidad de radiación.

Del mismo modo, si lo que preferimos es exponer los resultados en términos de tiempo de iluminación, en vez de en términos de Q_n (energía acumulada), se debe asumir que la media de luz solar ultravioleta en un día perfectamente soleado alrededor del medio día es de 30 W/m². Bajo estas condiciones, 1KJ/L de energía acumulada en el fotorreactor, es equivalente a 4 minutos de tiempo de iluminación durante los experimentos. Cuando se usa esta simplificación, el tiempo de iluminación calculado por este procedimiento se calcula por medio de la Ecuación 2.13, mediante la siguiente expresión:

$$t_{30w,n} = t_{30w,n-1} + \Delta t_n \frac{\overline{UV}_{G,n}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_{TOT}} \quad , \quad [2.13]$$

Donde $t_{30w,n}$ es la normalización del tiempo de irradiación a 30 W/m², $t_{30w,n-1}$ es el tiempo real de irradiación, $\overline{UV}_{G,n}$ es el promedio del flujo de radiación incidente durante Δt_n , V_i es el volumen irradiado y V_{TOR} el volumen total del reactor. Para la representación de los resultados de actividad se ha elegido la representación de los datos en función de t_{30w} , ya que resulta un método más intuitivo para la comparación de resultados.

2.4. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS ACUOSAS

2.4.1. DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

La concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución fue analizada inyectando directamente la muestra en un Analizador de Carbono Orgánico Total que mide la concentración de Carbono Total (TC), de carbono Inorgánico (IC), y de Carbono Orgánico Total por diferencia con los dos anteriores.

La concentración del Carbono Total se determina oxidando la muestra a analizar con aire a 680°C en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de esferas de Pd/Alúmina. Tras la combustión, los componentes de TC en la muestra se convierten a dióxido de carbono que finalmente el gas portador (aire puro con bajo contenido en CO₂ a 150ml/min) arrastra hasta la celda de un analizador IR no dispersivo donde se mide el dióxido de carbono. Por otro lado, para la determinación de la concentración de Carbono Inorgánico, se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico (25 % en peso), todos los posibles carbonatos o bicarbonatos disueltos en disolución se desprenden en forma de CO₂(g), cuya concentración es de nuevo cuantificada en el detector de IR no dispersivo. De este modo por diferencia, se obtiene la concentración final de TOC, TOC = TC-IC.

Metodología

La cantidad de Carbono Orgánico Total fue determinada inyectando directamente las muestras previamente filtradas con filtros de jeringa de nylon de 0.45 µm para evitar que ninguna partícula sólida llegue a los reactores de TC de IC.

- La medida del Carbono Orgánico Total de las muestras recogidas durante los ensayos de actividad realizados con el reactor HELIOSQUARTZ se llevó a cabo mediante un equipo de análisis Shimadzu TOC-V_{CSH}.
- La variación del Carbono Orgánico Total de las muestras recogidas en las medidas de actividad realizadas el reactor CPC de la PSA fueron llevadas a cabo en un aparato analizador de la marca Shimadzu TOC-5050A y equipado con un automuestreador Shimadzu ASI-5000A. El límite de detección de este analizador de TOC es de 0.1 mg/L y el límite de cuantificación de 0.5 mg/L [31].

2.4.2. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, BROMURO DE ETIDIO Y COMPUESTOS AROMÁTICOS

Para seguir la degradación de las moléculas modelo de contaminante elegidas (fenol y bromuro de Etidio), así como algunos de los intermedios aromáticos formados en la degradación de fenol, se utilizó la cromatografía de líquidos de alta resolución con detector UV (HPLC-UV). Además, la espectroscopía de ultravioleta visible, se utilizó tanto para seguir la evolución de las transiciones electrónicas de la molécula de Bromuro de Etidio durante el transcurso de las reacciones, como para determinar la medida de la concentración de fenol y bromuro de Etidio (a 270 nm y a 480 nm respectivamente) durante los ensayos de adsorción realizados con los catalizadores en un agitador orbital de la marca Julabo SW22.

2.4.2.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

De manera general, el proceso cromatográfico se considera un conjunto de fuerzas que compiten de manera selectiva por un compuesto, soluto o analito para, por una parte, fijarlo al relleno de la columna o fase estacionaria, o llevarlo disuelto en los líquidos que fluyen a través de la columna o fase móvil. Cuando la fase estacionaria es líquida, es necesario ligarla sobre partículas inertes, generalmente sílice para que permanezca fija en la columna. Hoy en día la fase móvil líquida se fija mediante enlace químico a las partículas de relleno, lo que permite resistir las altas presiones aplicadas en HPLC. También se denomina cromatografía en fase reversa por reunir condiciones opuestas a las de fase normal: fase móvil polar y fase

estacionaria apolar (líquidos apolares como octadecilsilano C18, enlazados covalentemente a partículas inertes de sílice). Es la cromatografía más utilizada, puesto que las fases móviles polares permiten cromatografiar una gran cantidad de compuestos de interés biológico, farmacológico o químico. Más del 90% de las aplicaciones para análisis de compuestos de bajo peso molecular se hacen en fase reversa [32].

Metodología

- El cromatógrafo utilizado en esta memoria, perteneciente a la Plataforma Solar de Almería, es un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC-UV) equipado con un sistema de detección UV-Vis diodo-array de la serie 1100 de Agilent. La columna empleada fue una C18 de fase reversa (LUNA 5 micron) de 150 mm de longitud y 3 mm de diámetro. El eluyente de la fase móvil para la determinación de fenol y sus derivados fue agua/metanol. El agua MiliQ utilizada se ajustó a pH = 3 con 0.1% de ácido acético. La fase móvil empleada para el seguimiento del pico de BrEt fue acetato amónico 50 mM acidificado con ácido fórmico a pH = 4.5/aceto nitrilo. Para la cuantificación de los picos se usó la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, que se obtuvo mediante la calibración con disoluciones estándar del analito.

En la Tabla 2.4 aparecen las longitudes de onda a las que se midió el fenol y los intermedios aromáticos que fueron identificados y cuantificados.

Tabla 2.4 Longitudes de onda y tiempos de retención de los intermedios de reacción medidos por Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

Molécula	λ max (nm) ^a	(tr) ^b	Fase móvil	Proporción
Fenol	210	13.2	H ₂ O/MeOH	65/35
Hidroquinona	289	5.2	H ₂ O/MeOH	65/35
p-benzoquinona	246	7.7	H ₂ O/MeOH	65/35
Catecol	270	8.5	H ₂ O/MeOH	65/35
Bromuro de Etidio	480	6.7	CH ₃ COONH ₄ /ACN	65/35

^a longitud de onda en el máximo del pico del espectro Uv-vis, ^b tiempo de retención de la columna.

2.4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE LÍQUIDOS

Este tipo de espectroscopía sirve principalmente para el análisis de compuestos principalmente aromáticos y complejos coloreados. La intensidad de absorción de una sustancia es directamente proporcional a la concentración de esa sustancia y sigue la Ley de Lambert-Beer. Una aplicación muy común en espectroscopía analítica es la utilización de métodos que se basan en la medida de compuestos no coloreados mediante la transformación de éstos en otros con color, susceptibles de ser medidos colorimétricamente, mediante reacción con compuestos adecuados.

Metodología

- Para el análisis de muestras de actividad recogidas del reactor HELIOSQUARTZ, se utilizó un espectrofotómetro *UV-VIS* marca *Shimadzu*, modelo *UV2100* de doble haz, con software de adquisición de datos y calibrado *UVPC* y se utilizó una cubeta de cuarzo de paso óptico de un 1cm.
- Para el análisis de la lixiviación de hierro eventualmente sufrida por los catalizadores durante las medidas de actividad llevadas a cabo con el reactor CPC perteneciente a la PSA, se utilizó un espectrofotómetro *UV-Vis* marca *Unicam-II* y se utilizó una cubeta de cuarzo con paso óptico fijado en 5 cm. El aumento de la distancia del paso óptico multiplica la sensibilidad de la técnica, siendo posible medidas de hierro de hasta 0.05 mg/L.

2.4.3. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ORGÁNICOS, CATIONES Y ANIONES

Los ácidos orgánicos de cadena corta, los cationes (NH_4^+) y los aniones (Br^-) se analizaron y cuantificaron mediante la técnica de la cromatografía iónica (IC). La cromatografía iónica es otro tipo de cromatografía de líquidos con un principio de separación distinto. En este caso, la fase móvil compite con la fase estacionaria por los solutos mediante fuerzas iónicas. La única limitación es que el soluto debe ser iónico, un anión o un catión. De esta manera, si el relleno particular es iónico y de carga opuesta al soluto, podrá ser retenido. Los compuestos ionizados se separan como especies ionizadas en solución por intercambio selectivo en los

puntos activos del relleno, que suele ser una resina con grupos cargados anclados a ella. Existen intercambiadores aniónicos que atraen aniones y e intercambiadores catiónicos que atraen cationes. Existen intercambiadores fuertes, que están ionizados a cualquier pH, como el sulfato o la amina cuaternaria, y débiles como los grupos carboxílicos. Por ello, existen dos tipos de sistemas IC: los que se encargan de la separación de cationes y los que se encargan de la separación de aniones. La retención se basa en la afinidad de los diferentes iones por los puntos de intercambio. Para ello, se precisan fases móviles tamponadas que proporcionan contraiones que compitan con los analitos por los sitios activos de la fase estacionaria. El sistema de detección más común es un detector de conductividad eléctrica, el cual registra el aumento de conductividad de la fase móvil cuando el analito atraviesa el detector [32].

Metodología

- En el IC aniónico se detectaron los ácidos carboxílicos: ácido acético ($t_R = 9.86$), ácido fórmico ($t_R = 12.22$), ácido maléico ($t_R = 25.68$), ácido oxálico ($t_R = 26.82$) y otros aniones como: bromuro ($t_R = 6.08$). Estas medidas se realizaron con un Cromatógrafo Iónico Dionex DX-600 en una columna Dionex Ionpac AS11-HC 4 x 250 mm. El flujo fue de 1.5 mL/min y la fase móvil fue una disolución de H₂O/NaOH 100 mM y se realizó mediante un programa de gradiente.

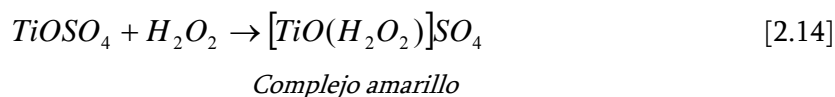
En el IC catiónico se detectaron cationes como: amonio ($t_R = 4.87$) y aminas. Estas medidas se realizaron con un Cromatógrafo Iónico Dionex DX-120 en una columna Dionex Ionpac AS11-HC4 x 250 mm. La fase móvil fue H₂SO₄ 20 mM.

2.4.4. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Los métodos estándar para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno son diversos e incluyen entre otros, valoraciones (KMnO₄, KI), métodos colorimétricos (TiCl₄, Ti(SO₄) o el empleo de enzimas (catalasa, peroxidasa). En este trabajo se han empleado dos métodos, el colorométrico en las medidas realizadas en el ICP-CSIC y el iodimétrico llevado a cabo en la PSA, que se describirán a continuación.

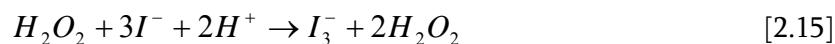
2.4.4.2. MÉTODO COLORIMÉTRICO

La determinación de agua oxigenada, durante las reacciones de degradación de fenol llevadas a cabo en el laboratorio, se han realizado empleando el método colorimétrico del oxisulfato de titanio. El oxisulfato de titanio utilizado fue una disolución estándar comercial preparada por Riedel-de Haën según la normativa DEV (H 15) para ensayos de determinación de peróxidos [33]. El oxisulfato de titanio reacciona estequiométricamente con el H_2O_2 presente en la muestra formando un complejo oxisulfato de titanio-peróxido de hidrógeno de color amarillo cuya longitud de onda máxima se encuentra a $\lambda = 410$ nm y que posteriormente será medido fácilmente por espectroscopía UV-Vis de líquidos (Ecuación 2.14). El procedimiento para determinar la variación de la concentración de agua oxigenada en disolución a lo largo del tiempo de reacción fue el siguiente: *4.5 mL H_2O destilada + 0.5 mL muestra + 0.5 mL disolución $Ti(SO_4)_2$*



2.4.5. VALORACIÓN IODOMÉTRICA

El principio de reacción consiste en añadir un exceso de yoduro (KI, 0.2M) a una muestra acuosa previamente acidificada. El agente oxidante reacciona cuantitativamente con el yoduro para formar una cantidad estequiométrica equivalente de anión triioduro ecuación (2.15).



La cantidad de anión triioduro formado se determina mediante valoración con tiosulfato ($Na_2S_2O_3$, 0.05M), el cual reacciona estequiométricamente para formar tetrationato ecuación (2.16).

Como indicador se usa almidón, que forma un complejo azul oscuro con el triioduro. De esta manera, la desaparición del I_3^- puede ser observada ya que la disolución pasa de un color azul oscuro a transparente a medida que se le añade el agente valorante tiosulfato [34].

Por último, la concentración de H_2O_2 se puede calcular mediante la ecuación (2.17):

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{Sample}} \times 1700 \text{ mg / L} \quad [2.17]$$

2.4.5. ANÁLISIS DE HIERRO LIXIVIADO

El método consiste en tomar una alícuota de la muestra y añadirle la cantidad correspondiente de solución tampón de $CH_3CO_2H/KC_2H_3O_2$ (ácido acético glacial, ACS 99.7+%, Merck) / (acetato sódico, 99.0%, Sigma Ultra) y 1,10-fenantrolina (Cloruro de 1,10-Fenantrolina monohidratada, Merk), para crear un complejo coloreado representado en la Figura 2.7. El hierro en disolución en estado de oxidación (II), forma un complejo cuando se le añade una cantidad determinada de 1,10-fenantrolina, y la disolución torna a un color rosado que permite un análisis de concentración que puede ser determinado fácilmente mediante esta técnica.

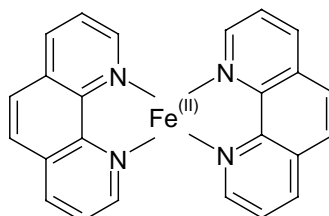


Fig 2.7. Estructura del complejo hierro (II)-fenantrolina

La absorbancia de la muestra se midió a 510 nm, longitud de onda máxima del complejo hierro-fenantrolina, y se comparó con un blanco. Para las medidas de hierro total se añade una espátula de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, 99.0%, Sigma Ultra) a la alícuota donde ya se ha formado el complejo rosado previamente medido. El ácido ascórbico actúa reduciendo el Fe^{3+} , que haya quedado en disolución, a Fe^{2+} . Esta nueva concentración de Fe^{2+} se unirá a la ortofenantrolina y formará más cantidad de complejo rosa que volverá a medirse por

espectroscopía UV-Vis. Estas dos medidas nos proporcionan la concentración de Fe^{2+} y hierro total ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) y por diferencia de ambas, la concentración de Fe^{3+} .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Especificaciones comerciales del TiO₂-P25 de Degussa. Pueden encontrarse en www.degussa.com/degussa/en/
- [2] H. Li, G. Li, Y. Wan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226 (2005) 93
- [3] C - C. Wang, J. Y. Ying. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3113-3120
- [4] M. J. Schwuger, K. Stickdorn, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 649
- [5] J. H. Schulman, J. A. Friend, *J. Colloid Interface Sci.*, 4 (1949) 497.
- [6] J. Klier, C. J. Tucker, T. H. Kalantar, D. P. Green, *Adv. Mater.*, 12, 23 (2000) 1751
- [7] S. Ersson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, 265 (2004) 207-219.
- [8] M. Faraldos en: *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), Biblioteca de Ciencias, CSIC, Madrid (2003), Cap. 9
- [9] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4063.
- [10] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.*, 39 (1981) 625.
- [11] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrvinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle, *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 184302.
- [12] A. Springsteen en *Applied Spectroscopy*, J. Workman, A. Springsteen (eds.) Academic Press, San Diego (1998), cap.6.
- [13] A. Martínez-Arias, *Caracterización de catalizadores basados en óxido de cerio (CeO₂, Rh/CeO₂) por adsorción de moléculas sonda*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1994).
- [14] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309
- [15] P. A. Jacobs. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Cap.8, F. Delannay, Marcel Dekker Inc. Ed., N.Y. (1984)
- [16] H. A. Benesi, B. H. C. Winquist *Adv. Catal.*, 27 (1978) 97-182.
- [17] J. Park, J. R. Regalbuto, *J. Colloid Interface Sci.*, 175 (1995) 239
- [18] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Martín, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 11 (1995) 4386.
- [19] P. Fernández Ibáñez, F. Javier de las Nieves López, S. Malato Rodríguez *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico Solar de aguas*, CIEMAT (2004).
- [20] S. Wang, G.Q. Lu, *Carbon* 36 (1998) 283.

- [21] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1978
- [22] J. Miguel Campos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), Biblioteca de Ciencias, CSIC, Madrid (2003), Cap. 12
- [23] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale; *Surf. Interface Anal.*, 3 (1981) 211-225
- [24] Especificaciones del reactor comercial Helios Italzquartz (2007/10/30). Pueden encontrarse en www.heliositalquartz.com
- [25] Especificaciones del filtro UV de la casa Edmund Optics (2007/10/30). Pueden encontrarse en www.edmundoptics.co.uk
- [26] S. Malato, *Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in water*. Colección documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT (1999).
- [27] J. Blanco; *Desarrollo de Colectores Solares si concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Tesis Doctoral, Universidad de Almería (2002).
- [28] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J. C. de Olivera, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunote, S. Tratzky, N. Dischinger, K.-H. Funken, C. Sattler, M. Vicent, M. Collares-Pereira, J. F. Mendes, C. M. Rangel. *Sol. Energy*, 67, (1999) 317-330.
- [29] Radiómetro Kipp & Zonen CUV3 de banda ancha. Puede encontrarse en www.KippZonen.com
- [30] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, P. Fernández, M. I. Maldonado, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64 (2000) 1-14.
- [31] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J.-M. Herrmann, *Appl Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 319-332
- [32] F. Plou en: *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), Biblioteca de Ciencias, CSIC, Madrid (2003), Cap. 17
- [33] www.beuth.de Beuth Verlag-DIN's publisher. For standards and technical publications in Germany.
- [34] W. Gernjak; *Solar photo-Fenton Treatment of EU priority substances. Process parameters and control strategies*, Tesis Doctoral, Vienna University (2006)

Capítulo 3.

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS
CATALIZADORES**

3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se describen y analizan los resultados más relevantes obtenidos de los estudios de caracterización físico-química de los catalizadores sintetizados en esta memoria. El análisis de las propiedades físico-químicas más relevantes, está enfocado a obtener la información necesaria sobre las características de los distintos catalizadores para poder llegar así a interpretar su comportamiento en la reacción objeto de estudio. De este modo, se han estudiado aspectos relacionados con las variables de síntesis y con la influencia de agente dopante (Fe) sobre diferentes configuraciones de dióxido de titanio para ver cómo afectan a las propiedades finales del catalizador. Para ello, sus propiedades se han modificado mediante el uso de diversas variables como son el contenido de hierro experimental y la temperatura de calcinación. Puesto que estas dos variables van a ser las que en un principio marquen las diferencias entre los distintos catalizadores, la nomenclatura seguida ha sido la siguiente:

- El número inicial representará la temperatura (en °C) a la que ha sido calcinado el catalizador.
- El número que sigue a la letra T (que representa al TiO_2) corresponderá a la concentración nominal de hierro en tanto por ciento atómico (respecto a Ti) que se pretende introducir en el catalizador. (Por ejemplo; 400-T1, se refiere a un contenido de hierro atómico del 1% y estará calcinado a 400 °C).
- Si, además, alguno de los catalizadores nombrados llevara la letra A al final de su nomenclatura, esto indicaría que ese catalizador ha sido sintetizado en medio ácido. (Por ejemplo, 400-T0A: indicaría que la fase acuosa en la síntesis habría sido acidificada hasta alcanzar pH 1.8, empleando HNO_3).

En la Tabla 3.1 se ha resumido la nomenclatura empleada para todos los catalizadores que serán caracterizados en esta memoria como función de las variables indicadas.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada en los catalizadores con respecto al contenido de hierro atómico y a la temperatura de calcinación.

		Temperatura (°C)					
Fe a t ó m i c o (%)	Series	400	450	500	550	600	650
	T0	400-T0	450-T0	500-T0	550-T0	600-T0	650-T0
	T0.2	400-T0.2	450-T0.2	-	-	-	-
	T0.5	400-T0.5	450-T0.5	-	-	-	-
	T1	400-T1	450-T1	500-T1	550-T1	600-T1	650-T1
	T2	400-T2	450-T2	500-T2	550-T2	600-T2	650-T2
	T5	400-T5	450-T5	500-T5	550-T5	600-T5	650-T5
	T10	400-T10	450-T10	500-T10	550-T10	600-T10	650-T10
	<i>Ácidas (T0A)</i>	400-T0A	450-T0A	500-T0A	550-T0A	600-T0A	650-T0A

3.1. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE HIERRO (ICP-OES)

El contenido de hierro real o experimental que se ha introducido en los catalizadores durante la síntesis es una variable esencial para analizar e interpretar los resultados de actividad fotocatalítica. Este análisis se ha llevado a cabo a través de la espectroscopía de emisión atómica u óptica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES), explicada con mayor detalle en el apartado 2.2.1 de esta memoria. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 3.2, donde se presenta el tanto por ciento en peso el hierro teórico o nominal junto al hierro medido experimentalmente a partir de los cuales se ha determinado el rendimiento final del hierro que se ha introducido en cada catalizador, durante la síntesis independientemente de la temperatura a la que hayan sido calcinados.

En líneas generales se observa que prácticamente todos los catalizadores sintetizados alcanzan un rendimiento próximo al 100% en la introducción de hierro. Sin embargo, en el caso de la serie T10, catalizadores con un 10% de Fe atómico, el rendimiento final no supera el 80% de Fe introducido. Esto puede estar relacionado con el método de preparación utilizado ya que, a diferencia de métodos basados en la precipitación de los metales

empleando bases [1,2], en los que se suelen obtener altos rendimientos incluso al extrapolar a configuración de microemulsiones [3], en este caso, la precipitación es inducida por el propio precursor de dióxido de titanio, el isopropóxido de titanio (ver apartado 2.1.2). Existe entonces la posibilidad de que el isopropóxido de titanio durante su rápida hidrólisis no sea capaz de capturar todos los cationes de hierro dispersos en las micromicelas acuosas cuando la concentración de catión comienza a ser demasiado elevada, lo que provocaría que el hierro sobrante quedara en disolución o fuera arrastrado en la etapa posterior de lavado con metanol.

Tabla 3.2. Porcentaje teórico y experimental de Fe y cálculo del rendimiento en la incorporación de Fe ($[Fe_{exp}/Fe_{teórico}] \times 100$) en las distintas series de catalizadores.

Serie de Catalizadores	Fe _{TEÓRICO} (% en peso)	Fe _{EXP.} (% en peso)	Porcentaje de Fe introducido (%)
T0.2	0.14	0.14	~100
T0.5	0.35	0.36	~100
T1	0.70	0.72	~100
T2	1.40	1.34	96
T5	3.5	3.40	97
T10	6.91	5.88	78

Error máximo en la medida (ICP-OES): 1%

Por consiguiente, cabe destacar que, los catalizadores con mayor porcentaje de hierro teórico en su composición, tienden a presentar un menor rendimiento en la incorporación de este catión. Esto sugiere la posibilidad de que exista un límite de precipitación de los cationes Fe en el hidróxido amorfo precursor del dióxido de titanio y que en este caso se empieza a apreciar a partir de la serie T2 con contenidos teóricos de Fe en peso de 1.4 mg/L aproximadamente. Algunos autores han observado resultados similares durante la precipitación de óxidos de titanios dopados con distintos metales de transición empleando el método de síntesis de las microemulsiones inversas o el método convencional sol-gel [4,5].

3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La estructura cristalina de los dióxidos de titanio puede depender de muchos factores, entre ellos por ejemplo, la cantidad de heterocatión presente en el material o la temperatura de calcinación aplicada durante el tratamiento térmico del precursor sólido amorfo. Por este motivo, se ha llevado a cabo un análisis estructural completo, a través de la difracción de rayos X, de todos los catalizadores estudiados en este trabajo.

3.2.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CATALIZADORES.

El grado de cristalinidad de los dióxidos de titanio afecta en gran medida a la fotoactividad final del material, puesto que los defectos en la red cristalina pueden actuar como centros de recombinación o de atrapamiento de los pares electrón-hueco. Existe mucha controversia en la literatura respecto al papel que juegan las distintas fases cristalinas del dióxido de titanio sobre su fotoactividad catalítica [6,7]. Mientras que en diferentes trabajos se confirma que entre las tres fases naturales cristalinas del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita), es la anatasa la que da lugar a los mejores resultados de fotoactividad [8,9], hay autores que consideran que la presencia de combinaciones anatasa/rutilo puede llegar a ser mucho más beneficiosa para el proceso fotocatalítico, al facilitar la separación de carga y reducir así la velocidad de recombinación de las especies fotogeneradas, dando lugar, por tanto, a un aumento de su fotoactividad final [10,11]. Por este motivo, y para determinar el tipo de estructura presente en cada caso, se analizaron los difractogramas de rayos X de los catalizadores.

En primer lugar, se presentan los difractogramas de dos series de dióxidos de titanio, (T0 y T0A) calcinados a diferentes temperaturas, que se tomarán de referencia a lo largo de este trabajo frente a los Fe-TiO_2 (dopados con hierro). El dióxido de titanio T0A corresponde al sistema TiO_2 preparado en medio ácido (pH 1.8). Este valor de pH corresponde al valor de pH que se alcanza en los catalizadores sintetizados con altos porcentajes de hierro en peso, como ya se ha visto en la sección 2.1.2, Tabla 2.2.

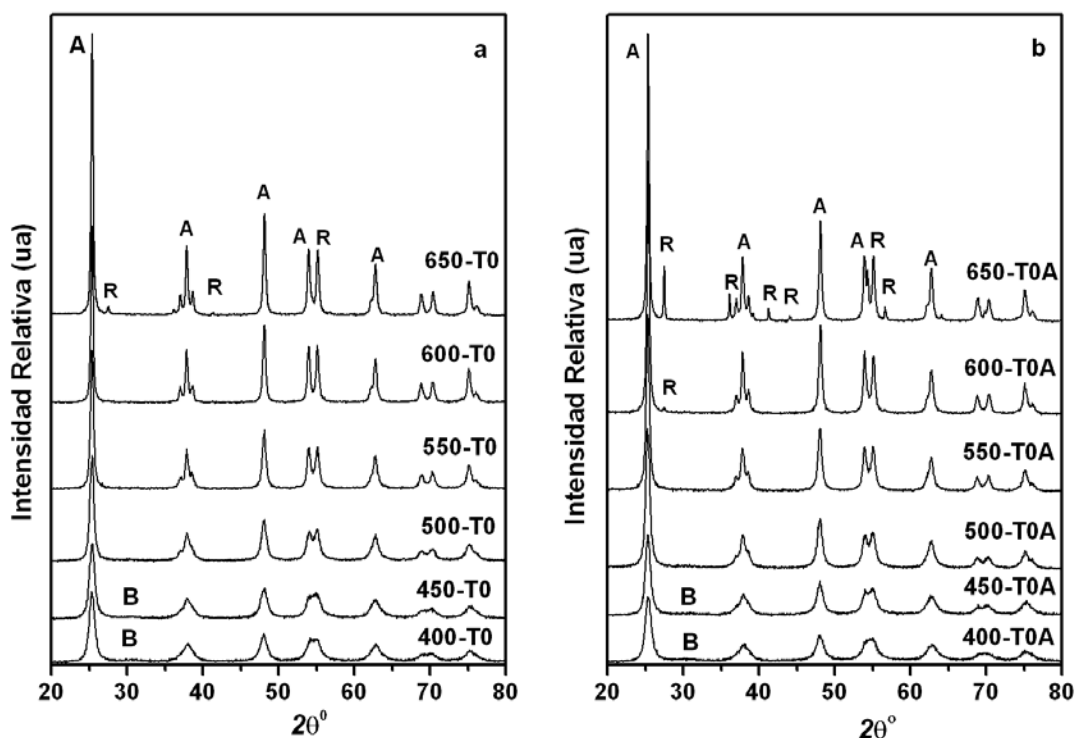


Fig 3.1 - Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de dióxido de titanio a) TiO_2 sintetizado en medio neutro (serie T0) b) TiO_2 sintetizado a pH 1.8 (serie T0A).

A: anatasa, B: brookita, R: rutilo

En la Figura 3.1.a se puede observar que los catalizadores analizados presentan fundamentalmente estructura cristalina tipo anatasa, de acuerdo a la ficha patrón (JCPDS 84-1286) del TiO_2 . Se observa además, la existencia de una banda ancha a $2\theta \approx 30.95$ atribuible a la fase cristalina brookita, de acuerdo a la posición del pico más intenso para esta fase (ficha patrón JCPDS 21-1272) y a experimentos Raman que se muestran más adelante, en los catalizadores calcinados a bajas temperaturas (400 y 450 °C). Por otro lado, a medida que aumenta la temperatura de calcinación de 600 a 650 °C comienza a producirse la formación de rutilo (probablemente debido a transformación de fase anatasa \rightarrow rutilo), puesta de manifiesto con la aparición del pico más intenso de esta fase a $2\theta \approx 27.4$, de acuerdo con la correspondiente ficha patrón (JCPDS 78-1509).

Dicha transformación de fases con la temperatura está más favorecida en el dióxido de titanio acidificado (Figura 3.2.b), donde se aprecia la aparición de una pequeña porción del pico más intenso del rutilo a los 600 °C. El hecho de que se favorezca la transformación de fases a menores temperaturas en el dióxido de titanio ácido podría estar relacionado con la

presencia de iones, como H^+ y NO_3^- , en la fase acuosa de síntesis de este catalizador [12]. La presencia de aditivos en el medio de cristalización puede llegar a determinar la composición del material final en lo que a las fases cristalinas se refiere. En este sentido, diversos estudios, muestran que el comportamiento de la transformación de fases depende fuertemente de la estabilidad coloidal del sol [12]. A este respecto, algunos autores, que han sintetizado titanias incluyendo tratamiento con HNO_3 , han especulado acerca del papel que juegan los iones H^+ añadidos, y han propuesto que éstos son probablemente los responsables de una reorganización de agregados amorfos que conducen a la formación de fases cristalinas de diferente naturaleza dependiendo de las cantidades de ácido utilizado [13]. Por lo tanto, puede decirse a partir de los resultados de DRX, que al acidificar el dióxido de titanio con ácido nítrico se induce la transformación de anatasa a rutilo a menores temperaturas de calcinación que cuando se sintetiza el TiO_2 en medio neutro [14,15].

Por otra parte, en la Figura 3.2 se muestran los difractogramas de Rayos X de los catalizadores dopados, Fe- TiO_2 , con el objeto de analizar el efecto que el tratamiento térmico produce en catalizadores con distintas cantidades de Fe. Un primer aspecto a considerar es que en ningún caso se observan indicios de la presencia de fases asociadas a la formación de fases cristalinas que contengan hierro, bien en la forma de óxidos mixtos de Fe-Ti con alto contenido de hierro (descritos en la literatura [16]) o en forma de óxidos u oxihidróxidos de hierro, ni siquiera en los sistemas con mayores contenidos. Este hecho sugiere que, o bien el catión dopante está altamente disperso en el sólido, o bien, si se ha llegado a producir cierta segregación del hierro, éste formaría fases amorfas o con tamaños de cristal relativamente pequeños difíciles de detectar por DRX.

No obstante, todos los catalizadores dopados con hierro, análogamente a los sistemas de dióxido de titanio, presentan fundamentalmente una estructura cristalina tipo anatasa. Del mismo modo que ocurría con los TiO_2 no dopados, a bajas temperaturas se observa la aparición del pico ancho más característico de la fase brookita, el cual desaparece a temperaturas superiores a 450 °C para transformarse en anatasa [17].

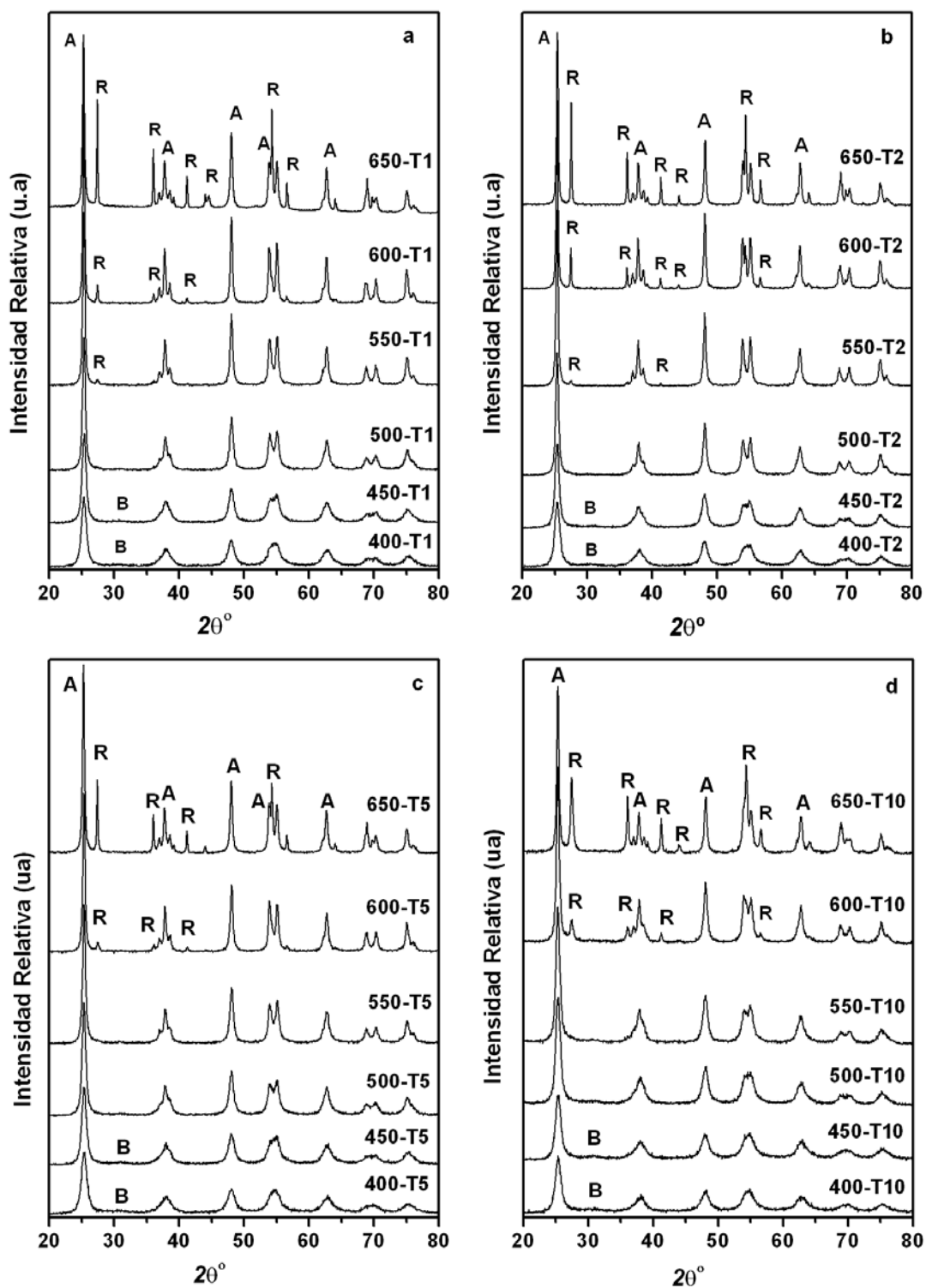


Fig. 3.2 - Difractogramas de Rayos X de los catalizadores dopados, a) serie T1, b) serie T2, c) serie T5 y d) serie T10 calcinados a distintas temperaturas.

A: anatasa, B: brookita, R: rutilo

Además, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se produce la transformación de la fase cristalina anatasa a rutilo. La temperatura de formación y cantidad relativa de esta fase depende de la cantidad de hierro de cada serie, observándose a groso modo, que los catalizadores que poseen menores contenidos de hierro (Figuras 3.2.a y 3.2.b) presentan picos de rutilo a menores temperaturas (550 °C) que los catalizadores con mayor cantidad de hierro (600 °C), Figuras 3.2.c y 3.2.d. Por lo tanto, puede establecerse como conclusión preliminar, que la introducción de hierro en estos sistemas de dióxido de titanio favorece la transformación de anatasa a rutilo con la temperatura de calcinación, especialmente en los sistemas con bajos contenidos de dopante donde se observa a partir de los 500 °C [18,19].

Para confirmar y completar los resultados estructurales obtenidos por DRX se llevaron a cabo análisis de los catalizadores mediante la espectroscopía Raman. En este sentido, la espectroscopía Raman es una herramienta muy útil en la caracterización de los dióxidos de titanio, ya que no sólo aporta información sobre las fases presentes en el sistema y su correspondiente simetría sino que también ofrece información sobre efectos relacionados con el tamaño de partícula cristalino y la presencia de defectos estructurales. Los espectros Raman de los catalizadores calcinados a 600 °C, así como el catalizador 650-T0 y el catalizador comercial P25 de Degussa se muestran en la Figura 3.3. El catalizador P25 se ha incluido en esta Figura puesto que se sabe que posee una proporción de fases anatasa/rutilo de 70/30, lo que será de gran utilidad en la identificación de las fases a altas temperaturas.

A la vista de estos espectros se confirma la existencia de las fases cristalográficas anatasa y rutilo detectadas por DRX. Los seis modos activos en Raman atribuidos a la anatasa, incluyendo su intensidad relativa, son los siguientes [20,21] : 143 cm^{-1} (*Eg*, muy intensa); 196 cm^{-1} (*Eg*, débil); 396 cm^{-1} (*B1g*, media); 516 cm^{-1} (*A1g* + *B1g*, media) 639 cm^{-1} (*Eg*, media). Estas bandas se exponen en la Figura 3.3 y se han detectado en todos los catalizadores. Los modos activos correspondientes a la fase rutilo son cuatro, de los que dos de ellos presentan mayor intensidad. Éstos corresponden a las bandas a 447 cm^{-1} (*Eg*, intensa) y 610 cm^{-1} (*A1g*, intensa). Debido a la alta intensidad de las bandas correspondientes a la fase anatasa, los modos de rutilo son difícilmente apreciables aunque aparecen en forma de hombros o bandas de baja intensidad, considerando también que los porcentajes de rutilo calculados a partir de los difractogramas de X son relativamente bajos.

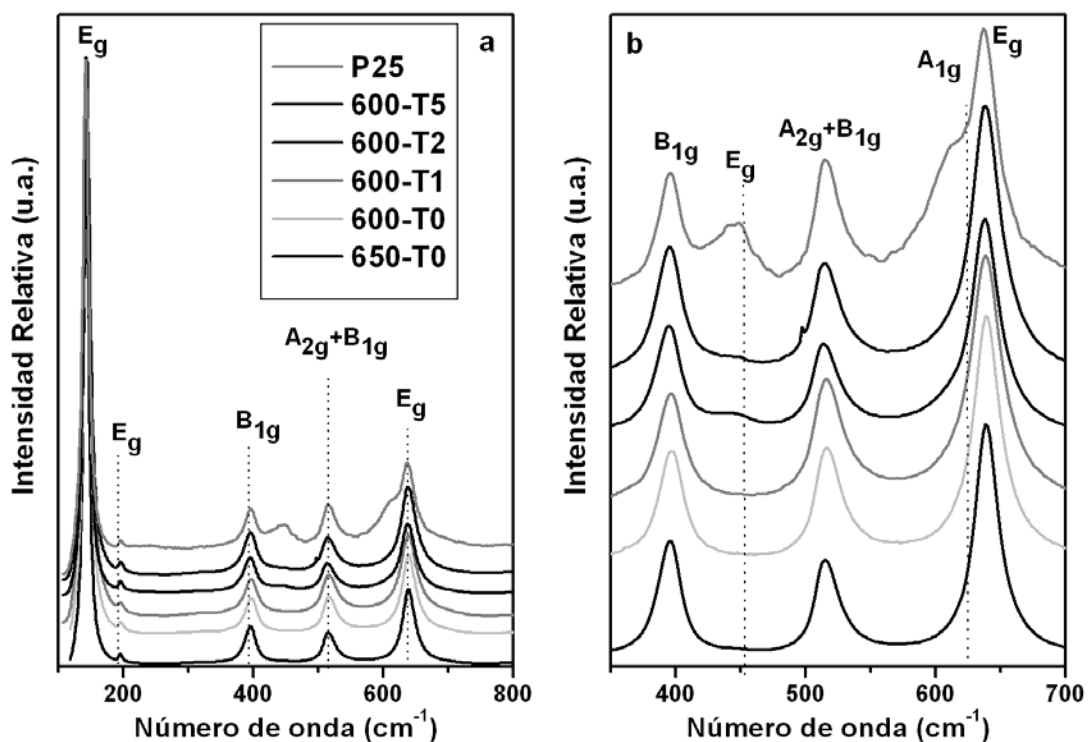


Fig 3.3 – Espectros Raman de los catalizadores de TiO₂ dopados y T0 de referencia. b) Ampliación de la zona donde aparecen los picos más intensos de la fase rutilo (350 - 700 cm⁻¹).

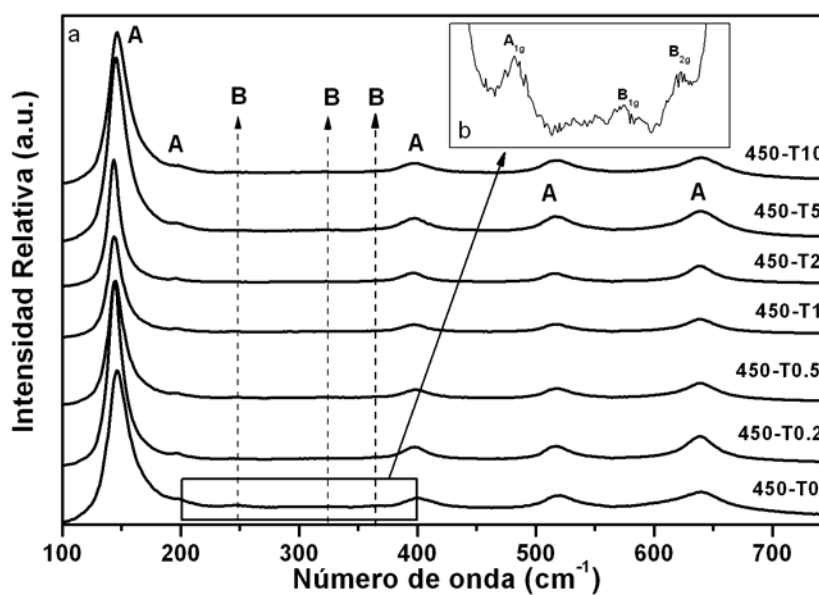


Fig 3.4 – a) Espectros Raman de los catalizadores de TiO₂ dopados y T0 de referencia calcinados a 450 °C. b) Ampliación de la zona en que aparecen los picos más intensos de la fase brookita (200 - 400 cm⁻¹). (A) anatasa (B) brookita.

Los espectros Raman de los catalizadores calcinados a 450 °C se muestran en la Figura 3.4. De acuerdo a lo anteriormente descrito en la Figura 3.3 los catalizadores, presentan las bandas características de la anatasa junto con otras adicionales a 264 cm⁻¹ (*A1g*), 322 cm⁻¹ (*B1g*), 364 cm⁻¹ (*B2g*), asignables a la fase brookita [22,23], que han sido ampliadas en la Figura 3.4.b. La formación de esta fase a bajas temperaturas (400-450 °C) ya se había observado por DRX, por lo que se confirma la existencia de esta fase (minoritaria en cualquier caso) en los dióxidos de titanio sintetizados y calcinados a bajas temperaturas.

Por otro lado, a partir de los resultados de difracción de rayos X se puede llegar a calcular desde los parámetros de la celda unidad de la estructura cristalina, mediante ajustes por mínimos cuadrados [24], hasta el tamaño de los cristales que componen una muestra policristalina a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [25], mostrada a continuación:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [3.1]$$

Donde β es la anchura a mitad de altura (FWHM) del pico seleccionado, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X que para el Cu toma el valor de 1.5406 Å y K un factor que depende de la morfología de la partícula y que generalmente toma el valor 0.9, suponiendo una forma esférica para los cristales. Para este sencillo cálculo, se selecciona típicamente el pico más intenso del difractograma y se tiene en cuenta únicamente la componente $K_{\alpha 1}$ de la radiación.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la ecuación de Scherrer plantea ciertos problemas, ya que esta ecuación supone que el ensanchamiento de las líneas de difracción se debe exclusivamente al factor del tamaño de cristal. Sin embargo, pueden existir contribuciones adicionales, aunque sean en algún caso minoritarias (lo que justifica el uso generalizado de dicha ecuación para la determinación del tamaño de partícula), debidas a factores instrumentales y a la existencia de tensiones no homogéneas o a microtensiones en la red (*microstrains*). Las microtensiones están generadas por una distribución de las fuerzas de tensión y compresión que dan lugar a un ensanchamiento de los picos en el difractograma en torno a la posición original [25,26]. A través del método de Williamson-Hall [27] se pueden separar los efectos del tamaño de partícula cristalina y de microstrain en los nanocristales. La

introducción de esta última componente conduce a la siguiente ecuación para la anchura de los picos de los difractogramas de rayos X:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} + \frac{4\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sin \theta}{\cos \theta} \quad [3.2]$$

Donde β_{total} es la anchura a la mitad de altura del pico de difracción, λ la longitud de onda incidente, θ el ángulo de difracción, t el tamaño de partícula, y $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \langle \Delta d^2/d \rangle^{1/2}$ es el parámetro de microstrain, siendo Δd la variación en el espaciado de pico. Si representamos β_{total} frente a $4 \sin \theta$ obtendremos el tamaño de partícula a partir de la ordenada en el origen y el microstrain $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ a partir de la pendiente.

Por lo tanto, para analizar los posibles efectos que la incorporación de hierro ha podido producir en la red cristalina del dióxido de titanio, se han tenido en cuenta varios factores: los parámetros de la celdilla unidad, el tamaño de cristal y el microstrain. Este último parámetro se corresponde con pequeños desplazamientos de los iones de la red a nivel atómico, inducidos por la presencia de defectos o interacciones inter- o intra-particulares en sistemas nanoestructurados los cuales podrían presentar gran cantidad de defectos estructurales [28]. Para analizar cuál de los mencionados factores podría tener mayor relevancia en cada caso, se han calculado los tamaños de partícula cristalina tanto por la ecuación de Scherrer [28] como por medio de ajustes Williamson-Hall [29]. Para estos ajustes se han usado los cinco picos más intensos de la anatasa que corresponden a las difracciones de los planos (101), (004), (200), (105) y (211).

Los parámetros de red y el volumen de celda refinado (considerando la celdilla unidad de la ficha patrón TiO₂ anatasa JCPDS) se han determinado mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Los parámetros de red de las fases cristalinas anatasa y rutilo del TiO₂, que pertenecen al sistema tetragonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [3.3]$$

Donde h, k y l son los índices de Miller, d la distancia interplanar y a y c los parámetros de red de la celda unidad. La ecuación (3.3) se puede transformar en una recta del tipo $y = Ax + B$, multiplicando ambos términos por $d^2 \cdot c^2$, de manera que introduciendo los valores de h, k, l y d se obtienen los parámetros a y c mediante un ajuste por mínimos cuadrados que fue llevado a cabo mediante un programa informático [24]. Una vez obtenidos los parámetros a y c , se calcula el volumen de la celda unidad, V :

$$V = a^2 \cdot c \quad [3.4]$$

Los resultados obtenidos de todos estos parámetros para la fase cristalina anatasa en la serie de catalizadores sin dopar calcinados a distintas temperaturas se presentan en las Tablas 3.3 y 3.4 para las serie T0 y T0A respectivamente.

Tabla 3.3. Parámetros de red de la serie de catalizadores (T0) a distintas temperaturas de calcinación.

Tª (°C)	d _s (nm)	d _{w-H} (nm)	microstrain	a (Å)	c (Å)	Vcel (Å³)
400	9.3	12.7	0.0042	3.78	9.46	135.2
450	9.9	11.7	0.0024	3.78	9.48	135.5
500	12.9	15.2	0.0019	3.78	9.49	135.6
550	17.7	21.9	0.0015	3.78	9.49	135.6
600	24.7	27.3	5.25x10 ⁻⁴	3.78	9.50	135.7
650	28.7	33.2	5.92x10 ⁻⁴	3.78	9.50	135.7

Error máximo: 12% tamaño de cristal, 10% microstrain ± 0.01 Å parámetros de celda; 0.5% Volumen de celda. d_s diámetro medio de cristal de anatasa calculado por Scherrer, d_{w-H} diámetro medio de cristal de anatasa calculado por ajustes Willianson-Hall.

Tabla 3.4. Parámetros de red de la serie de catalizadores (T0A) a distintas temperaturas de calcinación

Tª (°C)	d _s (nm)	d _{w-H} (nm)	microstrain	a (Å)	c (Å)	Vcel (Å³)
400	8.7	14.5	0.0064	3.78	9.48	135.5
450	10.3	16.3	0.0051	3.78	9.49	135.6
500	12.9	17.0	0.0021	3.78	9.50	135.7
550	17.5	19.3	9.33x10 ⁻⁴	3.78	9.50	135.7
600	23.0	24.4	3.56x10 ⁻⁴	3.78	9.50	135.7
650	28.8	30.9	3.70x10 ⁻⁴	3.78	9.51	135.7

Los efectos observados en estas dos series de catalizadores son prácticamente los mismos. El tratamiento de calcinación tiene varios resultados predecibles en los dióxidos de titanio. Por un lado, se observa el aumento del tamaño de los cristales de anatasa con el aumento de la temperatura de calcinación debido a la sinterización de dichos cristales [30]. En segundo

lugar se puede observar una disminución del microstrain, relacionado posiblemente con efectos de tamaño de partícula cristalina, ya que posiblemente la cantidad de defectos y las tensiones inter o intra-particulares disminuyen al aumentar el tamaño de cristal [31]. En este sentido la serie de catalizadores T0A presentan una disminución ligeramente más acusada de dicho parámetro. Por último, no se observan variaciones significativas en el parámetro de red a , mientras que el parámetro c sufre un ligero aumento con la temperatura de calcinación, lo que se ve reflejado en una ligera expansión del volumen de celdilla en los dos casos.

3.2.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE HIERRO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TiO_2

Del mismo modo que con los catalizadores de TiO_2 , se analizó la influencia de la temperatura de calcinación en los parámetros de red con los catalizadores Fe- TiO_2 .

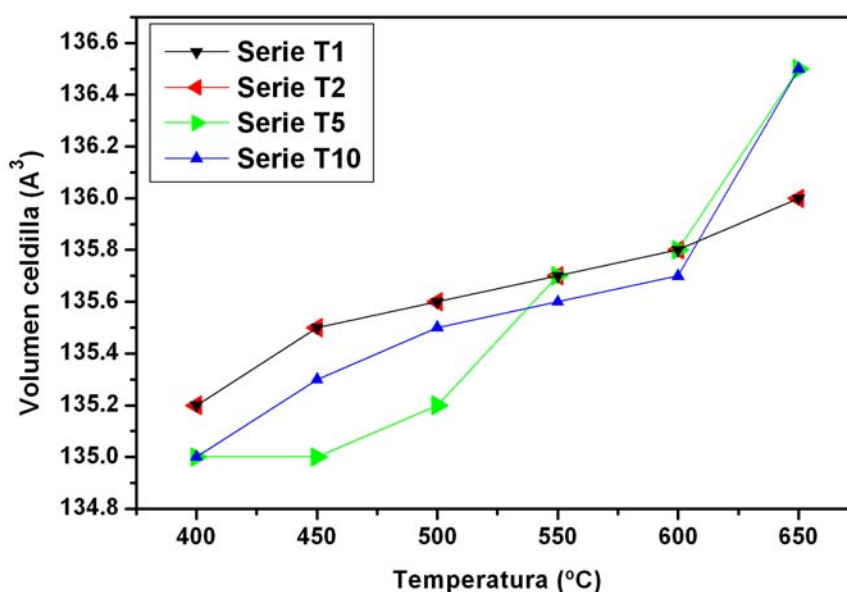


Fig 3.5 – Expansión del volumen de celdilla en los catalizadores Fe- TiO_2 en función de la temperatura de calcinación

Los efectos observados en los catalizadores dopados van en la misma dirección que los observados en los TiO_2 no dopados. Así es que, con el aumento de la temperatura de

calcinación, el tamaño de los cristales de anatasa aumenta y el parámetro de microstrain disminuye como ocurría con las muestras de TiO_2 . No obstante, la variación del parámetro de red c produce mayor expansión del volumen de celdilla que en el caso de los TiO_2 . Esto se observa, sobre todo, en dióxidos de titanio dopados con mayores contenidos de Fe como los de la serie T5 y T10 [28], que pueden verse en la Figura 3.5. Dicha expansión podría ser el resultado de una compensación de efectos que aparece cuando el Fe^{3+} sustituye cationes de Ti^{4+} , o podría ser debida a la formación de vacantes de oxígeno para mantener la neutralidad de las cargas [32].

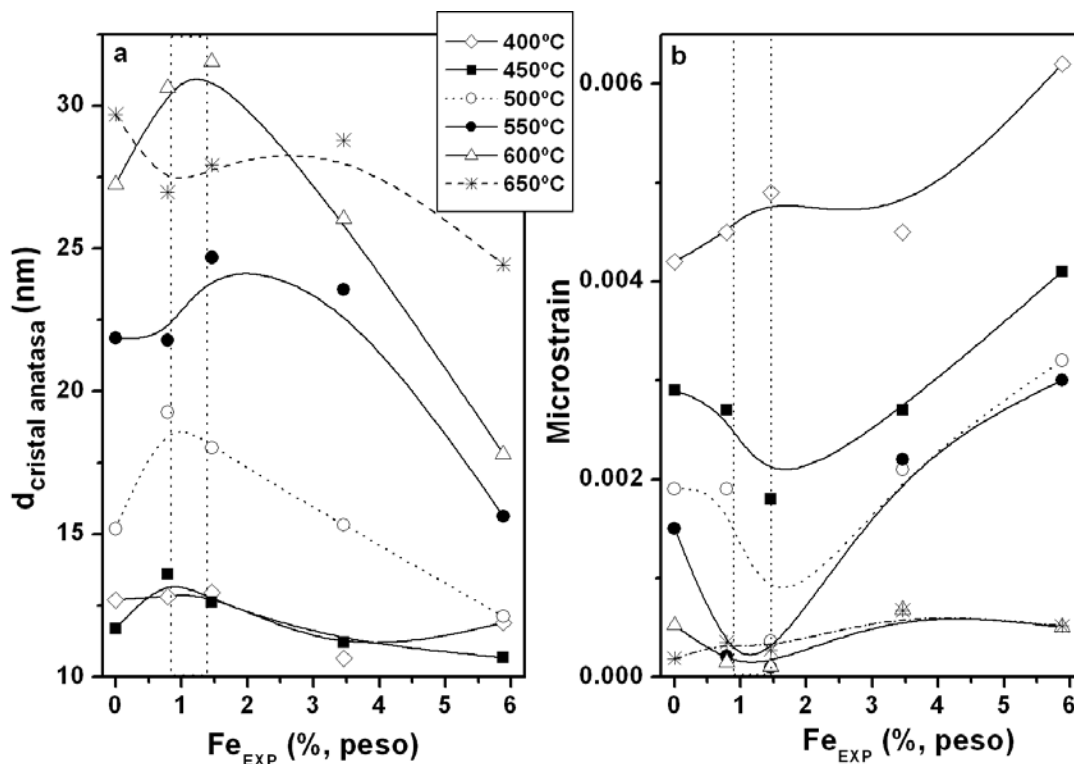


Fig.3.6. a) Diámetro de cristal de anatasa de los TiO_2 y b) microstrain frente al contenido de Fe experimental en % en peso a distintas temperaturas de calcinación.

Si, por el contrario, se fijara una temperatura de calcinación, ¿qué cambios estructurales sufriría un TiO_2 al que se le van introduciendo cantidades cada vez mayores de Fe?. Se puede pensar que los átomos de Ti^{4+} pueden llegar a ser fácilmente intercambiables por cationes Fe^{3+} sin provocar alteraciones significativas en la estructura del TiO_2 , debido al hecho de que los radios iónicos del Ti^{4+} (0.68 Å) y del Fe^{3+} (0.64 Å) son prácticamente de la misma magnitud [33]. Para analizar los posibles cambios que puedan tener lugar con los óxidos de

titanio dopados, se realizó el análisis del microstrain, el tamaño de los cristales y los parámetros de red de todas las series de catalizadores y se analizaron sus diferencias en función del aumento progresivo de hierro a la misma temperatura de calcinación. Como se analizó anteriormente, con el aumento de la temperatura se produce la elongación del parámetro c , responsable de una ligera expansión del volumen de celda apreciable sobre todo en catalizadores con altos contenidos de Fe (series T5 y T10). En la comparación entre sistemas con cantidades diferentes de hierro a una temperatura de calcinación fija, no se ha podido observar un cambio significativo en el parámetro c o en el volumen de celda unidad.

Por otro lado, en la Figura 3.6, se han representado los resultados obtenidos del tamaño de cristal y del microstrain en función del porcentaje de Fe (en peso) a todas las temperaturas de calcinación estudiadas. Se observa, en el caso del tamaño promedio de cristal anatasa, un máximo para los catalizadores de las series T1 y T2 (Figura 3.3.a) que coincide con los valores mínimos del microstrain. Por consiguiente, para una misma temperatura de calcinación los catalizadores de las series T1 y T2 presentan siempre mayores tamaños de cristal de anatasa y menores microtensiones que el resto de los sistemas.

El significado de estas observaciones puede estar relacionado con el hecho de que existe una cantidad óptima de dopante que provocaría el menor número de tensiones estructurales en la red del TiO_2 . Se sabe que la incorporación de metales de transición en los óxidos impide, por lo general, el desarrollo del orden cristalino; sin embargo, teniendo en cuenta que los radios iónicos del Ti y del Fe son muy parecidos entre sí [33], podría tener lugar un aumento en el orden de los cristales hasta una determinada concentración de catión dopante, el cual, una vez superado ese valor podría provocar de nuevo la disminución del orden cristalino y por lo tanto provocar el aumento asociado de las tensiones de red. Por otro lado, la incorporación de Fe a la estructura debe ir acompañada de la generación de vacantes de oxígeno, en caso de que dicha incorporación se produzca de forma sustitucional.

Una estimación de la presencia de vacantes o defectos estructurales en los catalizadores se puede obtener a partir de los resultados de espectroscopía Raman, empleando un modelo de confinamiento fonónico [31]. El modelo del confinamiento fonónico producido en los espectros Raman en semiconductores nanocristalinos ha sido estudiado por diferentes autores [31,34]. Este modelo predice que a medida que el tamaño cristalino aumenta, el pico Raman principal de la anatasa ($E_g \sim 143 \text{ cm}^{-1}$) se hace más estrecho y simétrico. En este

sentido, a temperaturas de calcinación menores, la banda es más ancha y la posición está más desplazada hacia el azul (hacia mayores números de onda); a medida que el tamaño de cristal aumenta, la anchura y la frecuencia disminuyen. Además del tamaño de cristal, otra posible causa del ensanchamiento del pico podría ser debida a la presencia de defectos (por ejemplo, vacantes de oxígeno) producidos por la compensación de cargas al introducir metales de transición, por la presencia de residuos orgánicos o por el desorden estructural debido a la aparición de fases minoritarias.

Las anchuras y las posiciones de las bandas de los espectros Raman de materiales nanocristalinos son sensibles al tamaño de cristal. El análisis de la anchura (FWHM) y la posición del primer modo E_g de la anatasa proporciona información sobre las propiedades estructurales y morfológicas de las muestras en estudio. Al objeto de valorar la variación en el confinamiento fonónico debido a la introducción de los cationes dopantes, se llevó a cabo un análisis de dicha banda $E_g \sim 143 \text{ cm}^{-1}$ de la anatasa para los catalizadores dopados y calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y se comparó con la serie de catalizadores de TiO_2 (T0). Cabe mencionar que el efecto de confinamiento afecta de manera pronunciada al citado modo E_g (ver Figura 3.4).

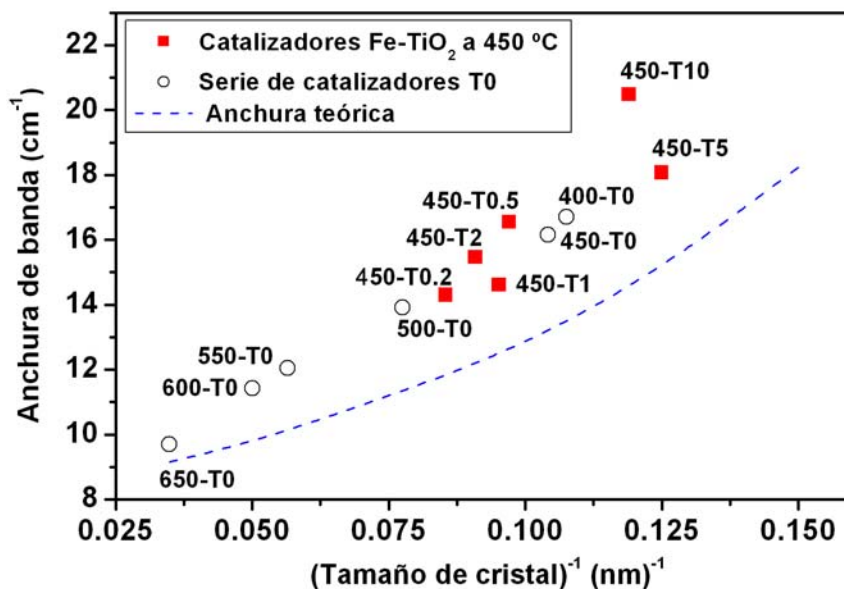


Fig 3.7 – Anchura de la banda $E_g \sim 143 \text{ cm}^{-1}$ de la anatasa en función del inverso del tamaño cristalino en los catalizadores de la serie T0 y dopados con Fe calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. (Línea punteada) Modelo teórico del confinamiento fonónico [35]

En la Figura 3.7 se muestra la variación de la anchura a mitad de altura (FWHM) de esta banda en función del inverso del tamaño de partícula para una serie de catalizadores Fe-TiO₂, comparados con la serie T0 correspondiente a los TiO₂ puros, la línea discontinua corresponde al ajuste de los valores de las muestras de TiO₂ de referencia. Los datos calculados de las muestras, se ajustaron a la ecuación 3.5, según el modelo disponible en la referencia [21], en donde Γ representa la anchura de la banda, L es el tamaño medio de cristal calculado a partir de los difractogramas de Rayos X, α es un factor de escalamiento exponencial relativo a la dimensionalidad de la muestra y que toma el valor de 1.55 en semiconductores covalentes tridimensionales como el TiO₂ y Γ_0 y K son dos parámetros relativos al confinamiento [35].

$$\Gamma = \Gamma_0 + K (1 / L)^\alpha \quad [3.5]$$

De esta manera, si se representa la anchura de la banda $E_g \sim 143 \text{ cm}^{-1}$ de la anatasa frente al inverso del tamaño de cristal (1/L) de la serie de catalizadores T0 (Figura 3.7) y se compara con un modelo teórico empleado en la bibliografía [35], se puede observar un aumento en la anchura de las bandas Raman a medida que disminuye el tamaño de cristal, que aunque no se ajusta al modelo teórico descrito por Kelly y col [35], concuerda con la tendencia general del modelo del confinamiento fonónico [21]. En el caso de los TiO₂ los cambios producidos son debidos principalmente a la disminución del tamaño de cristal. Por otro lado, se observa la misma tendencia prácticamente en todos los catalizadores dopados y calcinados 450 °C excepto, en el catalizador 450-T10 para el que se aprecia un ensanchamiento adicional de la banda respecto a la serie de catalizadores T0 y al modelo teórico que se usan de referencia; esto revela probablemente la presencia de un mayor número de defectos en la estructura anatasa de dicha muestra. Estos defectos podrían deberse a presencia de una mayor cantidad relativa de vacantes de oxígeno en la estructura como consecuencia del aumento de cationes Fe³⁺ deficientes de carga en este catalizador [29]. En este sentido, la formación de una cantidad relativamente pequeña de vacantes podría favorecer la generación de estructuras metaestables, que afectaría de manera menor a las tensiones de red. Sin embargo, un alto número de vacantes favorecería la interacción entre ellas y podría provocar la desestabilización de la red con un consiguiente aumento del microstrain. Otra posibilidad sería la inserción del hierro en posiciones intersticiales, que podría estar favorecida para mayores contenidos de hierro en el catalizador. En todo caso, según se analizó anteriormente, parece que el microstrain está fundamentalmente dominado en estos

sistemas por el tamaño de cristal (Fig. 3.5) y los efectos de la presencia de defectos estructurales parecen influir en menor magnitud sobre ese parámetro.

Por otro lado, en la Figura 3.2 se ha mostrado que los catalizadores de las series T1 y T2 presentan transformación de anatasa a rutilo a menores temperaturas de calcinación que el resto de las series de Fe-TiO₂. En este sentido, Zhang y col. defienden, considerando la mayor contribución relativa de la energía superficial a la energía total, que cuando los cristales de anatasa son < 11 nm, la anatasa es la fase más estable, mientras que para cristales > 35 nm es la fase rutilo la que se vuelve termodinámicamente más estable [17]. Por lo tanto, se puede pensar que la estabilidad de la fase cristalina anatasa en el TiO₂ está estrechamente relacionada con un determinado tamaño medio de sus cristales, de manera que al superarlo se inducirá su transformación a la fase rutilo.

En los catalizadores analizados en esta memoria, se ha visto que la transformación de fases se produce cuando se alcanzan tamaños de cristal de anatasa comprendidos en el rango de los 20-25 nm, que corresponden a los catalizadores de las series T1, T2 y T5, mientras que en los catalizadores de la serie T10 se aprecian transformaciones de anatasa a rutilo con tamaños de cristal de anatasa relativamente pequeños, ~18 nm, en comparación con el resto de los catalizadores estudiados, lo que podría estar también relacionado con el aumento del valor de microstrain observado en esta serie.

A este respecto, se ha cuantificado la proporción de las fases de anatasa y rutilo presentes en los catalizadores polifásicos. Para ello, se ha aplicado el método descrito inicialmente por Spurr y Myers [36], que posteriormente ha sido mejorado mediante el empleo de las áreas de los picos más característicos en los difractogramas de rayos X por Zhang y Banfield [17]. Estos autores han establecido la relación entre los picos más característicos de la fase anatasa, a $2\theta = 25.235$ y rutilo a $2\theta = 27.439$, obteniendo la siguiente ecuación 3.6:

$$W_R = \frac{A_R}{0.886A_A + A_R} \quad [3.6]$$

Donde W_R es la fracción másica de rutilo, A_R es la intensidad integrada del pico de rutilo correspondiente a $2\theta = 27.439$ (pico 110) y A_A representa la intensidad integrada del pico de anatasa correspondiente a $2\theta = 25.235$ (pico 101). Los porcentajes de rutilo calculados de

cada una de las series de catalizadores en función del contenido de Fe se representan en la Figura 3.7.

En líneas generales, los porcentajes de anatasa y rutilo obtenidos de las muestras analizadas coinciden con los datos obtenidos para materiales similares estudiados en la bibliografía [37,38]. Como se puede observar los catalizadores de las series T1 y T2, ya a 550 °C, presentan un pequeño porcentaje de rutilo que aumenta gradualmente con la temperatura de calcinación. Mientras que los catalizadores de las series T5 y T10 muestran un efecto retardado y sólo se observa la fase cristalina rutilo a partir de los 600 °C a pesar de que los catalizadores de la serie T10 son los que finalmente alcanzan mayores porcentajes de rutilo a las mayores temperaturas de calcinación. En cualquier caso, los datos muestran que la presencia de hierro favorece la transformación de fase, en buen acuerdo con datos de la bibliografía [18,19].

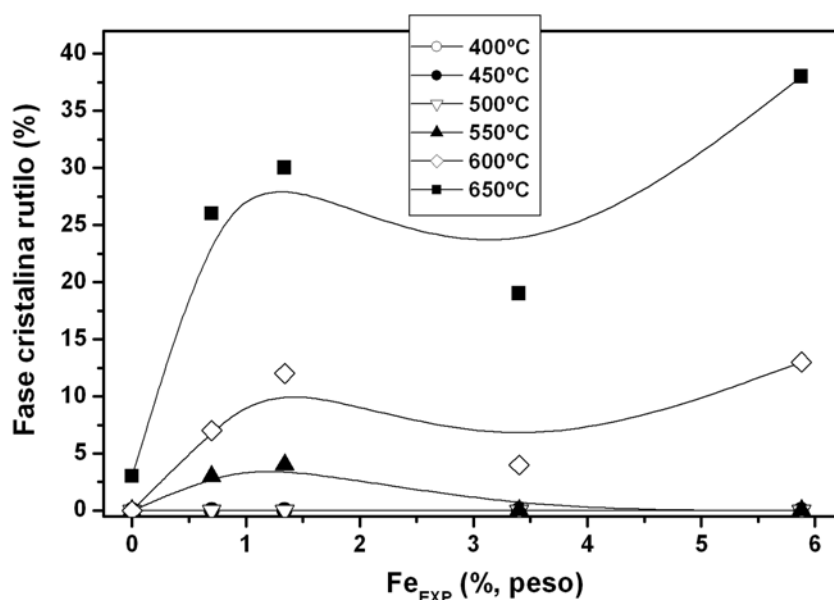


Fig. 3.8 – Influencia del contenido de Fe en el porcentaje de rutilo a distintas temperaturas de calcinación.

El hecho de que el tamaño de cristal y el microstrain no sigan una linealidad definida sino que presenten un punto de inflexión, ha llevado a pensar que el Fe no se está introduciendo de la misma manera en todos los catalizadores analizados. En este sentido, aunque algunos estudios estructurales realizados con sistemas del tipo Fe(III)-TiO₂ [39,40] han revelado que

este metal de transición entra en la red del TiO_2 sustitucionalmente, la bibliografía advierte que hay dos tipos de posibilidades en las que podría encontrarse el hierro. Por un lado, cuando la cantidad de hierro no supera el límite de solubilidad de los cationes en el dióxido de titanio, el Fe tiene la posibilidad de aparecer disperso (sustitucionalmente) en toda la estructura, originando una solución sólida homogénea. Si por el contrario, la cantidad de hierro es excesiva y supera un cierto límite, el Fe sobrante, aquel que no esté de forma sustitucional en la estructura final, permanecerá en gran medida acumulado o depositado sobre la superficie del catalizador o en sitios intersticiales dentro de la red.

Por otro lado, Rao y col. defienden que la transformación de fases cristalinas del TiO_2 sólo está favorecida o catalizada por iones de transición cuando éstos se encuentran disueltos de manera efectiva dentro de la red cristalográfica [41]. De este modo, si en los sistemas dopados T1 y T2, se considera que el catión se encuentra más homogéneamente disperso en la red del TiO_2 , formando sólidos sustitucionales, se podrá entender por qué la formación de rutilo estaría catalizada a menores temperaturas (550 °C). Del mismo modo, a medida que la cantidad de Fe aumenta la homogeneidad sustitucional se va perdiendo, como se observa en los catalizadores de las series T5 y T10, donde la formación de la fase rutilo empieza a tener lugar a temperaturas mayores (~600 °C). El incremento en el contenido de hierro en estos sistemas impide la formación de una solución sólida homogénea y provoca la acomodación del exceso de cationes en otras posiciones, intersticiales o superficiales de las partículas del TiO_2 , ya sea como partículas minúsculas o pequeños agregados de Fe_2O_3 (hematita), mezclas de óxidos o formación de pseudobrookita (FeTiO_5) [42]. Es decir, en términos relativos, parece que el intercambio sustitucional, entre los átomos de Fe y Ti, en catalizadores con alto contenido en agente dopante resulta menos efectivo que en catalizadores de las series T1 y T2.

Del mismo modo que para la fase anatasa, se ha realizado el análisis de los parámetros de red y el volumen de celda para la fase rutilo con la intención de comprobar si los resultados apuntan de igual manera hacia la introducción gradual del hierro en esta fase. En la Tabla 3.6 vienen resumidos los resultados del estudio de la serie de catalizadores calcinados a 650 °C, temperatura a la que todas las muestras presentan esta fase cristalográfica. Desafortunadamente, la baja intensidad de los picos correspondientes a la fase rutilo a esta temperatura no permite un análisis preciso, usando un número alto de picos de difracción, de los parámetros mediante el método Williamson-Hall. En este caso sólo se analizaron 4 de

los picos más intensos del rutilo para el cálculo del microstrain y los parámetros de red que corresponden a los planos (110), (101), (111) y (210), en los casos en donde fue posible. El valor estándar de la ficha patrón correspondiente al rutilo se expone al final de la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Parámetros de red (a,c) y volumen de celdilla de las muestras sintetizadas para la fase rutilo observada en los catalizadores calcinados a 650 °C.

Catalizador	d_s (nm)	d_{w-H} (nm)	microstrain	a / Å	c / Å	Vceldilla/ Å ³
650-T0	36	30	8.89×10^{-4}	-	-	-
650-T0A	57	55	9.18×10^{-5}	4.59	2.96	62.4
650-T1	62	43	9.96×10^{-4}	4.59	2.96	62.4
650-T2	58	51	2.94×10^{-4}	4.59	2.96	62.4
650-T5	56	55	3.51×10^{-5}	4.59	2.96	62.4
650-T10	22	12	0.0057	4.60	2.96	62.6
Patrón	-	-	-	4.593	2.958	62.4

Error máximo: 12% tamaño de cristal, parámetros de celda; 0.5% Volumen de celda. – No evaluable

Los valores obtenidos sugieren que los cristales de rutilo pueden crecer a tamaños mucho mayores que los encontrados para la fase anatasa a una misma temperatura de calcinación. En este caso, los parámetros de red (c y a) y el volumen de celdilla unidad del rutilo no se ven afectados por la incorporación del hierro en el catalizador, al contrario de lo que se observó con la fase anatasa. En referencia a este hecho, en la literatura existe cierta discrepancia acerca de si el hierro entra con mayor [43] o menor [44] facilidad en la fase cristalina rutilo que en la fase anatasa. En este caso concreto, a la temperatura de 650 °C, no se podría asegurar la entrada gradual de Fe en los cristales de rutilo, ya que si se compara con los valores del patrón estándar las variaciones son mínimas. Por otro lado, se comprueba que mientras que la mayoría de los catalizadores presentan un microstrain parecido, el catalizador 650-T10 es de nuevo el que presenta mayores tensiones de red y menor tamaño cristalino, lo que podría relacionarse con la presencia de un mayor número de defectos en esta serie de catalizadores. Por otro lado, un análisis paralelo pone de manifiesto, como era de esperar, un aumento del tamaño de cristal de rutilo a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

A modo de resumen, con respecto a la estructura de los catalizadores analizados mediante DRX y espectroscopía Raman, se puede decir que todos los catalizadores han presentado las tres fases cristalinas del TiO₂, siendo la estructura anatasa la fase mayoritaria. No obstante, los Fe-TiO₂ han presentado la fase rutilo a menores temperaturas de calcinación, lo que ha

confirmado que la introducción de Fe en el TiO₂ favorece la transición de fases. Un hecho significativo ha sido que los catalizadores con porcentajes en peso de hierro comprendidos entre el 0.7 y el 1.3 (series T1 y T2), posean mayor tamaño de cristal y menor microstrain que el resto de los catalizadores dopados calcinados a la misma temperatura. Estos catalizadores tienden a formar rutilo a menores temperaturas que el resto, lo que se ha relacionado con la obtención de una concentración óptima de hierro en donde los cationes Fe estarían mejor dispersos en la red formando (al menos, en una cantidad relativamente mayor que en los otros casos) una solución sólida homogénea.

Por otro lado, la acidificación de la fase acuosa en la síntesis ha supuesto un cambio aparentemente en las propiedades estructurales y morfológicas de los catalizadores de la serie T0A, lo que ha demostrado que se pueden preparar catalizadores con diferentes propiedades gracias a la adición de iones durante la etapa de síntesis. Además, se ha observado en el catalizador de TiO₂ ácido mayor porcentaje de rutilo y a menores temperaturas que en el TiO₂ sin acidificar, lo que demuestra que la adición de HNO₃ a la fase acuosa de síntesis también promueve la transformación de fases, probablemente debido a una reorganización de agregados amorfos inducida por los cationes H⁺.

3.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS DIÓXIDOS DE TITANIO

Los óxidos de titanio son compuestos que absorben fuertemente la luz ultravioleta lo cual, ha potenciado su uso y aplicación en procesos fotocatalíticos. Normalmente, en numerosas aplicaciones, el TiO₂ se ha utilizado en estado puro, pero distintas aproximaciones para mejorar la eficiencia cuántica en su efecto fotocatalítico han conducido a considerar el desarrollo de preparaciones de materiales de óxido de titanio dopados con iones metálicos de transición, como el Fe(III) [45,46], utilizado en este trabajo.

En este sentido, se analizaron las propiedades electrónicas de todos los catalizadores a partir de sus espectros de UV-Vis medidos en reflectancia difusa. A modo ilustrativo, en las Figuras 3.9 y 3.10 se muestran los espectros de los catalizadores de las series T0 y T10, con un 5.9% de Fe experimental en peso, a las distintas temperaturas de calcinación estudiadas,

donde se representa el valor de absorbancia en unidades Kubelka-Munk frente a la longitud de onda.

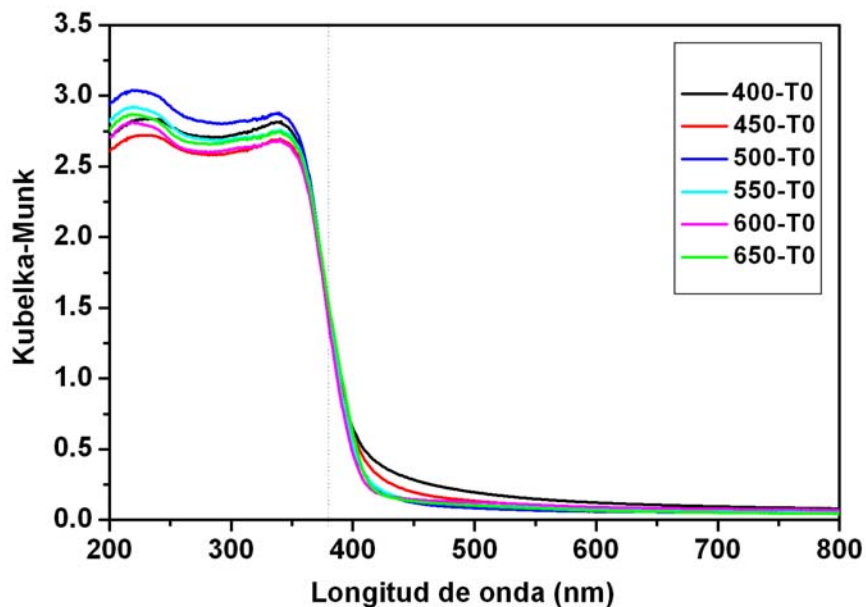


Fig.3.9 – Espectros de UV-Visible de la serie T0.

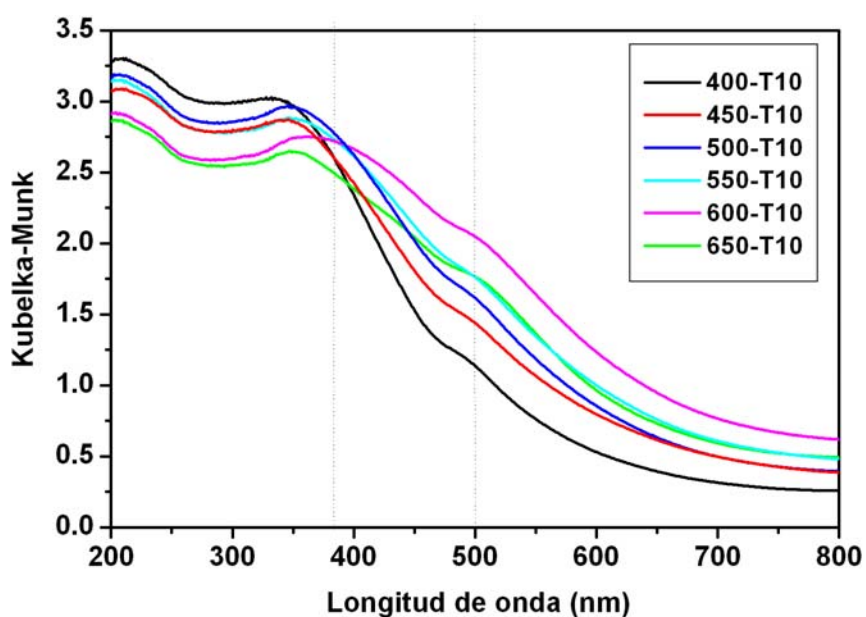


Fig.3.10 – Espectros de UV-Visible de la serie T10

En primer lugar, no existen apenas diferencias entre los TiO_2 calcinados a distintas temperaturas (Figura 3.9). En todos los casos el borde de absorción en estos catalizadores

está centrado en torno a 380 nm, el cual corresponde a la banda de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ (transición del *band gap*). No obstante, en los catalizadores de la serie T10 (Figura 3.10) se observa que la introducción de cationes dopantes crea niveles de energía dentro del salto de banda, responsables del desplazamiento hacia el rojo del borde intrínseco de absorción del TiO_2 y del aumento de la absorción de la luz en el rango del visible.

Además, se observan ciertas diferencias en la posición y la forma de las transiciones electrónicas detectadas en los sistemas dopados con hierro como función del grado de dopaje y la temperatura de calcinación. Se puede observar que el aumento de la temperatura de calcinación produce un cambio del color del catalizador, que se ve reflejado en un pequeño desplazamiento progresivo hacia el visible de la longitud de onda del borde de absorción [47], Figura 3.10. Debido a que la cantidad de hierro en los catalizadores de una misma serie no cambia, como se aprecia en la serie T10, el aumento en la absorción en el rango del visible con la temperatura podría ser atribuido a transiciones que implican nuevos estados superficiales o defectos de red que se pueden producir al aumentar la temperatura de calcinación [48].

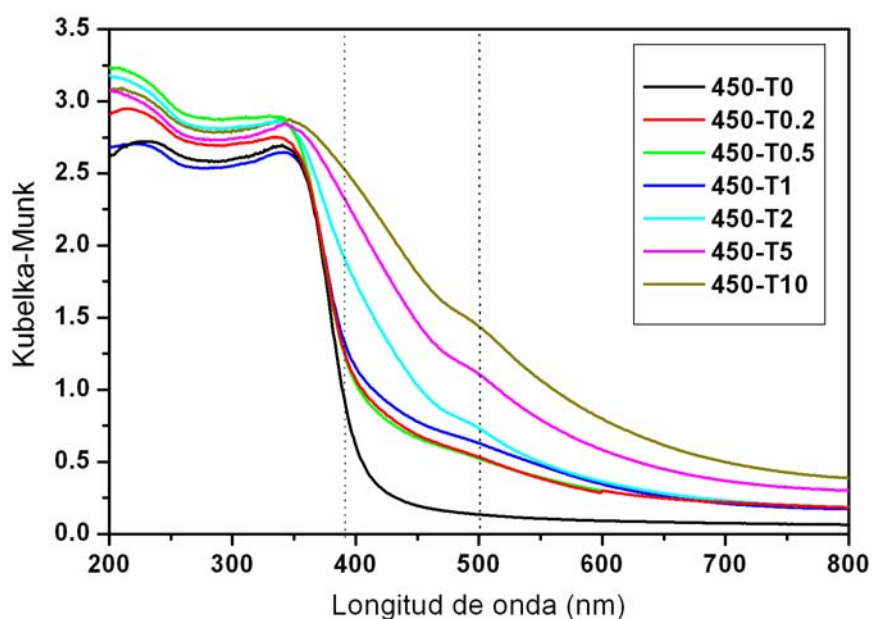


Fig. 3.11 – Espectros UV-Visible de los catalizadores de TiO_2 y $Fe-TiO_2$ calcinados a 450 °C.

No obstante, al analizar la influencia del porcentaje de hierro en una serie de catalizadores calcinados a la misma temperatura (450 °C; a esta temperatura, el análisis estructural descarta interferencias con rutilo, Fig. 3.8), Figura 3.11, se observa que la banda centrada a 380 nm se desplaza hacia el rojo a medida que aumenta el contenido de hierro. Y es a partir de un dopaje superior al 0.7% de Fe experimental en peso (catalizador 450-T1) cuando se comienza a apreciar un aumento gradual de la absorción con el contenido en hierro. Este hecho podría ser debido a la acumulación de capas ricas en hierro sobre la superficie del catalizador cuando las concentraciones superan este valor, lo que de nuevo concuerda con lo planteado por DRX, en donde se defiende que la solubilidad del Fe en el TiO₂ posee un límite que se encuentra en torno al 0.7-1.3% de Fe experimental en peso de este catión.

Aparentemente hay dos nuevas transiciones que contribuyen a la absorción en la región visible del espectro en los catalizadores dopados. La primera produce, como se ha visto, el desplazamiento hacia el rojo en el borde de absorción de los óxidos de titanio dopados con Fe, que se atribuye a la excitación de los electrones 3d del Fe³⁺, hacia la banda de conducción del TiO₂ (transiciones de transferencia de carga), lo que produciría un aumento en la absorción en la zona en torno a 400 nm, como se observa al comparar la Figura 3.9 con las Figuras 3.10 y 3.11 [32,49]. La segunda contribución podría ser debido a la aparición de una transición del tipo d-d de Fe³⁺ en una fase segregada del óxido de hierro (en forma de partículas de pequeño tamaño no detectables por DRX) centrada en 500 nm que aparece únicamente en las muestras dopadas; dicha transición ha sido también atribuida a una transferencia de carga entre cationes dopantes dentro de dicha fase segregada de hierro (Fe³⁺ + Fe³⁺ → Fe⁴⁺ + Fe²⁺) [32,50]. En cualquier caso, esta transición en la zona visible aumenta con el contenido de Fe y con la temperatura de calcinación (ver Figura 3.10) por lo que podría decirse que la acumulación de capas de óxido de hierro en la superficie del catalizador puede verse reflejada en los espectros de UV-Visible como un aumento relativo de este tipo de transición electrónica.

La presencia de hierro, por lo tanto, extiende la absorción a longitudes de onda superiores a 380 nm, este hecho está en consonancia con el cambio de color producido en estas muestras que pasan desde el blanco, en el TiO₂ de referencia, al amarillo, naranja e incluso hasta el marrón a medida que se aumenta la concentración de hierro en los fotocatalizadores dopados como puede verse en la Figura 3.12 en la que también se ha incluido el catalizador comercial P25.



Fig 3.12 – Fotografías de los catalizadores con distintos porcentajes de hierro, calcinados a 450 °C. Fila de arriba de derecha a izquierda: T0, T0.2, T0.5, T1. Fila de abajo de derecha a izquierda: T2, T5, T10, P25 de Degussa.

La espectroscopía UV-Visible en reflectancia difusa también puede ser empleada para determinar la naturaleza o estimar cuantitativamente la energía del *band gap* (energía de la separación entre las bandas de valencia y la de conducción) de un sólido semiconductor o los niveles de energía molecular de los materiales, ya que la luz ultravioleta-visible es la encargada de la excitación del catalizador y la fotogeneración del par electrón-hueco y la extensión de estas bandas tiene una relación directa con la transición de la banda prohibida o *band gap* del semiconductor. De este modo, cuando el borde de absorción del semiconductor se extiende hacia longitudes de onda mayores de 380 nm el *band gap* disminuye y con ello la energía necesaria para que un fotón excite un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto se calcula a través del borde de absorción de los espectros en donde se define el coeficiente de absorción α como:

$$\alpha = -\ln R \quad [3.7]$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad. Este coeficiente viene dado cerca del borde de absorción por:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad [3.8]$$

Donde B es una constante de absorción, $h\nu$ la energía absorbida, E_g la energía de *band gap* y n toma los valores $\frac{1}{2}$ o 2 según se trate de una transición directa o indirecta, respectivamente [51]. De forma simplificada, la diferencia entre las transiciones electrónicas directa e indirecta, es que la indirecta es una transición prohibida que va acompañada por una excitación vibracional [51,52]. De esta forma, $h\nu$ toma el valor de E_g cuando α es igual a cero. La representación de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$ da lugar a una recta en el borde de absorción cuyo corte con la línea base, tomando ésta como cero de absorción, se corresponde con la energía de *band gap* [53].

La Tabla 3.7 resume, a modo de ejemplo, los valores de *band gap* obtenidos para los catalizadores calcinados a 450 °C, sobre la base del análisis de los espectros presentados en la Figura 3.11. El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta que el TiO₂ puede presentar tanto una transición directa (permitida) como indirecta (prohibida) y sus respectivas longitudes de excitación máxima de cada uno de los catalizadores calculadas a partir de la energía del salto de banda [51]. En este sentido, aunque el TiO₂ se considera un semiconductor indirecto, algunos autores defienden que con tamaños de cristal de pocos nanómetros, las transiciones observadas en los espectros son directas [51].

Tabla 3.7. Valores de “*band gap*” y longitud de onda calculadas por medio de la fórmula 3.8 para los catalizadores calcinados a 450 °C.

Catalizador	Trans. directa (αE) ² vs $E_{\text{fotón}}$ (eV)	λ_{exc} directa (nm)	Trans. indirecta $\alpha^{1/2}$ vs $E_{\text{fotón}}$ (eV)	λ_{exc} indirecta (nm)
450-T0	3.17	391.4	2.85	435.3
450-T0.2	3.14	395.1	2.61	475.4
450-T0.5	3.12	397.6	2.47	502.3
450-T1	3.10	400.2	2.37	523.5
450-T2	3.00	413.6	1.90	653.0
450-T5	2.71	457.8	1.52	816.3
450-T10	2.58	480.9	1.70	729.8

Independientemente del tipo de transición, la diferencia entre el *band gap* de un óxido de titanio sin dopar y un Fe-TiO₂ con un 10% de Fe atómico es de 0.59 y 1.15 eV para una transición directa e indirecta respectivamente. Asumiendo una incertidumbre en los valores de energía del *band gap* de 0.05 eV [51], se podría afirmar que las diferencias en los valores de las transiciones del *band gap* calculados en la Tabla 3.7, disminuyen lentamente a medida que introducimos hierro en el TiO₂ llegándose a alcanzar a través del dopaje con Fe longitudes de onda de excitación de menor energía dentro del espectro visible.

Por tanto ha través del análisis de los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores se ha observado que la temperatura de calcinación no provoca variaciones significativas en el borde de absorción de los dióxidos de titanio sin dopar, mientras que en el caso de los catalizadores Fe-TiO₂ se observa un desplazamiento de la banda hacia el rojo posiblemente debido a la acumulación de capas ricas en hierro. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en el análisis estructural, donde posiblemente exista un límite de solubilidad de cationes Fe en torno al 0.7-1.3%.

Por otro lado, a medida que aumenta el contenido de Fe en los catalizadores a una misma temperatura se observa un desplazamiento de la banda centrada a 380 nm hacia longitudes de onda mayores que se traduce en una disminución progresiva del valor del *band gap*, lo que en principio, podría hacerlos potencialmente más activos para ser utilizados en procesos fotocatalíticos con luz solar.

3.4. ASPECTOS RELACIONADOS CON LA CARACTERIZACIÓN ESPECÍFICA DEL HIERRO EN LOS CATALIZADORES.

Las distintas técnicas presentadas a continuación han permitido resolver ciertos aspectos relacionados específicamente con las características del hierro en los catalizadores.

3.4.1. ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Las medidas EPR realizadas a algunas muestras seleccionadas revelan la presencia de diferentes señales en los espectros; la simulación de los espectros pone de manifiesto la presencia de cuatro señales con forma de curva de tipo Lorentziana y que, a modo de ejemplo, se muestran superpuestas en la Figura 3.13. Dos de esta líneas aparecen a un mismo valor de g ($g \approx 2.00$) aunque se diferencian en sus respectivos anchuras (60 G y 300 G). Ambas curvas pueden proceder de los cationes Fe³⁺ que se encuentran en posiciones sustitucionales o intersticiales en el interior de la matriz del TiO₂ [54,56]. Otra de estas curvas muestra una forma anisótropa, con un pico característico a $g \approx 4.30$, que generalmente es atribuida a cationes Fe³⁺ aislados con un entorno ortorrómbico [55], atribuible a la presencia de vacantes de oxígeno en el entorno cercano a los cationes dentro

de la estructura anatasa [4,56]. La cuarta señal presenta una banda ancha entre 900 y 1300 G y un valor de campo magnético algo menor que el correspondiente a $g = 2.00$. Al contrario que otras señales esta última no parece seguir la ley de Curie cuando se comparan espectros a 77 y 298 K (no mostrados). Esta característica sugiere que esta señal puede corresponder a cationes Fe^{3+} relativamente cercanos entre sí (por ejemplo, en una fase segregada de hierro) y pueden estar afectados por interacciones de acoplamiento magnético [4].

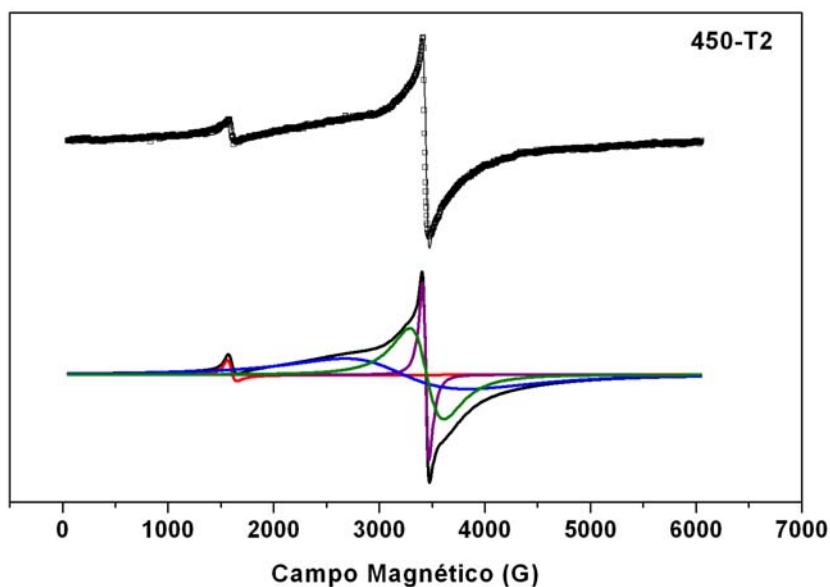


Fig.3.13 – (Arriba) Espectro de EPR a 77 K del catalizador 450-T2 y simulación computacional (superpuesta con línea continua). (Abajo) Deconvolución de la simulación computacional (línea negra) en sus componentes individuales.

Como se observa en la Figura 3.14, las principales diferencias entre las señales de los distintos catalizadores seleccionados conciernen a la intensidad relativa de cada señal. En general, es apreciable un significativo aumento de la contribución de la señal ancha a g mayor de 2.00 atribuida a cationes Fe^{3+} próximos entre sí para contenidos experimentales en peso ≥ 1.4 (2% atómico). Por otro lado, las intensidades de los Fe^{3+} rómbicos aislados (rasgo a $g \approx 4.30$) disminuye con el contenido en hierro mientras que las contribuciones a $g \approx 2.00$, atribuidas a Fe^{3+} sustitucionales muestran cierta disminución relativa para el catalizador 450-T5. Estos resultados revelan que una parte de las especies de hierro debe encontrarse bien dispersa dentro de la red del cristal formando una solución sólida homogénea que confirma los resultados obtenidos por DRX. En todo caso, hay una parte que aparece segregada y cuya

contribución aumenta en términos relativos para el catalizador 450-T5, en buen acuerdo también con resultados de UV-visible.

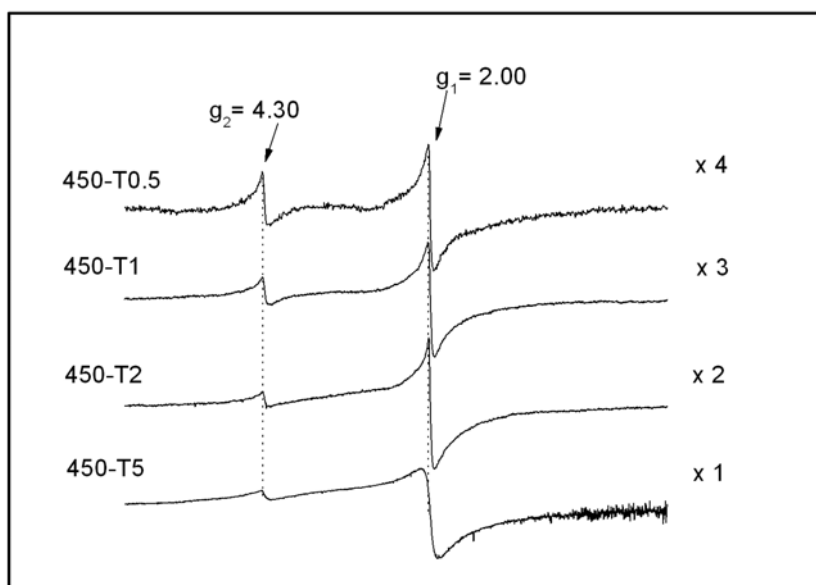


Fig.3.14 - Espectros de EPR registrados a 77 K de algunos catalizadores dopados.

3.4.2. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis básicamente superficial basada en el efecto fotoeléctrico y que alcanza las unidades de nm de profundidad de análisis en el sólido [57]. En este trabajo se han realizado los espectros de las regiones correspondientes al O 1s, Ti 2p y Fe 2p, para realizar un análisis detallado de sus concentraciones superficiales y propiedades electrónicas a partir de la deconvolución de los picos correspondientes.

En la Figura 3.15 se representa, a modo de ejemplo, el espectro de XPS del catalizador 450-T5 donde se pueden observar los niveles fundamentales del Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. La evaluación del área de los picos se ha llevado a cabo mediante un proceso de deconvolución y optimización separando los picos en sus componentes. Dichas componentes corresponden a los niveles, Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} y al pico satélite del Fe. El ajuste para el pico más intenso del Fe (2p_{3/2}), ha requerido del empleo de dos componentes debido a la forma asimétrica de éste, al igual que el pico correspondiente al nivel 2p_{1/2}. Se debe notar que la presencia de estos dos picos en

cada una de las componentes, $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, no necesariamente indica la presencia de especies diferentes de hierro [5]. Estos picos, además, deben mantener la relación constante $2p_{3/2} = 2 \times (2p_{1/2})$.

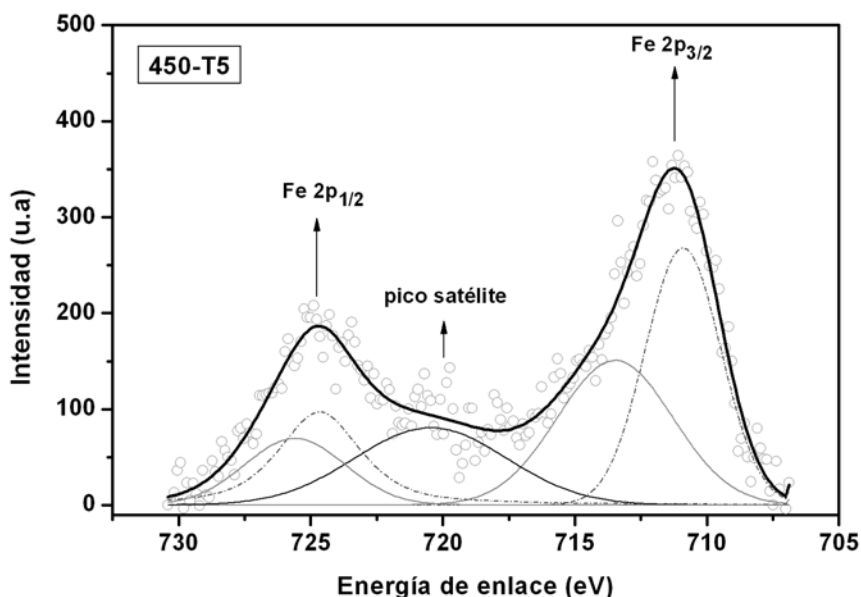


Fig.3.15 – Espectro de XPS en donde se observan las distintas señales del Fe 2p

A través de las posiciones de las señales de XPS para las distintas regiones se puede determinar en muchos casos el estado de oxidación de las especies atómicas. En el caso de los picos en las zonas Ti $2p_{1/2}$ y Ti $2p_{3/2}$, centrados en los valores mostrados en la Tabla 3.8, éstos son consistentes con los valores de Ti^{4+} en TiO_2 , en donde estas energías, quizás debido a el bajo porcentaje de Fe, no parecen estar afectadas por la presencia de este catión [32]. La posición del pico O 1s se encuentra centrada en los catalizadores entre 529.4 y 530.0 eV y es una posición típica para un oxígeno enlazado a un metal de transición [58].

Del mismo modo, para confirmar si las posiciones de los picos de Fe en los catalizadores sintetizados se deben a especies de Fe en estado de oxidación (II), (III) o en ambos estados, se han buscado en la bibliografía científica algunas de las posiciones características de estos picos [59]. Se ha podido observar que las especies de Fe^{2+} caen en posiciones comprendidas entre 708.5-709.5 eV, mientras que especies que contienen cationes de Fe^{3+} se encuentran posicionadas entre 710.7-711.8 eV. Por lo tanto, las energías de enlace de los picos $2p_{3/2}$, situadas entre 710.3 y 711.2 eV, son asignables a especies de Fe en estado de oxidación (III). Según esto, nada hace sugerir que existan otras especies distintas de Fe^{3+} en ninguno de los

catalizadores, por lo que se supone que la gran mayoría del hierro, en caso de producirse alguna reducción durante los pasos de síntesis a baja temperatura, es oxidado totalmente durante el proceso final de calcinación en atmósfera de aire.

Tabla 3.8. Posiciones de las bandas más significativas de los espectros de XPS del TiO₂.

Catalizador	Posición Ti 2p _{3/2} (eV)	Posición Ti 2p _{1/2} (eV)	Posición Fe 2p _{3/2} (eV)	Posición Fe 2p _{1/2} (eV)	Posición O 1S (eV)
600-T0	458.3	464.2	-	-	529.8
600-T1	457.9	463.8	710.5	-	529.5
600-T2	458.1	463.8	710.5	722.6	529.4
600-T5	458.4	464.1	710.8	724.1	529.7
450-T1	459.0	464.8	711.0	-	530.4
550-T1	458.2	463.9	710.6	723.9	529.5
650-T1	458.4	464.1	710.3	723.9	529.7
450-T5	458.5	464.2	710.9	724.6	529.8
550-T5	458.1	463.9	710.6	723.9	529.5
650-T5	458.5	464.2	711.2	724.6	530.0

A partir del análisis e interpretación de los espectros de XPS se pueden, además, calcular las distintas relaciones atómicas de los elementos superficiales a través de las áreas de los picos. En este caso, se han determinado las relaciones atómicas (Fe/Ti) a partir de los espectros XPS de los catalizadores más representativos. En la Figura 3.14 se han representado los valores obtenidos de las relaciones Fe/Ti superficial calculados por XPS frente a la relación Fe/Ti experimental (a partir de los resultados obtenidos por análisis químico mediante ICP-OES) para distintas temperaturas de calcinación. Lo más relevante de estos espectros es que se ha observado un aumento gradual de las relaciones atómicas (Fe/Ti)_{XPS} de los catalizadores a medida que aumenta la temperatura de calcinación, lo que confirma la tendencia de este catión a segregarse superficialmente fuera de la estructura del TiO₂ con dicho tratamiento.

El hecho de que haya mayor cantidad de hierro superficial a altas temperaturas de calcinación, confirma lo observado en los espectros de UV-vis. El dióxido de titanio es capaz de dispersar de forma más homogénea altos contenidos de Fe cuando la temperatura no supera los 550 °C. Sin embargo, una vez superada la temperatura de 550 °C el Fe comienza a migrar a la superficie del TiO₂. Resulta por otro lado complicado estimar la contribución de la presencia de fases segregadas de hierro a la disminución en los valores de Fe/Ti aunque parecería que en general la tendencia de los datos en la Fig. 3.16 apunta a que este efecto

podría contribuir en mayor medida al aumentar la cantidad de hierro, de acuerdo también con los datos obtenidos con las diferentes técnicas espectroscópicas. Por lo tanto, a medida que la temperatura de calcinación aumenta el Fe migra hacia la superficie del catalizador y esta segregación podría ser tanto mayor cuanto mayor es el contenido de Fe en el catalizador.

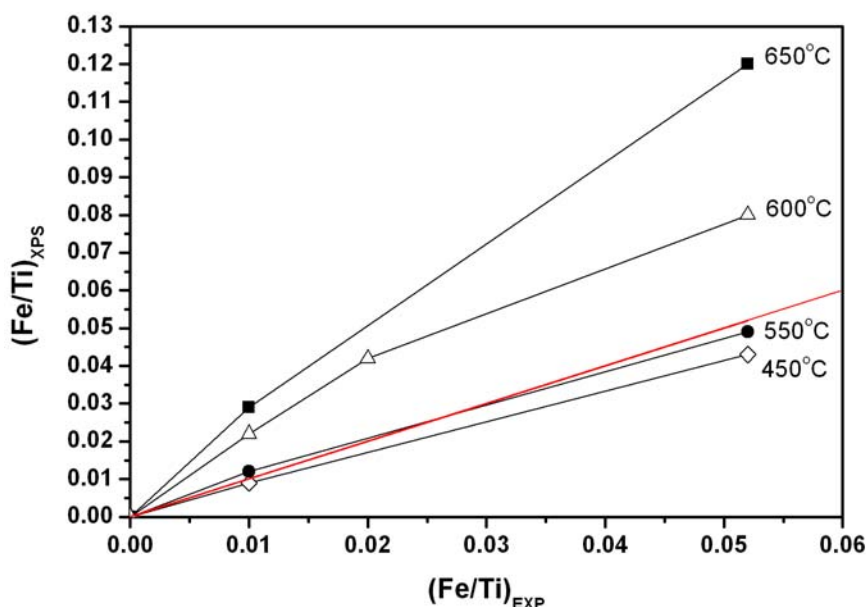


Fig.3.16. – Relaciones (Fe/Ti) medida por XPS en la superficie de los catalizadores en función del (Fe/Ti) experimental determinado por ICP-OES. La línea roja representa el valor teórico de máxima homogeneidad.

La información obtenida con respecto al hierro se resume en dos aspectos fundamentales. Por un lado, el análisis de las señales paramagnéticas del Fe^{3+} mediante EPR, revela que el catión dopante puede encontrarse dentro del TiO_2 en posiciones sustitucionales así como en un entorno ortorrómbico atribuido a la formación de vacantes en el entorno de coordinación; igualmente se pone de manifiesto, como en el caso de los espectros UV-Vis, la presencia de cationes Fe^{3+} próximos entre sí posiblemente en una fase segregada de hierro (en entorno oxidico). La presencia de cationes Fe^{3+} sustitucionales es compatible con la formación de una solución sólida homogénea, tal y como se señaló en el análisis estructural. Esto mismo, concuerda con los espectros de XPS en todos los catalizadores hasta temperaturas de calcinación de 550 °C. Por otro lado, un hecho significativo es que cuando la temperatura de calcinación aplicada es mayor de ese valor, el hierro tiende a migrar hacia

la superficie perdiendo la buena dispersión de este catión en el TiO₂, lo que se produce con mayor rapidez y en mayor cantidad en muestras por encima del 1.3% de Fe en peso.

3.5. PROPIEDADES TEXTURALES

La accesibilidad de los reactivos a los lugares catalíticamente activos está fundamentalmente determinada por la porosidad del soporte. Cualquier material sólido o polvo finamente dividido posee una porosidad característica que puede depender del tamaño y forma de sus cristales así como del grado de compactación u orden del material. En particular, en el área de la fotocatalisis y debido a la rapidez con la que tienen lugar los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco, para que la transferencia electrónica en la interfase con el sólido pueda producirse, resulta un requisito indispensable que haya tenido lugar la adsorción de los reactivos sobre el material en el momento de la fotoactivación. Por ello, la accesibilidad de los reactivos hacia la superficie del sólido, que depende fundamentalmente de sus propiedades texturales, puede determinar la actividad fotocatalítica de los sistemas. De este modo, para alcanzar un mayor grado de conocimiento de las propiedades de los catalizadores estudiados en esta memoria, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades texturales de los catalizadores en función de la temperatura de calcinación y contenido experimental de hierro.

3.5.1. ESTRUCTURA MESOPOROSA DE LOS TiO₂

En la Figura 3.17 vienen representadas las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las dos series de catalizadores de TiO₂ estudiadas: (a) el TiO₂ puro o de referencia y (b) el TiO₂ acidificado. En todos los catalizadores sintetizados se han observado isotermas de tipo IV como las de las Figuras 3.17.a y 3.17.b. Este tipo de isotermas se encuentran normalmente en óxidos inorgánicos u otros sólidos porosos y son características de materiales mesoporosos con tamaños medios de poros en el rango de 2-50 nm. En la Figura 3.17 se puede observar el desplazamiento de los ciclos o bucles de histéresis hacia mayores valores de P/P₀ a medida que aumenta la temperatura de calcinación. En el catalizador acidificado se observa lo mismo con alguna que otra variación. En primer lugar, se parte de volúmenes de gas

adsorbido mayores, como consecuencia de las áreas superficiales mayores; y en segundo lugar, la evolución de la forma del bucle de histéresis en función de la temperatura no es tan ordenada como en el caso del TiO_2 sintetizado en medio neutro. En este sentido, es sabido que la morfología y el tamaño de los bucles de histéresis aporta información sobre la distribución de la porosidad y la forma de los poros, por lo que parece que la síntesis del TiO_2 en medio ácido modificaría alguno de estos factores.

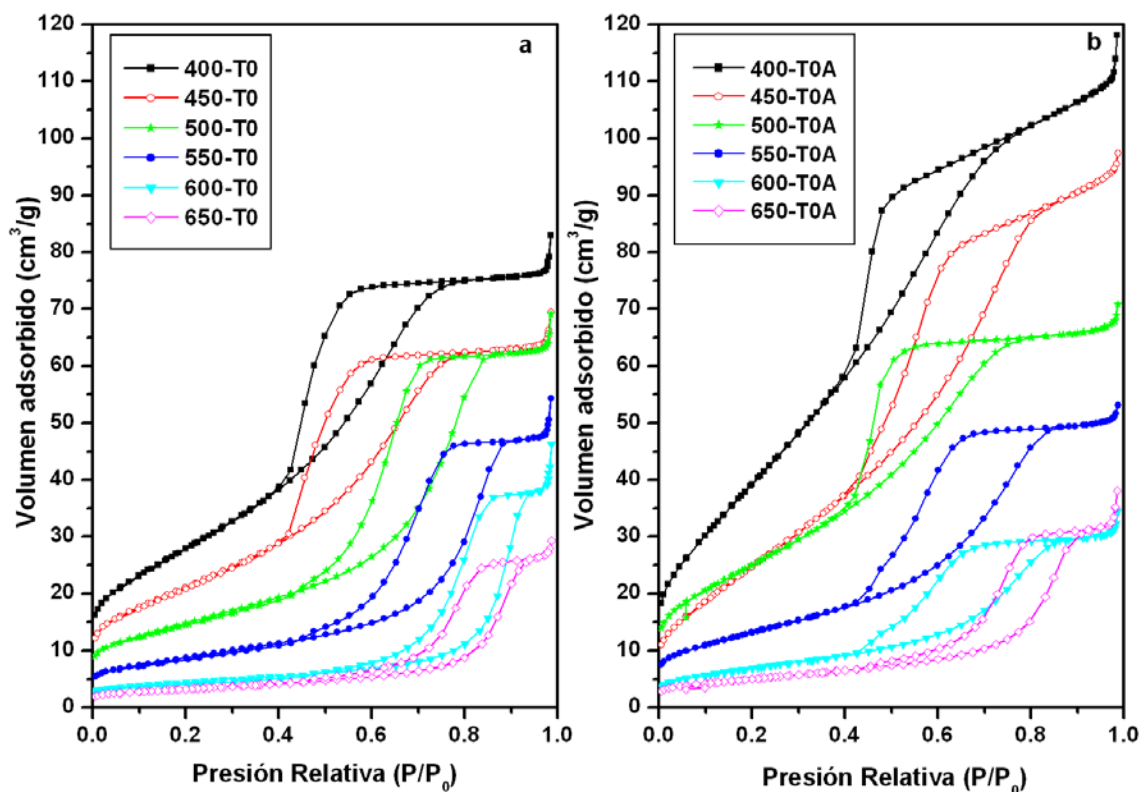


Fig.3.17. – Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los óxidos de titanio a) T0 y b) T0A calcinados a distintas temperaturas.

Como cabe esperar, las áreas superficiales disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación en los materiales, como puede verse en la Tabla 3.9, donde, a modo de ejemplo, se presentan las propiedades texturales de la serie T0. Esto probablemente está relacionado con la sinterización que sufren los cristales de anatasa (de acuerdo con los datos de DRX), la transformación de fases cristalinas y la pérdida del volumen de los mesoporos. Sin embargo, los valores de las áreas superficiales de los dióxidos de titanio, están directamente relacionados con el bajo volumen de mesoporos ó nulo de microporos encontrado en estos

catalizadores, puesto que los valores del área externa, área no asociada a la porosidad, prácticamente corresponde al 95-100 % del valor final de la S_{BET} . Este hecho corrobora que la porosidad existente en este tipo de materiales se debe fundamentalmente a la presencia de mesoporos, lo que puede verse reflejado en la Tabla 3.9 de la serie de TiO_2 (T0). El volumen de macroporo analizado en estos materiales, disminuye a medida que aumenta la temperatura, al igual que ocurre con el volumen de mesoporo.

Tabla 3.9. Parámetros texturales de la serie (T0).

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	$A_{externa}$ (m ² /g)	A_{micro} (m ² /g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	V_{macro} (cc/g)	V_{Total} (cc/g)
400	103.1	98.6	4.5	0.00	0.118	0.185	0.303
450	77.6	72.3	5.3	0.00	0.098	0.166	0.265
500	53.2	48.4	4.8	0.00	0.096	0.108	0.205
550	31.1	27.6	3.5	0.00	0.072	0.100	0.172
600	15.4	12.6	2.8	0.00	0.057	0.061	0.118
650	11.6	10.4	1.2	0.00	0.040	0.085	0.125

Uno de los parámetros que no pasa desapercibido al llevar a cabo el estudio de las propiedades texturales de estos catalizadores, es el aumento que sufre el diámetro medio de poro con la temperatura de calcinación.

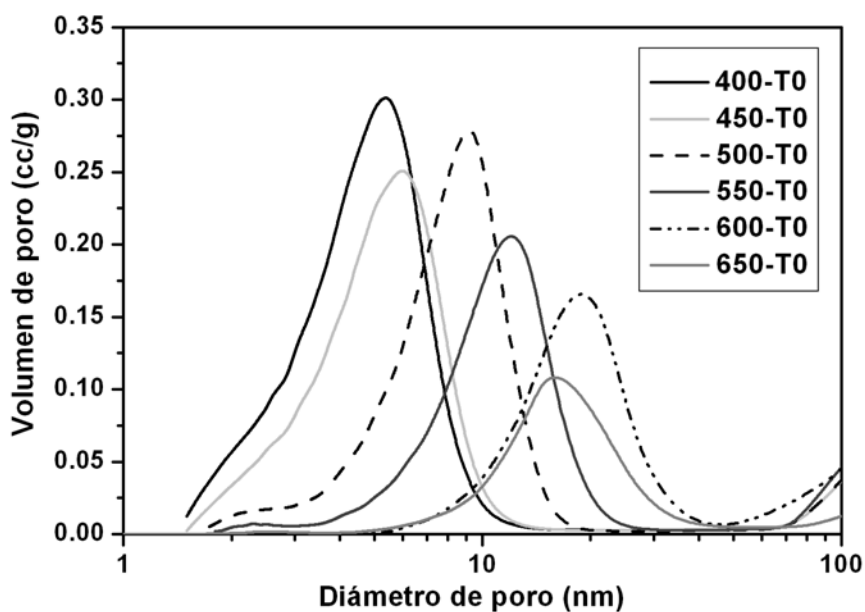


Fig.3.18 – Distribución del tamaño medio de los mesoporos de la serie de catalizadores T0.

En la Figura 3.18 se ha representado la distribución de los mesoporos en función de la temperatura de calcinación para la serie de catalizadores T0. En ella, puede apreciarse que los catalizadores muestran una distribución monomodal en la región de los mesoporos (2-50 nm) y que además, el aumento de la temperatura de calcinación provoca el desplazamiento de los mesoporos hacia diámetros de poro de mayor tamaño, lo que da lugar a la pérdida de su volumen y en consecuencia a una disminución del área superficial.

Por lo tanto, al aumentar la temperatura de calcinación en los catalizadores se produce, además del aumento del tamaño de cristal, la disminución del volumen de meso y macroporos y el aumento del diámetro medio de mesoporo; estos factores explican la disminución drástica del área superficial.

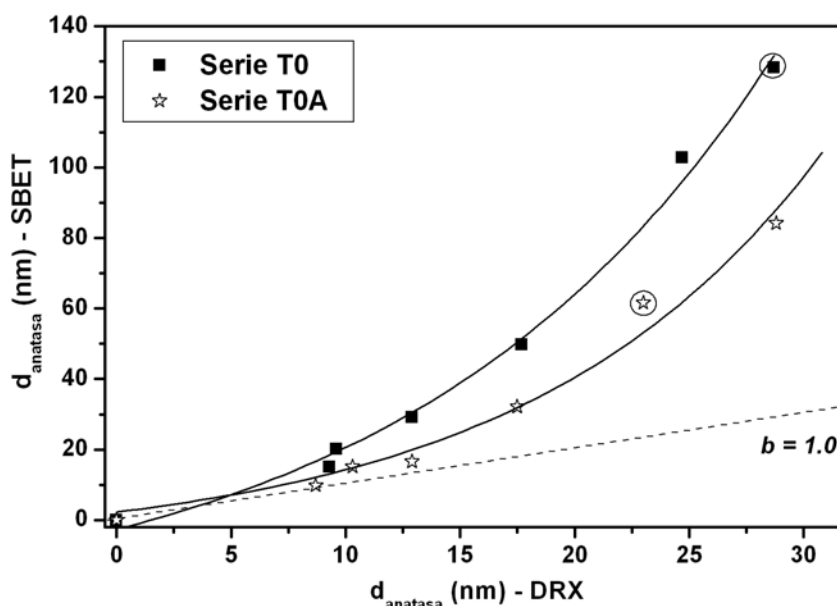


Fig.3.19 – Relación entre el tamaño de partícula efectiva (calculado a través del Área BET) y tamaño de cristal de Scherrer (calculado por DRX); los símbolos dentro de círculos representan sistemas en los que se observa la fase rutilo por DRX (ver texto).

Generalmente, la formación de la estructura mesoporosa encontrada en los catalizadores de TiO₂ se atribuye a la agregación de los cristales del óxido durante la etapa de calcinación [60,61]. Para saber en qué medida los cristales de anatasa sufrirán mayor o menor agregación con la temperatura, se han representado en la Figura 3.19 los tamaños medios de los cristales de anatasa, calculados mediante la ecuación de Scherrer por difracción de rayos X, frente a

los tamaños de partícula catalítica calculados a partir de los datos de S_{BET} [62]. En este último caso, el diámetro medio de partícula catalítica puede ser estimado si se asume que todas las partículas tienen forma esférica y son de tamaño uniforme. La línea discontinua de la Figura 3.19 representa la correlación de pendiente unidad, en la que el tamaño de cristal, calculado a partir de los datos de DRX, coincide con el tamaño de partícula calculado mediante el área BET. Se puede observar que los sistemas calcinados a altas temperaturas muestran una peor correlación en este sentido (menor superficie de la esperada para cristales individuales separados), indicando una mayor influencia de la agregación de los correspondientes cristales.

A través de los resultados de la Figura 3.19 se puede apreciar que el grado de agregación no parece depender completamente de la formación de la fase rutilo en los sistemas. En este sentido, la serie T0A (titania acidificada) parece sufrir menor agregación, a pesar de verse favorecida la formación de rutilo, que la serie de catalizadores sin acidificar (T0). Esto indica que los cambios en los parámetros de síntesis (presencia de aditivos, aniones o cationes y temperatura de calcinación) afecta al reordenamiento de agregados cristalinos de los catalizadores [13].

3.5.2. ESTRUCTURA MESOPOROSA DE LOS Fe-TiO₂

El efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales de los óxidos de titanio dopados con Fe es similar al observado con los óxidos de titanio sin dopar. No obstante, la forma de los ciclos de histéresis ha sufrido ciertas modificaciones dependiendo del contenido del hierro de los catalizadores. El análisis comparativo de los ciclos de histéresis entre los catalizadores sintetizados en esta memoria permite observar algunas diferencias. A modo de ejemplo, en la Figura 3.20 se han representado cuatro catalizadores con distintos contenidos de Fe calcinados a 600 °C en comparación con los catalizadores 600-T0 y 600-T0A. Ha sido elegida esta temperatura de calcinación porque una parte importante del hierro, como se ha podido observar por XPS, ha salido de la estructura cristalina y el efecto de la incorporación del hierro en la forma del ciclo de histéresis aparece mejor definido.

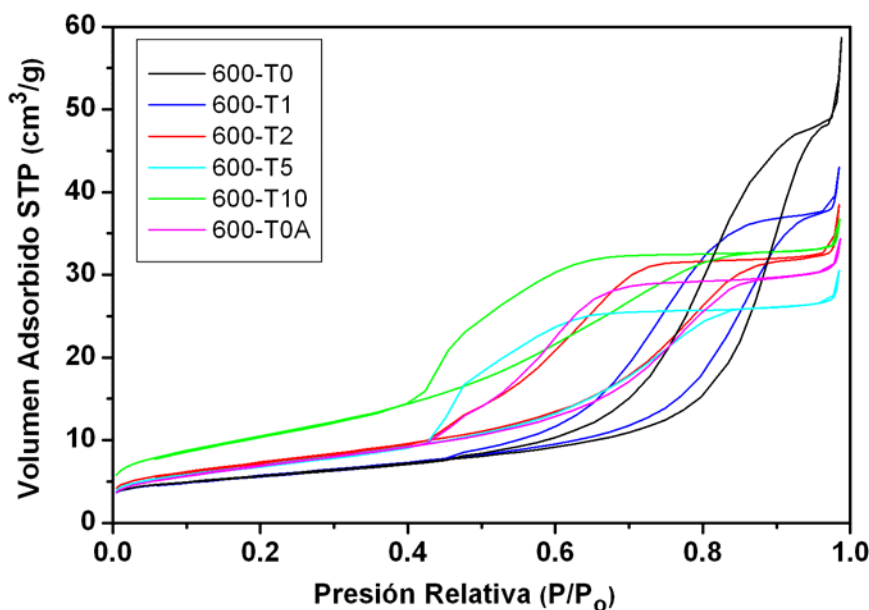


Fig.3.20 – Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los TiO₂ calcinados a 600 °C.

Así, mientras que en la isoterma del catalizador 600-T0 se observa un ciclo de histéresis del tipo H1, característica de materiales con una estrecha distribución en el tamaño medio de sus mesoporos, en los catalizadores dopados con hierro se observa que, a medida que aumenta el contenido de hierro, el ciclo de histéresis se desplaza hacia presiones relativas inferiores y se aproxima más a un ciclo de histéresis tipo H2, propio de materiales mesoporosos constituidos por partículas esféricas y caracterizado por presentar una meseta a presiones altas y una rama de desorción de pendiente más pronunciada que la de la adsorción. Esto es importante puesto que la forma de los poros de los materiales mesoporosos viene definida por la forma de su ciclo de histéresis. Sin embargo, la porosidad de materiales mesoporosos con ciclos de histéresis tipo H2 es generalmente muy compleja y tiende a presentar estructuras con poros interconectados entre sí de diferentes formas y tamaños. Estos tipos de mesoporos tienen una relativamente amplia distribución en su tamaño medio de poro y una forma, que a menudo viene descrita como poros del tipo “*cuello de botella*” que, como su nombre indica, están formados por cuerpos anchos y cuellos estrechos [63]. En cambio, los ciclos de histéresis del tipo H1, presentan una estrecha distribución de poros uniformes y se relacionan más con poros en forma “*tubular*” [63]. Por otro lado, el menor diámetro de mesoporo observado en los catalizadores con altos porcentajes de hierro, podría estar relacionado con la manera en la que se introduce el Fe en el catalizador. Sistemas con altos contenidos de hierro dan lugar a la existencia de Fe no sustituido en la red que podría

depositarse superficialmente sobre los catalizadores al aumentar la temperatura de calcinación, dando lugar a un taponamiento y/o estrechamiento de los poros hacia la formación de poros de “cuellos de botella” propios de los ciclos de histéresis H2. Esto explicaría el cambio morfológico observado en los ciclos de histéresis de las isothermas y el cambio morfológico de los mesoporos con el aumento del contenido de hierro y la temperatura de calcinación.

Por otro lado, el catalizador preparado en medio ácido 600-T0A (Figura 3.20), exhibe una forma de isoterma más parecida a la de los catalizadores dopados que al propio óxido de titanio puro 600-T0; éste posee un área superficial y una distribución de mesoporos mayor. Además, el diámetro de poro de toda la serie no sufre una apertura tan amplia con el aumento de la temperatura de calcinación como en la serie de catalizadores T0, lo cual confirma que la reorganización de los agregados producida por la adición de iones (H^+ , NO_3^-) también se ve reflejada en la morfología de los ciclos de histéresis y en el tamaño medio de los mesoporos.

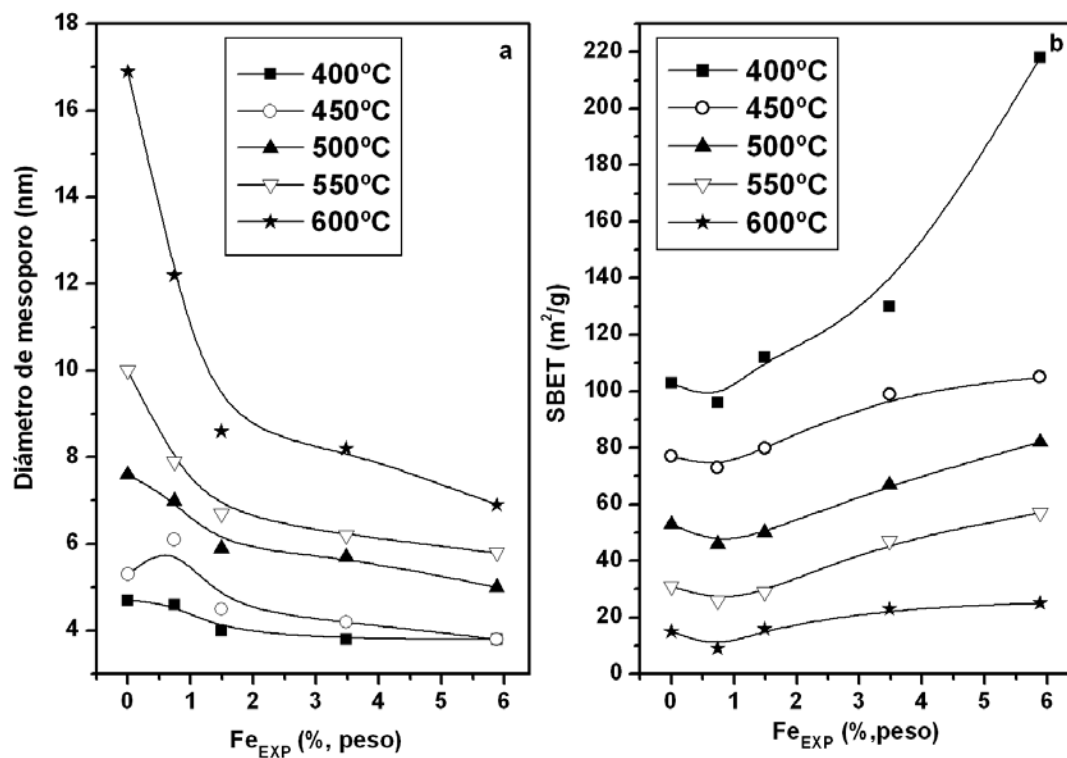


Fig.3.21 –a) Variación del tamaño medio de los mesoporos y b) variación del SBET de los catalizadores en función del porcentaje de Fe experimental en peso a distintas temperaturas.

En la Figura 3.21.a se ha representado la variación del diámetro medio de mesoporo de los catalizadores en función del porcentaje de Fe en peso para las distintas temperaturas de calcinación. Se observa que cuando la concentración de Fe aumenta, el valor medio de mesoporo disminuye ligeramente para una misma temperatura. A medida que la temperatura de calcinación aumenta, este efecto se hace más pronunciado, y como consecuencia, los catalizadores con altos contenidos de hierro presentan poros de diámetro medio mucho menor que el TiO₂ sin dopar [64]. Este efecto podría correlacionarse en cuanto con la posible presencia creciente de fases ricas en hierro, que podrían quedar segregadas, al aumentar el contenido de dopante en las muestras, tal y como se ha observado por EPR, XPS y UV-Vis. En consecuencia, se observa siempre que el diámetro medio de mesoporo es menor para muestras dopadas con hierro, por ello, el área superficial no disminuye tan drásticamente en los catalizadores de Fe-TiO₂ como en el caso del TiO₂ puro y por lo tanto los catalizadores dopados presentan áreas superficiales relativamente mayores a una misma temperatura de calcinación, Figura 3.21.

3.6. OTRAS PROPIEDADES SUPERFICIALES

La espectroscopía infrarroja, a través de las frecuencias de vibración, puede proporcionarnos valiosa información tanto del tipo de interacción del agua con la superficie del catalizador como sobre el comportamiento y cantidad relativa de los grupos OH superficiales, cuya implicación en los procesos fotocatalíticos puede resultar fundamental.

En la Figura 3.22 se muestran los detalles de los espectros DRIFTS realizados a los catalizadores de TiO₂ calcinados a distintas temperaturas y registrados a $T^{\#}$ ambiente. Los espectros fueron registrados sin someter a las muestras a tratamientos previos de evacuación por lo que las bandas que se observan en el espectro pueden contener vibraciones procedentes de las moléculas de agua fisisorbidas, que pueden enmascarar las bandas correspondientes a grupos OH libres del TiO₂.

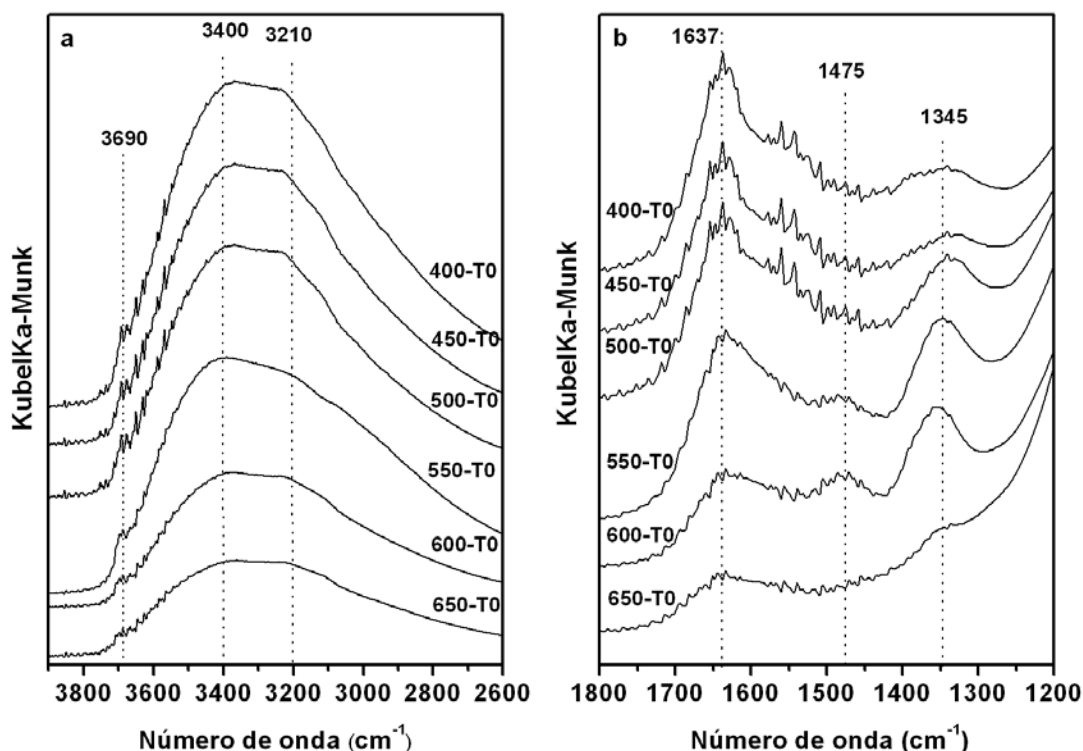


Fig.3.22 - Espectros DRIFTS del dióxido de titanio puro (serie T0) calcinados a diferentes temperaturas.

En primer lugar, en estos espectros, cabe destacar la presencia de una banda ancha distinguible entre 3800 y 2600 (Figura 3.22.a), correspondiente a un modo de estiramiento vibracional de los grupos O-H libres en la superficie o de agua fisisorbida [65], la cual está centrada alrededor de 3400 cm^{-1} y posee un hombro a 3210 cm^{-1} ; además, se observa una banda a 1637 cm^{-1} (Figura 3.22.b). En principio, todas estas bandas son atribuibles a la presencia de agua fisisorbida aunque podría tener también contribuciones de grupos hidroxilo superficiales relativamente próximos entre sí y afectados por enlaces de hidrógeno; la banda a 1637 cm^{-1} corresponde al modo de flexión H-O-H [44,66], mientras que las bandas a 3400 y 3210 cm^{-1} están relacionadas con los modos de tensión de OH acoplados.

En cualquier caso, la presencia de la banda centrada a 1637 cm^{-1} confirma la existencia de H_2O molecular en la superficie de los catalizadores (modo de deformación δOH de moléculas de H_2O débilmente adsorbidas) y en la que se puede observar una disminución conforme la temperatura de calcinación aumenta. Además, la intensidad de esta banda decrece en paralelo a la intensidad de las bandas anchas a 3400 y 3210 cm^{-1} , lo que sugiere

que todas ellas pertenecen al mismo tipo de especie (agua fisisorbida). Por otro lado, se detecta una banda a 3690 cm^{-1} , de baja intensidad, que puede asociarse al modo de vibración de grupos hidroxilos superficiales relativamente aislados [67,68].

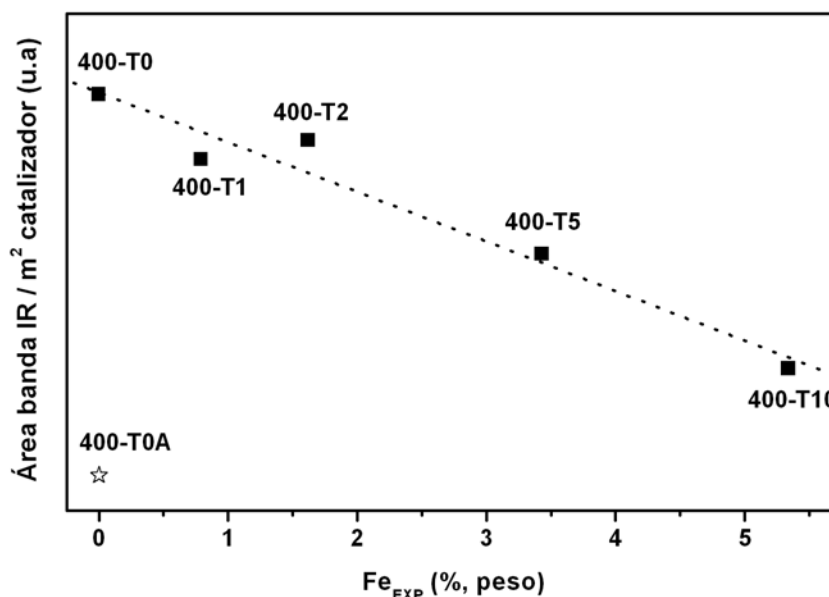


Fig.3.23 – Variación del área de las bandas de IR en el rango $3900\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, normalizada por m^2 de catalizador, en función del contenido de Fe presente.

El resto de bandas que se detectan en los espectros (a 1345 y 1475 cm^{-1}) indican la presencia de impurezas que podrían estar relacionadas con especies hidrocarbonadas, carboxilatos o nitratos. En cualquier caso, los espectros presentados en la Fig. 3.23 indican que las superficies de los catalizadores están hidratadas/hidroxiladas. La intensidad de las bandas correspondientes disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación, lo que debe estar fundamentalmente relacionado con la correspondiente pérdida de área superficial. Las muestras preparadas con hierro (no mostradas) presentan las mismas características y bandas que las de su TiO_2 de referencia, con la diferencia de que la intensidad de las mismas disminuye conforme aumenta el contenido en Fe.

Con el fin de establecer comparaciones entre el nivel de hidratación de los distintos catalizadores en función del contenido de hierro, se ha representado en la Figura 3.23 el área comprendida bajo la curva de la banda ancha en el intervalo de $3900\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, frente al contenido de hierro en peso experimental de los catalizadores. Para este estudio se han

escogido los catalizadores calcinados a menor temperatura con la intención de aumentar la precisión de los cálculos y minimizar errores. En esta Figura 3.23, se observa una disminución del área de la banda en los catalizadores de Fe-TiO₂ con respecto a la obtenida para el TiO₂. Esta disminución además, se hace mayor al aumentar el contenido de Fe presente en la solución sólida. Considerando que dichas bandas están relacionadas con agua fisorbida, esto indica que la introducción de hierro produce una disminución de la hidrofiliicidad de la titania. En este sentido, Nagaveni y col, han observado la misma tendencia en TiO₂ dopado con Ce, Fe o Cu [69]. Por otro lado, el catalizador 400-T0A muestra una intensidad relativamente baja de dicha banda ancha en comparación con el catalizador 400-T0, lo que indica una fuerte modificación superficial debido a la adición del HNO₃ durante la síntesis.

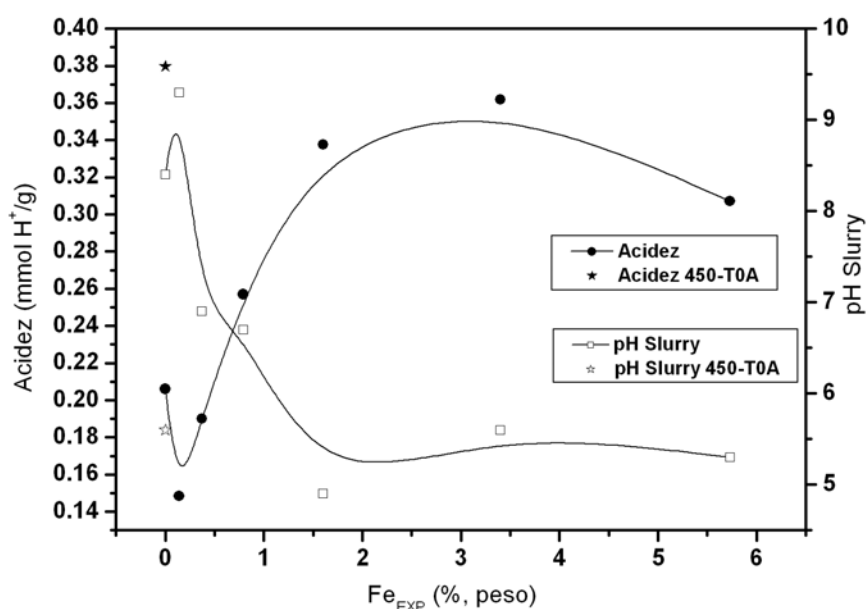


Fig 3.24 – Acidez y medida del pH slurry de los catalizadores Fe-TiO₂ calcinados a 450 °C.

Así mismo, se ha realizado un estudio sobre la acidez superficial de algunas de las muestras sintetizadas a través de la realización de isothermas de adsorción/desorción de NH₃. En este tipo de análisis se ha evaluado la acidez superficial en función del contenido de Fe en el TiO₂ a una misma temperatura de calcinación. En la Figura 3.24 aparecen representados los valores de acidez superficial de los catalizadores calcinados a 450 °C frente al contenido de Fe en peso. Se puede observar que la introducción de Fe en el óxido de titanio, produce un

ligero aumento de la acidez de la titania pura apreciándose una crecida exponencial y un valor máximo alrededor del 3.4% en peso.

De forma paralela, se midió el pH slurry de estos catalizadores. El pH slurry corresponde a una suspensión de TiO_2 saturado que confiere un carácter ácido o básico al agua desionizada dependiendo de cómo se produzca la transferencia de protones de la superficie del catalizador hacia el medio acuoso. El óxido de titanio puro medido por este método presenta una superficie básica, siendo su pH slurry de 8.2. En este sentido, la tendencia observada en el pH slurry con los catalizadores de Fe-TiO_2 se correlaciona con los valores de acidez y confirma que la incorporación del hierro confiere un ligero carácter ácido a los catalizadores.

Por último, en la Figura 3.24, se ha comparado el valor de la acidez de la muestra de TiO_2 preparada en medio ácido (T0A) con la del TiO_2 de referencia y sus pHs slurry. En este caso, en el catalizador 450-T0A se aprecia un importante aumento de la acidez superficial con la consiguiente disminución del pH slurry, lo que demuestra que es posible sintetizar catalizadores con mayor acidez superficial que el TiO_2 de referencia mediante la acidificación de la fase acuosa durante la síntesis de los catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. H. Chem, S. H. Wu, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1354
- [2] Y. P. Sun, P. Atorngitjawat, M. J. Meziani, *Langmuir*, 17 (2001) 5707
- [3] S. Ersson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 207
- [4] M. D. Hernández Alonso. *Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocristalino modificado con Zr*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- [5] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, A. Moreno, J. L. G. Fierro, A. Martínez-Arias, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27 (2003) 205
- [6] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735
- [7] M. Anderson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1067
- [8] M. V. Rao, K. Rajeshwar, V.R. Vernerker, J. Dubow, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1987
- [9] S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*(81) (1985) 61
- [10] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao., *Catal. Today* 93-95 (2004) 863
- [11] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurmauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545
- [12] W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, S. J. Moon, *J. Colloid Interface Sci.*, 191 (1997) 398.
- [13] W. W. So, S. B. Park, S. J. Moon, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1998) 1219
- [14] W. Chunying, Y. Yinghong, D. Xingyi, H. Weiming, G. Zi, *Catal. Today* 93-95 (2004) 863
- [15] J. Yu, J. C. Yu, M. K.-P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, *J. Catal.*, 217 (2003) 69
- [16] J. A. Navío, G. Colón, M. I. Litter, G. N. Bianco, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (1996) 267
- [17] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481
- [18] Y. Lida, S. Ozaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 (1961) 120
- [19] A. Nobile, M. W. Davis, *J. Catal.*, 116 (1989) 383
- [20] M. M. Olivera, D. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1903
- [21] S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2730
- [22] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, *J. Raman Spectroscopy* 26 (1995) 57
- [23] Y. Djaoued, R. Brüning, D. Bersani, P. P. Lottici, S. Badilescu, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2618

- [24] J. D. Martín Ramos, N° Reg: 08605, © 1990.
- [25] R. Jenkins, R. L. Zinder, *Introduction to X-Ray Power Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc. Nueva York(1996)
- [26] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, EEUU (1959)
- [27] X. -D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 21 (2001) 3512-3514
- [28] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulch, P. Knauth. *Chem. Mater.*, **17** (2005) 2378
- [29] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Fuerte, J. C. Conesa, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 6075
- [30] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Appl. Catal. B Environ*, **58** (2005) 193
- [31] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4063.
- [32] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A*, **180** (2006) 196
- [33] C-Y. Wang, C. Böttcher, D. W. Bahnemann, J. K. Dormán, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 2322.
- [34] D. Versani, P. P. Lottici, X. -Z. Ding, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1) (1998) 73
- [35] S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2730.
- [36] R. A. Spurr and H. Myers, *Anal Chem.*, **29** (1957) 760
- [37] R. I. Bickely, T. González-Carreño, J. S. Lees, L. Palmisano, R. I. Tilley, *J. Solid State Chem.*, **92** (1991) 178
- [38] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokiedo, M. Matsumura, *J. Catal.*, **203** (2001) 82.
- [39] A. Amorelli, J. C. Evans, C. C. Rowlands, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I* **85** (1989) 4031.
- [40] D. Gasoil, G. Minelli, M. Valigi, *Mater. Chem. Phys.*, **21** (1989) 93
- [41] P. M. Rao, B. Viswanathan, R. P. Viswanathan, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 4980
- [42] M. I. Litter, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **98** (1996) 171
- [43] R. I. Bickley, T. González-Carreño, L. Palmisano, *Mater. Chem. Phys.*, **29** (1991) 475
- [44] J. A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M. I. Litter, *Appl. Catal. A Gen.*, **177** (1999) 111
- [45] E. Piera, M. I. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, M. A. Anderson, *Appl. Catal. B Environ.*, **46** (2003) 671

- [46] M. Kang, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **197** (2003) 173
- [47] Y. – H. Zhang, A. Séller, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2537
- [48] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Lida, *J. Phys. Chem. Solid*, **40** (1979) 1129.
- [49] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *J. Phys. Chem. Solid.*, **63** (2002) 1909
- [50] X. Li, P. – L. Yue, C. Kotal, *New J. Chem.* **27** (2003) 1264.
- [51] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 16646.
- [52] K. M. Reddy, S. V. Manorama, A. R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2002) 239
- [53] F. Fresno. *Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocristalino dopado con Sn*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [54] M. Gratzael, R. F. Howe, *J. Phys. Chem.*, **95** (1990) 274
- [55] R. Aasa, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 3919.
- [56] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. Solid*, **32** (1971) 2529
- [57] J. Miguel Campos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), Biblioteca de Ciencias, CSIC, Madrid (2003), Cap. 12
- [58] A. Glisenti, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **153** (2000) 169
- [59] <http://www.lasurface.com>
- [60] J. G. Yu, J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. K. Ho, B. Cheng, X. J. Zhao, J. C. Zhao, *J. Catal.* **217** (2003) 69.
- [61] J. G. Yu, J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. K. Ho, B. Cheng, X. J. Zhao, J. C. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 13871
- [62] G. Kraus, J. W. Ross, L. A. Girifalco, *Phys. Chem.*, **57** (1953) 330
- [63] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Ed. Academic Press 1999, 323.
- [64] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, H. Yu, *Mater. Chem. Phys.*, **93** (2005) 159
- [65] H. Zhou, Y. S. Lin, *Appl. Catal. A*, **265** (2004) 35.
- [66] Y. Suda, T. Morimoto, *Langmuir*, **3** (1987) 786
- [67] L. F. Scatena, G. L. Richmon, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 11240
- [68] L. F. Scatena, M. G. Brown, G. L. Richmond, *Sci.*, **292** (2001) 908.
- [69] K. Navageni, M. S. Hegde, G. Madras, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20204

Capítulo 4.

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN
EL LABORATORIO**

4. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN EL LABORATORIO

En este capítulo se muestran los resultados de actividad obtenidos en la degradación de la molécula de fenol que ha sido tomada como modelo de contaminante tipo en fase acuosa. Para ello, se ha utilizado un reactor de laboratorio con lámpara de inmersión de alta presión de mercurio explicado anteriormente en el apartado 2.3.1 de esta memoria.

En primer lugar se ha estudiado la influencia que determinados parámetros empleados durante las etapas de preparación de los catalizadores, como la temperatura de calcinación, el pH de síntesis o el contenido en hierro ejercen sobre la degradación fotocatalítica de fenol. Por otro lado, se ha analizado también la influencia que algunas variables de operación, como el valor inicial del pH del medio, el tipo de agente oxidante empleado (oxígeno o peróxido de hidrógeno), o incluso el empleo o no de un filtro UV para aislar la componente de luz visible, ejercen en el comportamiento final de los catalizadores analizados.

4.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN SELECCIONADAS

La selección de las condiciones de operación, elegidas para la realización de los estudios de actividad fotocatalítica en el laboratorio, están basadas en un estudio preliminar realizado con el fotoreactor de la casa HELIOSQUARTZ utilizando el dióxido de titanio comercial P25 como catalizador. En la Tabla 4.1 se han mostrado algunos de los resultados obtenidos de estos ensayos preliminares.

Tabla 4.1. Condiciones de operación estudiadas con la P25 a 300 minutos de tiempo de irradiación.

[catalizador] (mg/L)	[Fenol] (mg/L)	Caudal de O ₂ (Ncc/min)	X _{TOC} (%)
200	100	200	36
500	100	200	54
1000	100	200	58
500	80	200	52
500	50	200	89
500	25	200	86
500	50	100	97
500	50	10	92

En base a todos estos resultados, se seleccionaron las condiciones de operación recogidas en la Tabla 4.2 como las óptimas para llevar a cabo el estudio comparativo de los distintos catalizadores estudiados.

Tabla 4.2 Condiciones de operación elegidas en los experimentos de fotocatalisis en el laboratorio.

[Cat] (mg/L)	Caudal O ₂ (Ncc/min)	[Fenol] (mg/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	pH _{INICIAL}
500	100	50	~25	300	6

Previamente a la realización de los experimentos, se midió la capacidad de adsorción de la molécula de fenol sobre los catalizadores en ausencia de irradiación que fue evaluada en las mismas condiciones en las que se han realizado las reacciones fotocatalíticas. Con todo ello, se ha observado que la adsorción de fenol sobre los catalizadores de TiO₂ y TiO₂ dopados con Fe es poco significativa en comparación con los niveles de conversión obtenidos, no pasando en ningún caso de un 4 %.

4.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Este apartado pretende estudiar en qué medida afectan las variables de síntesis a la actividad de los catalizadores. Para ello se han analizado tres variables: la temperatura de calcinación, el contenido del hierro y el pH de las micromicelas empleadas para la síntesis.

4.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN Y DEL CONTENIDO DE Fe

En la Figura 4.1 se ha representado la conversión de Carbono Orgánico Total (TOC) obtenida de las reacciones realizadas con TiO_2 calcinados a diferentes temperaturas y con diferentes contenidos de Fe. La representación en tres dimensiones de estas tres variables da lugar a una superficie tridimensional, donde se observa un máximo de conversión de TOC del 50% (tras 300 minutos de tiempo de irradiación), obtenido con un TiO_2 sin dopar calcinado a 500 °C (muestra 500-T0).

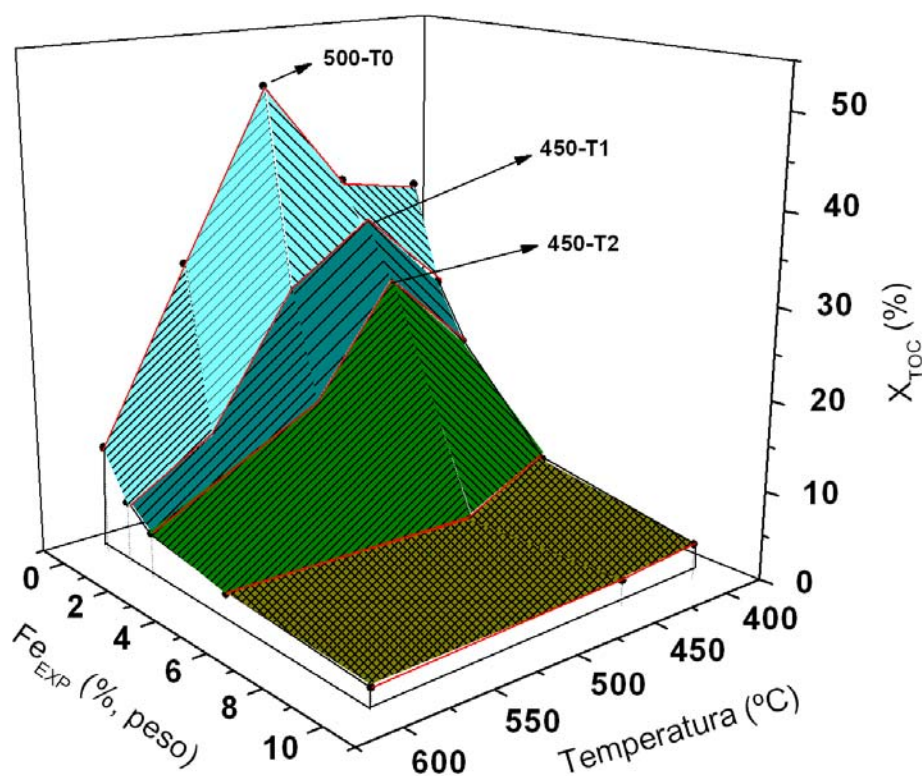


Fig 4.1. – Relación tridimensional entre la conversión de TOC alcanzada durante la fotooxidación de fenol tras 300 minutos de iluminación para los distintos catalizadores sintetizados en función de la temperatura de calcinación y el contenido de Fe.

Las líneas dibujadas en rojo en la Figura 4.1 unen los puntos correspondientes a catalizadores de una misma serie (calcinados a distintas temperaturas). De este modo, se puede observar que el catalizador 500-T0 es el que mayor conversión alcanza de la serie T0, mientras que los catalizadores 450-T1 y 450-T2 son los que mayor conversión alcanzan de las series dopadas

con hierro. Además, en líneas generales, en esta figura puede observarse un fuerte descenso de la actividad, por un lado, al aumentar el contenido de Fe en los catalizadores, y, por otro, al aumentar la temperatura de calcinación a partir de los 500 °C. Por lo tanto, se podría decir que a temperaturas menores de 500 °C y concentraciones por encima del 1.3% de Fe experimental en peso, la conversión de TOC disminuye drásticamente.

No obstante, la actividad de los catalizadores estará determinada por conjunto de propiedades químicas y físicas. En este sentido, se observa que los catalizadores que han alcanzado mejores resultados de conversión de TOC, presentan tamaños de cristales de anatasa del orden de los 11-13 nm, lo que se ha observado que está de acuerdo con altos valores de actividad encontrados en la bibliografía [1,2,3]. De esta manera, el catalizador 500-T0, con estructura cristalina anatasa y tamaño medio de cristal de 12.9 nm, ha presentado el máximo de conversión de materia orgánica en las condiciones estudiadas de todos los de su serie, lo que demuestra que la temperatura de calcinación afecta y modifica en gran medida las propiedades químicas estructurales de los TiO₂. Esto mismo ocurre con los catalizadores 450-T1 y 45-T2, los cuales presentan tamaños de cristal de anatasa de 10.2 y 11.0 respectivamente.

En este sentido, el análisis de las propiedades químico-físicas de los catalizadores llevado a cabo en el capítulo 3, ha puesto de manifiesto que el aumento en la temperatura de calcinación produce la disminución del área superficial de todos los catalizador (dopados y sin dopar). Esto no quiere decir, en ningún caso, que catalizadores con bajas áreas superficiales no puedan alcanzar una alta conversión de materia orgánica, como ocurre con el catalizador 500-T0 (53 m²/g). Y del mismo modo, catalizadores con áreas superficiales altas también pueden venir acompañados de un alto número de defectos cristalinos que favorecen la recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados provocando la disminución de la actividad [4,5]. Esto es lo que se ha observado en los catalizadores de TiO₂ calcinados a 400 y 450 °C con áreas de 103 y 77 m²/g respectivamente o con los catalizadores 400-T1 (96 m²/g) y 400-T2 (112 m²/g) de las series T1 y T2.

Con respecto a los catalizadores dopados, se ha observado que el aumento de la temperatura de calcinación y la alta concentración de catión dopante, favorece la segregación de fases ricas en Fe en la superficie de los óxidos, lo que podría provocar un aumento del número de defectos que den lugar a una mayor recombinación e⁻/h⁺ superficial [6]. Esto es lo que se

observa en la Figura 4.1 cuando aumenta la concentración de Fe en los catalizadores por encima de un 1.3% en peso o cuando se aumenta la temperatura de calcinación por encima de los 500 °C en las series T1 y T2. Por lo tanto, el hecho de que los catalizadores dopados que mayor actividad han proporcionado sean los catalizadores con porcentajes de Fe entre el 0.7 y el 1.3% hace pensar que, podría estar relacionado con la buena dispersión del Fe en la estructura anatasa, tal y como se ha visto en el capítulo 3, y por lo tanto, con la posible formación de soluciones sólidas homogéneas que favorezcan la actividad de los catalizadores 450-T1 y 450-T2 [7].

Por consiguiente y a la vista de los resultados preliminares se podría decir que el dopaje con Fe no ha mejorado la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la degradación de fenol para las condiciones de operación aquí empleadas. La actividad de estos catalizadores disminuye al aumentar la concentración de Fe y al aumentar la temperatura. No obstante, se ha observado que existe una concentración óptima de Fe para un catalizador con un 0.7% en peso de hierro y calcinado a 450 °C (450-T1).

4.2.2. INFLUENCIA DEL pH DE SÍNTESIS

Un aspecto importante a tener en cuenta a la hora de analizar el comportamiento de los distintos sistemas catalíticos preparados a lo largo de esta memoria, es la influencia que pueden llegar a ejercer determinados parámetros, durante las etapas de síntesis, en la fotodegradación final del fenol. Entre ellos, se ha analizado la influencia que el pH del medio empleado para la preparación de los catalizadores ejerce sobre las propiedades físico-químicas finales del TiO₂ (serie de catalizadores T0A). De este modo, se estudió el efecto de añadir HNO₃, como agente acidificante de la fase acuosa de las micromicelas, durante la etapa de síntesis (ver Tabla 2.1). Se sabe que la presencia de ciertos aditivos o agentes dopantes en el medio de cristalización de cualquier óxido metálico puede llegar a provocar variaciones importantes, tanto en su estructura cristalina, como en sus propiedades químicas superficiales [8,9].

En este sentido, los datos de caracterización han puesto de manifiesto las diferencias existentes entre los sistemas de la serie T0 y T0A tanto a nivel estructural como a nivel superficial (ver secciones 3.2.1, 3.5.1 y 3.6). Así, a modo de resumen, se obtuvo un TiO₂

(450-T0) con una acidez de 0.21 mmol/ y un pH slurry de 8.4 cuando el pH de la fase acuosa de síntesis es de 6, mientras que acidificando hasta pH de 1.8 se obtuvo una titania ácida (450-T0A) con una acidez mayor, 0.38 mmol/g y un pH slurry ligeramente ácido, de 5.6.

La modificación de estas propiedades debido a la acidificación de la fase acuosa durante la síntesis del TiO_2 también ha dado lugar a diferencias apreciables en la fotoactividad de los catalizadores durante la degradación de fenol, como queda reflejado en los resultados de la Figura 4.2.

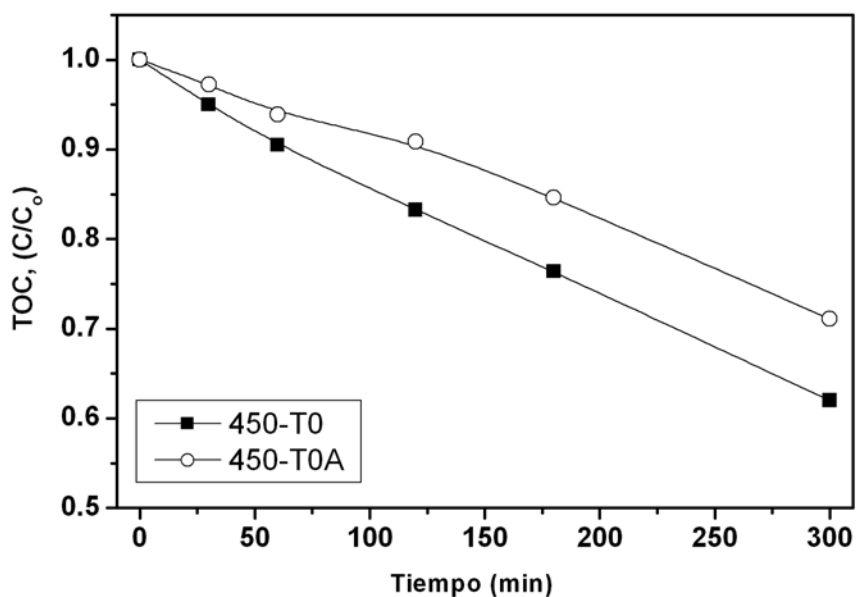


Fig 4.2 – Evolución de la degradación de TOC para los catalizadores 450-T0 y 450-T0A a $[\text{pH}]_0 = 6$.

En ambos catalizadores, se observa un descenso de la concentración de TOC a medida que aumenta el tiempo de iluminación, sin embargo, el catalizador 450-T0 presenta mayor velocidad que su análogo acidificado. Considerando las diferencias específicas entre estos dos sistemas, los datos apuntan a que la disminución de la basicidad superficial y la disminución de la hidratación superficial del TiO_2 no favorecen la degradación de la molécula de fenol en las condiciones estudiadas.

4.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Un gran número de variables extrínsecas podría afectar al proceso de oxidación-reducción fotocatalítico y, en consecuencia, resultar determinante para la eficiencia global del proceso. En este apartado se estudian algunas de estas variables de reacción y se analiza la influencia de éstas en la actividad de algunos catalizadores seleccionados.

4.3.1. INFLUENCIA DEL pH INICIAL DE REACCIÓN

Se sabe que el efecto del pH del medio afecta de forma significativa a la superficie del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, lo que se pone de manifiesto en posibles alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. Debido a esto, se ha realizado un estudio acerca de la influencia del pH del medio de reacción eligiendo los valores de pH de 3 y 6; este último es directamente el que resulta tras la disolución de fenol (50 mg/L) en agua destilada. Para este primer estudio de las variables de reacción catalítica se seleccionó la serie de catalizadores calcinados a 450 °C, dado que a esta temperatura se obtuvieron elevadas conversiones de TOC en la mayoría de ellos y los tamaños de cristal de anatasa aparecen dentro del intervalo establecido en la bibliografía como óptimos en procesos fotocatalíticos, del orden de los 10 nm [1,2,3].

Los resultados obtenidos a los dos pH de trabajo seleccionados se muestran en las Figuras 4.3 y 4.4, respectivamente. En líneas generales, se observa siempre una disminución del TOC con el tiempo de iluminación, independientemente del pH inicial de trabajo seleccionado. Sin embargo, esta evolución es diferente dependiendo del contenido de Fe en el catalizador y del pH de trabajo. De este modo, cuando la reacción se lleva a cabo a un pH inicial ligeramente ácido (6), Figura 3.21, los catalizadores dopados con altos contenidos de Fe presentan variaciones mínimas en la evolución de la concentración de TOC, mientras que los sistemas con bajos contenidos de Fe, han dado lugar a los mejores resultados de actividad. Por consiguiente, puede establecerse que la degradación de TOC a $[pH]_0 = 6$ disminuye a medida que aumenta el contenido de Fe en los catalizadores de la serie 450.

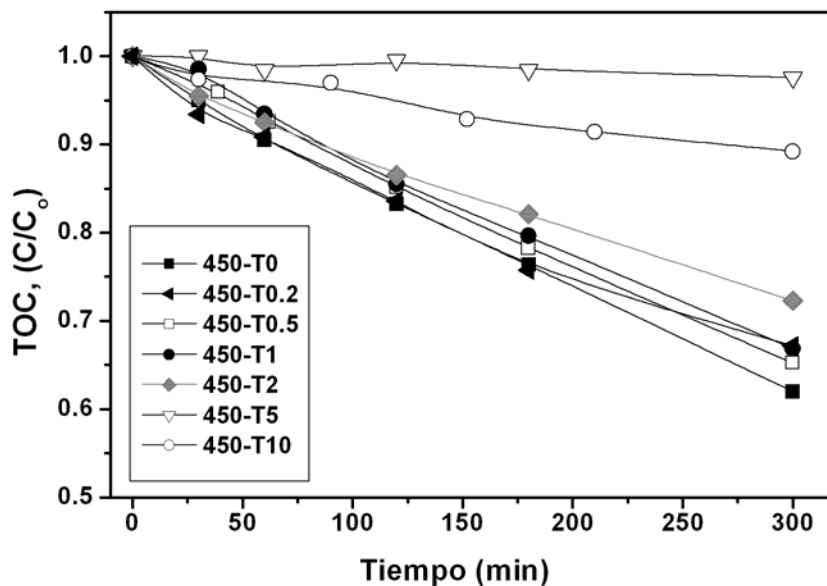


Fig. 4.3 – Evolución de la concentración de TOC para los catalizadores calcinados a 450 °C a $[pH]_0 = 6$.

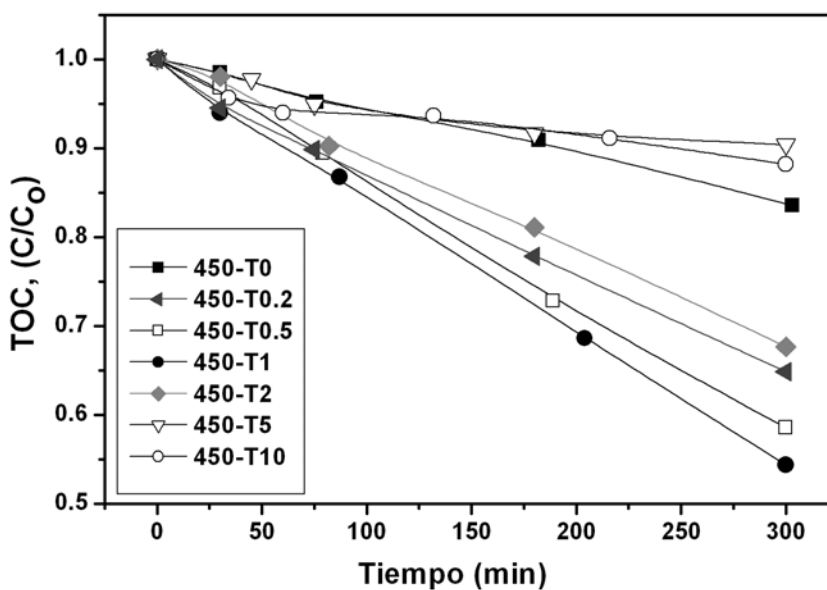


Fig. 4.4 – Evolución de la concentración de TOC para los catalizadores calcinados a 450 °C a $[pH]_0 = 3$.

No obstante, al disminuir el pH inicial hasta valores más ácidos (3) se observa un efecto positivo del dopaje con hierro, como queda patente en los resultados de la Figura 4.4. De nuevo, los catalizadores con altos contenidos de hierro (series T5 y T10) dieron lugar a

peores resultados de fotoactividad. Por el contrario, catalizadores con contenidos de Fe inferiores a un 1.3% en peso mejoran los resultados en comparación con el catalizador sin dopar 450-T0. Por tanto, se observa la existencia de una concentración óptima de dopante en torno a un 0.7% en peso de Fe bajo estas condiciones. En este sentido, en la bibliografía científica se ha descrito el efecto positivo del dopaje con Fe para este tipo de procesos [10,11,12]. En el caso de Nahar y col., el óptimo de hierro en sus catalizadores alcanza conversión máxima de fenol cuando la concentración de Fe es de un 0.5% atómico [13]; a este respecto la conversión obtenida por el catalizador 450-T0.5 (equivalente a un 0.4% de Fe en peso) es prácticamente la misma que para el catalizador 450-T1, por lo que los resultados obtenidos están de acuerdo con los estudios realizados por estos autores [13].

Si se compara la influencia que el contenido en hierro ejerce en la fotodegradación de fenol a los dos pH iniciales estudiados, Figura 4.5, se observa, por lo general, una mayor conversión de TOC al iniciar la reacción al pH más ácido.

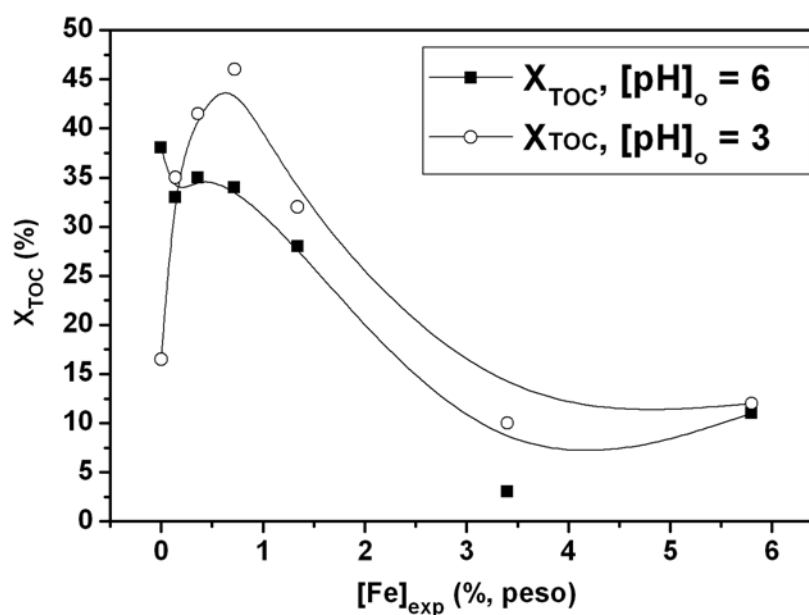


Fig 4.5 – Variación de la conversión de TOC en función del % de Fe experimental para los catalizadores calcinados a 450 °C.

Con respecto a esto, un gran número de trabajos relacionados con la formación de especies reactivas producidas en los procesos de oxidación avanzada, han observado que ciertos mecanismos alternativos de formación de radicales reactivos proceden únicamente de

valores de pH de trabajo ácidos. Un ejemplo de ello es la formación de H_2O_2 vía HO_2^\bullet , que aparentemente sólo se produce a pH relativamente ácido (por debajo de 4.8, según [14,15] o la formación de radicales H^\bullet , favorecidos también a pH ácidos [16], que en definitiva, incrementan la actividad final.

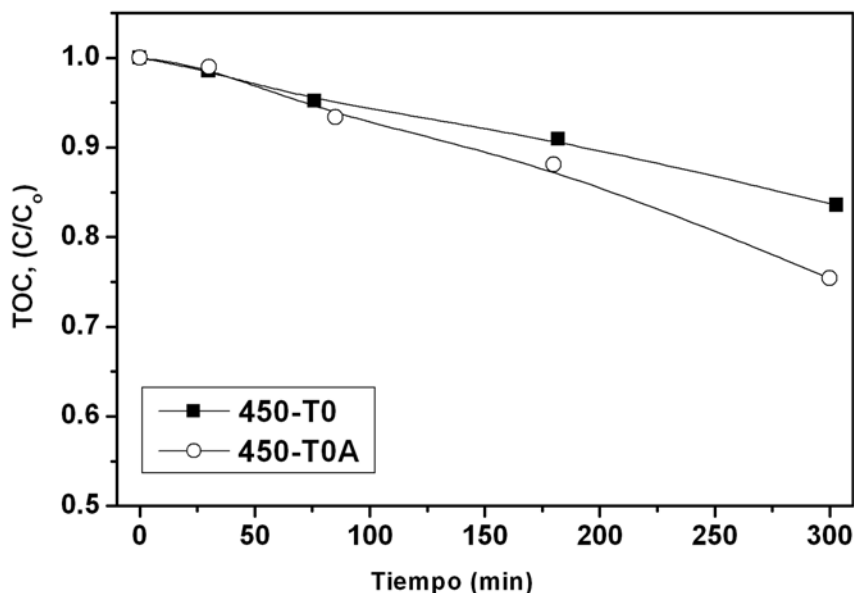


Fig 4.6 – Evolución de la degradación de TOC para los catalizadores 450-T0 y 450-T0A a $[\text{pH}]_0 = 3$.

Una diferencia significativa es que el TiO_2 450-T0 disminuye su fotoactividad en casi a la mitad cuando se trabaja a $[\text{pH}]_0 = 3$, lo que resulta ser una desventaja para este catalizador frente a los sistemas de Fe-TiO_2 que han demostrado ser estables a ambos pHs de trabajo. Este hecho apunta a la importante influencia de los efectos superficiales sobre la actividad del sistema no dopado. En este sentido, podría producirse una cierta interacción electrostática entre la superficie del catalizador y la molécula de fenol que impidiera el acercamiento de la molécula al catalizador y en consecuencia, disminuyese la velocidad de degradación. Por otro lado, en la Figura 3.24 del apartado 3.6, ya se vio cómo variaba la acidez superficial y el pH slurry con el contenido de hierro en los catalizadores. A partir de los resultados de esta figura, se podría pensar que existe una relación importante entre la basicidad-acidez superficial de los sistemas Fe-TiO_2 y la conversión de TOC a $[\text{pH}]_0 = 3$. De tal modo que, a medida que aumenta la acidez aumenta la degradación de TOC en los catalizadores hasta un cierto valor en el que el exceso de Fe se encuentre segregado en la

superficie, lo que provoca una disminución importante de la actividad [17]. Por otro lado, la relativamente baja acidez superficial del catalizador 450-T0 no afecta a sus buenas propiedades catalíticas cuando se trabaja a pH 6; no obstante, la variación del pH podría tener consecuencias significativas sobre la adsorción de la molécula de fenol, lo que hace pensar que se pudieran producir repulsiones superficiales o problemas de tipo difusional sobre la superficie.

En este sentido, el análisis de la influencia del pH de reacción sobre la actividad del catalizador 450-T0A, sintetizado en medio ácido, apunta a una influencia positiva de la acidez superficial cuando se trabaja a $[pH]_0 = 3$, ya que presenta una mayor velocidad de degradación de TOC que el catalizador 450-T0 (Figura 4.6). No obstante, dicho catalizador 450-T0A, prácticamente no sufre variación en la velocidad fotocatalítica a los dos pHs seleccionados (comparar con Figura 4.2). A este respecto, se parece más a los sistemas dopados que también presentan en general menores diferencias al comparar las actividades obtenidas a los dos pH analizados. Se podría concluir por tanto que el ligero aumento de la acidez superficial adquirido mediante la incorporación de Fe o la acidificación con HNO_3 aporta a los sistemas mayor estabilidad frente a cambios en el pH de reacción.

4.3.2. EMPLEO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO OXIDANTE

En los procesos fotocatalíticos con semiconductores sólidos está muy generalizado el uso del oxígeno del aire como fuente oxidante de generación de radicales hidroxilo para mineralizar totalmente la materia orgánica, no sólo por su buena eficiencia sino también por su elevada disponibilidad y bajo coste, factores que en definitiva mejoran la economía del proceso global.

Sin embargo, el empleo de oxidantes alternativos con mayor poder oxidante que el oxígeno está siendo cada vez más estudiado [18,19]. Entre ellos, destaca por su elevada eficiencia el peróxido de hidrógeno, con uno de los mayores potenciales de oxidación, sólo comparable al del flúor, del orden de 1.78 eV a 25 °C [20]. El H_2O_2 actúa como aceptor de electrones, generando los radicales hidroxilos requeridos para la mineralización total del fenol. El elevado poder oxidante del H_2O_2 produce en principio un incremento en la generación de

radicales hidroxilo respecto al proceso fotocatalítico con O_2 , lo que potencialmente introduciría mejoras en la eficiencia fotocatalítica final [21].

No obstante, el empleo del H_2O_2 como fuente de $\bullet OH$ presenta una serie de limitaciones en el proceso global. De acuerdo a la bibliografía, existe un valor óptimo de la relación molar inicial de $[H_2O_2]/[Contaminante]$, para el cual la concentración de radicales hidroxilo generados es suficiente como para degradar totalmente la materia orgánica del medio y que estaría comprendido en el rango de 10-100 [19,22,23]. Relaciones superiores a 100 dan lugar a un efecto inhibitorio, como consecuencia de la elevada producción de radicales hidroxilo en el medio que se recombinan entre sí para formar H_2O y O_2 (g) [24,25,26]. Cuando esta relación molar $[H_2O_2]/[contaminante]$ por el contrario, es inferior a 10, la velocidad de degradación de materia orgánica disminuye como consecuencia de la escasa o baja generación de radicales hidroxilo. Por tanto, es importante seleccionar y establecer un valor adecuado de la concentración inicial de H_2O_2 para obtener los mejores resultados en la mineralización de la materia orgánica. Por ello, considerando que la concentración inicial de fenol utilizada es de 50 mg/L, las relaciones molares iniciales empleadas de $[H_2O_2]/[Fenol]$ han sido 14 y 28, que corresponden al valor estequiométrico y al doble del estequiométrico de peróxido de hidrógeno necesario para oxidar completamente la molécula de fenol, respectivamente. De manera que, si se define al factor $[H_2O_2]/[Fenol] = \alpha$ como 14, la relación $[H_2O_2]/[Fenol]$ estequiométrica corresponderá a 1 y la doble de la estequiométrica será de 2.

En primer lugar, se analizó la influencia que el pH inicial del medio (3 o 6) ejercía en la fotodegradación de fenol con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , relación $\alpha = 1$. En la Figura 4.6 se pueden ver los resultados obtenidos con el catalizador 450-T0. Para una mejor comprensión y comparación de resultados se ha representado la conversión de TOC y de H_2O_2 consumida en la reacción, en función del tiempo de irradiación.

La conversión final de TOC encontrada para este catalizador, independientemente del pH inicial de trabajo, fue muy inferior a los resultados obtenidos cuando se utilizó oxígeno como agente oxidante (Figuras 4.3 y 4.4). Con respecto a este comportamiento, Tryba y col. [27], en un estudio similar con TiO_2 , detectaron la formación de radicales hidroxilo en la superficie de los catalizadores y achacaron esta disminución a la menor concentración de radicales $\bullet OH$ detectados, posiblemente producido por la inherente capacidad de los propios

radicales hidroxilo a reaccionar con otras moléculas de agua oxigenada para dar lugar a la formación de H_2O y O_2 (g). Un efecto similar podría decirse que esta ocurriendo en la reacción con el catalizador 450-T0, donde conversiones importantes de peróxido de hidrógeno (60-75%) no llegan, de ningún modo, a alcanzar valores aceptables en la oxidación de la materia orgánica (10%). Es decir, la ruta de descomposición del H_2O_2 con el catalizador 450-T0 transcurre aparentemente sin una formación eficiente de radicales $\cdot\text{OH}$, que se transformarían directamente a H_2O y O_2 (g).

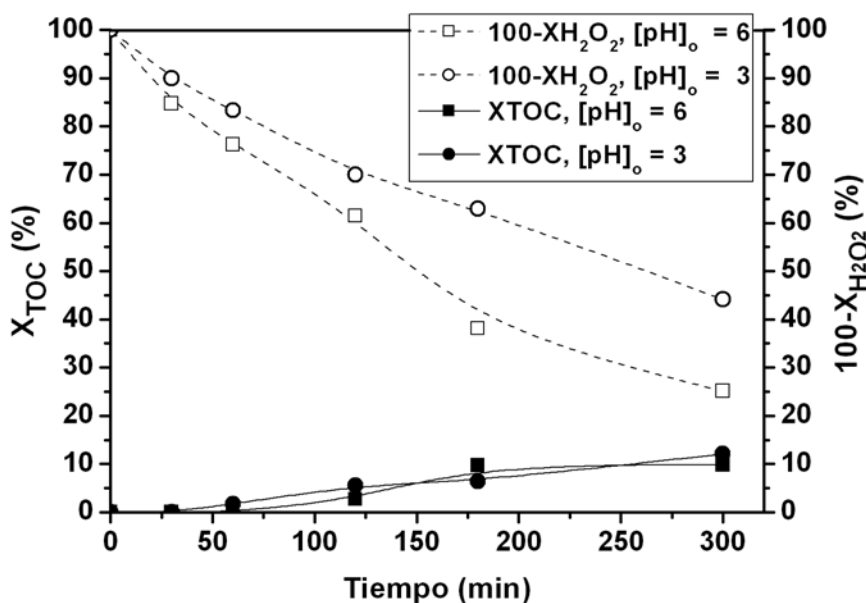


Fig 4.7 – Evolución de TOC con peróxido de hidrógeno para el catalizador 450-T0 .

La inhibición de este catalizador también podría ser explicada en términos de modificación de la superficie del TiO_2 debido a la interacción con el peróxido de hidrógeno [24]. Esta hipótesis concuerda con el color amarillento observado en el catalizador al final de la reacción y que apunta a la formación de peroxo-complejos en la superficie del TiO_2 del tipo $\text{Ti}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ y $\text{Ti}(\text{OOH})(\text{OH})_3$, los cuales inhiben la actividad fotocatalítica [26,28,29].

Sin embargo, al estudiar la fotodegradación de fenol con H_2O_2 bajo las mismas condiciones que en el caso anterior, empleando un catalizador dopado con Fe, 450-T1, Figura 4.8, se obtuvieron excelentes resultados al compararlos con los del sistema 450-T0. En primer lugar, cuando se trabaja a $[\text{pH}]_0 = 6$ no se observan grandes diferencias con respecto a los resultados

obtenidos con este mismo catalizador en la oxidación de fenol con O₂, alcanzando conversiones del orden de 33 % y 37 % para O₂ y H₂O₂ respectivamente. Sin embargo, cuando el pH inicial es de 3 se observa una degradación de TOC 1.4 veces mayor que cuando se utiliza O₂. Este hecho, de forma similar a lo comentado anteriormente, podría estar relacionado con la formación eficiente de especies radicálicas que sólo se generan a pHs ácidos [14,15], capaces de degradar la materia orgánica y conseguir, por lo tanto, elevadas velocidades de oxidación [30].

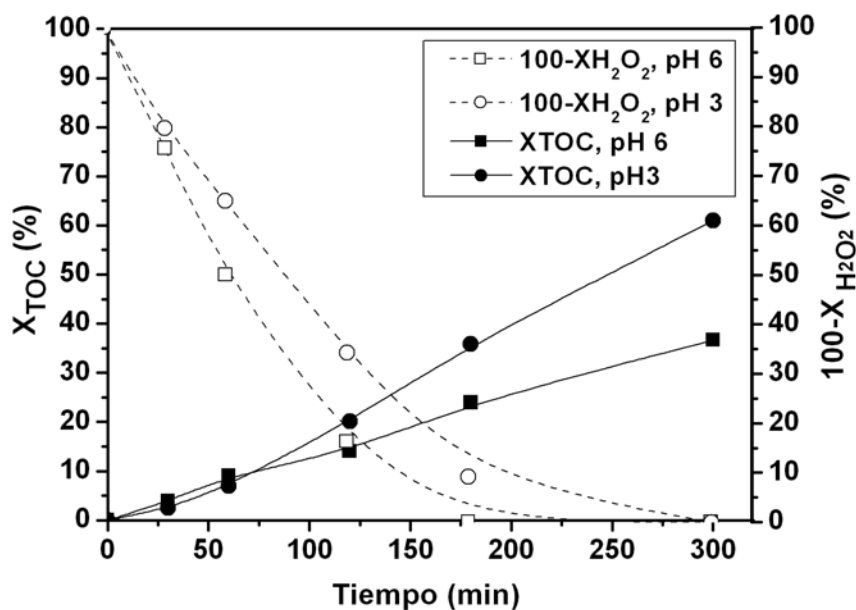


Fig 4.8 – Evolución de TOC con peróxido de hidrógeno para el catalizador 450-T1.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, puede llegar a asumirse que la velocidad de la reacción de descomposición de H₂O₂ sigue un modelo potencial de primer orden con respecto a la concentración de agua oxigenada. De esta forma, considerando cinética irreversible de primer orden para el peróxido de hidrógeno resulta:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k \cdot C_{H_2O_2} = -r_{H_2O_2} \quad [4.1]$$

En esta expresión, k es una constante cinética aparente que dependerá del pH, la masa de catalizador y la luz irradiada. Integrando y linealizando la ecuación 4.1 resulta:

$$\ln C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \ln \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2_0} - k \cdot t \quad [4.2]$$

Donde $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ es la concentración de H_2O_2 disuelto en un instante cualquiera, t , y $C_{\text{H}_2\text{O}_2_0}$ es la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua al inicio de la reacción. Integrando esta ecuación y ajustando los valores experimentales encontrados, se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas de la descomposición de H_2O_2 en reacción y datos de ajuste.

Catalizador	[pH] ₀ = 3		[pH] ₀ = 6	
	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²
450-T0	2.7 x 10 ⁻³	0.99	4.7 x 10 ⁻³	0.98
450-T1	12.9 x 10 ⁻³	0.94	15.2 x 10 ⁻³	0.98

Del mismo modo que se han calculado las constantes cinéticas de descomposición para el H_2O_2 , también se han calculado las constantes cinéticas de la degradación de TOC, suponiendo de nuevo cinética de orden 1. Los valores obtenidos para estos catalizadores vienen dados en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Constantes cinéticas de la degradación de TOC en reacción y datos de ajuste.

Catalizador	[pH] ₀ = 3		[pH] ₀ = 6	
	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²
450-T0	0.4 x 10 ⁻³	0.98	0.3 x 10 ⁻³	0.99
450-T1	3.2 x 10 ⁻³	0.99	1.5 x 10 ⁻³	0.99

En ambos casos, la velocidad de descomposición del H_2O_2 es muy superior a la de degradación de TOC, lo que se traduce en el consumo total del oxidante a conversiones de TOC inferiores al 50%. Este efecto negativo de la velocidad de descomposición del H_2O_2 podría reducirse trabajando a valores de pH ácido (3), que son las condiciones más favorables para generar una concentración eficiente de radicales hidroxilo [31].

Para mejorar la eficiencia de la descomposición del H_2O_2 en radicales, se analizó cómo afecta el empleo de cantidades de peróxido de hidrógeno superiores a la estequiométrica a la conversión final de TOC, trabajando a [pH]₀ = 3 con el catalizador dopado seleccionado en el estudio con O_2 , 450-T1. De este modo, en la Figura 4.9, se compara la evolución de la conversión de TOC y H_2O_2 consumida, tanto para la relación estequiométrica ($\alpha = 1$) como

para el doble de la estequiométrica ($\alpha = 2$), para el catalizador 450-T1. Se han representado, además, a efectos comparativos, los resultados obtenidos con oxígeno, en las mismas condiciones de operación.

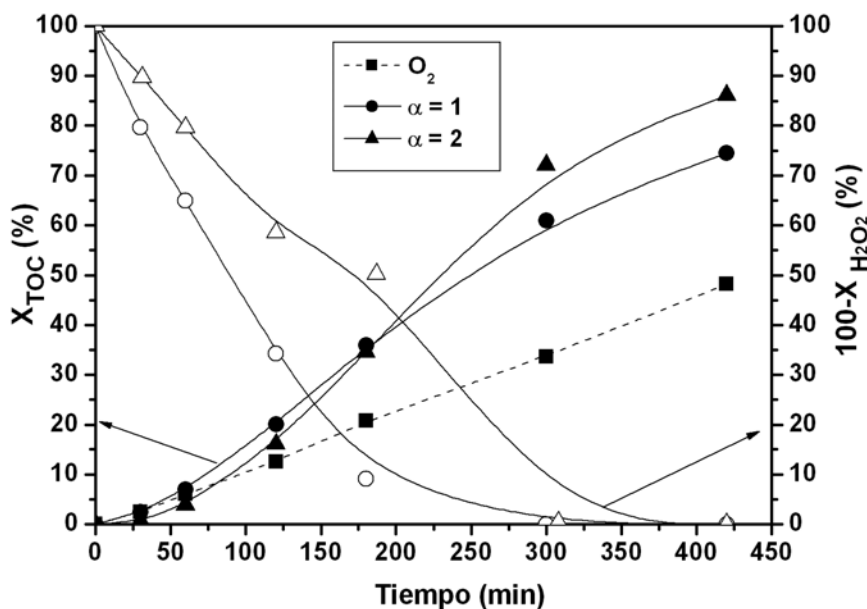


Fig 4.9 – Evolución de la conversión de TOC con O₂ y H₂O₂ con el catalizador 450-T1. t = 420 min, [pH]₀ = 3.

En primer lugar, se observa un aumento importante de la conversión de TOC al emplear H₂O₂ como oxidante fundamentalmente a partir de los 120 minutos de irradiación. En segundo lugar, se aprecia que al utilizar el doble de la cantidad de H₂O₂ se aumenta ligeramente la actividad frente a la cantidad estequiométrica. Por tanto, el empleo del peróxido de hidrógeno como agente oxidante mejora considerablemente la degradación de TOC en las condiciones estudiadas; los datos ponen de manifiesto que se alcanza prácticamente un 90% de TOC cuando se emplea una relación de H₂O₂ de $\alpha = 2$.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas de la degradación de TOC y de la descomposición de H₂O₂ en reacción y datos de ajuste..

Oxidante	H ₂ O ₂		TOC	
	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²
O ₂	-	-	1.5 x 10 ⁻³	0.98
H ₂ O ₂ α = 1	12.9 x 10 ⁻²	0.94	3.7 x 10 ⁻³	0.99
H ₂ O ₂ α = 2	5.8 x 10 ⁻³	0.99	5.2 x 10 ⁻³	0.98

De nuevo, considerando que las velocidades de descomposición de H_2O_2 y degradación de TOC siguen modelos cinéticos potenciales de orden uno, se obtienen los valores de constantes cinéticas que aparecen tabulados en la Tabla 4.5. Se observa que el empleo del doble de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 no ha conducido a una mejora importante en la conversión final de TOC, como pone también de manifiesto los valores similares de las constantes de velocidad calculados en la degradación de TOC. Sin embargo, al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno, la velocidad de descomposición de H_2O_2 disminuye prácticamente al mismo tiempo que aumenta la velocidad de degradación de TOC, por lo que puede decirse que en este caso se produce una generación más eficiente de radicales hidroxilo, alcanzando conversiones del 100 y del 90% para H_2O_2 y TOC respectivamente. Por tanto, los datos indican que el empleo de H_2O_2 , en relación $\alpha = 2$, y para un catalizador dopado con Fe, como el 450-T1, puede ser una configuración eficiente para conseguir la mineralización de la molécula de fenol de manera satisfactoria.

4.3.3. INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD Y DE LA LONGITUD DE ONDA DE LA LUZ

Desde el punto de vista de la fotocatalisis en aplicaciones solares, una de las principales desventajas que presenta el TiO_2 puro es que, como consecuencia de la anchura de banda en el espectro UV, su umbral de absorción de radiación (entorno a 365 nm) permite un aprovechamiento reducido del espectro solar. Teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción fotocatalítica depende de la irradiancia, no cabe duda de que el empleo de la luz solar puede presentar limitaciones cuando se utiliza como fuente de excitación de catalizadores de TiO_2 . En este sentido, resulta muy interesante la extensión de la banda de absorción hacia la región visible del espectro que se ha observado en los catalizadores de Fe- TiO_2 (de acuerdo a los datos de UV-vis, Figuras 3.9 y 3.11) y que potencialmente podría favorecer un mayor aprovechamiento de la radiación solar.

Para analizar la influencia del tipo de luz, se realizaron algunos ensayos de actividad incorporando dentro de la camisa de refrigeración de la lámpara de mercurio un filtro UV de la casa comercial Edmund Optics, según se ha explicado en el apartado 2.3.3.1. El objetivo de este filtro es el de reducir la radiación ultravioleta procedente de la lámpara y permitir únicamente la excitación del catalizador con longitudes de onda mayores de 390 nm, zona

perteneciente a la región del visible. Los ensayos se llevaron a cabo seleccionando dos de los catalizadores más activos de este trabajo, 500-T0, 450-T1. En este caso, se dobló el tiempo de irradiación (hasta 600 minutos) con la intención de alcanzar un mayor grado de evolución en la degradación de TOC. Los resultados de actividad de estos dos catalizadores con y sin filtro vienen graficados en la Figuras 4.10 como el $-\ln(C/C_0)$ con respecto al tiempo de iluminación.

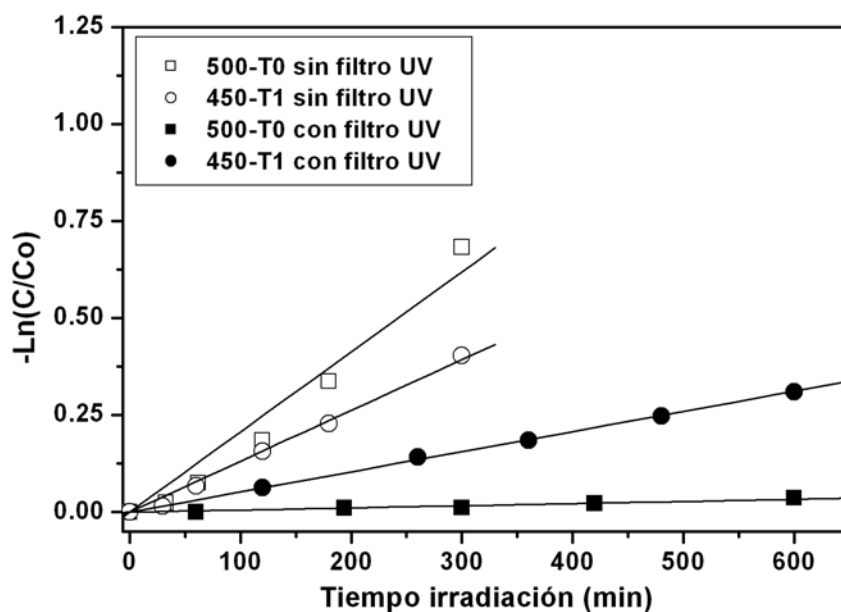


Fig 4.10 – Cinéticas de primer orden de las reacciones con y sin filtro UV para los catalizadores 500-T0 y 450-T1 a pH 6.

Si se comparan los resultados obtenidos con y sin filtro UV, es indudable que en todos los casos el uso del filtro reduce considerablemente la velocidad de degradación de materia orgánica. Sin embargo, al comparar la actividad de los catalizadores sintetizados en este trabajo, 500-T0 y 450-T1, se observan resultados muy diferentes al llevar a cabo la reacción en presencia o ausencia de filtro. Mientras que en las reacciones realizadas sin filtro UV el dióxido de titanio 500-T0 presenta mayor fotoactividad que el catalizador dopado con 0.7% de hierro en peso, 450-T1, en las reacciones llevadas a cabo con filtro UV el catalizador 500-T0 no ha presentado prácticamente fotoactividad, frente al 25 % de conversión de TOC alcanzado con el catalizador dopado 450-T1.

La evolución de las curvas de actividad de estos dos catalizadores en las reacciones con y sin filtro, parecen seguir una aparente cinética de primer orden. Considerando dicha cinética de orden uno, se calcularon las correspondientes constantes de velocidad de degradación de TOC. Como cabía esperar, los valores de las constantes de velocidad en presencia de filtro (K_F) son menores que los correspondientes en su ausencia (K_{UV}). Además, se ha calculado la relación K_F/K_{UV} para cada catalizador, lo que da una estimación de la cantidad de luz absorbida. En este sentido, si los valores de las constantes de velocidad, con o sin filtro, para un mismo catalizador fuesen similares, la relación K_F/K_{UV} tendería a tener un valor próximo a la unidad, lo que indicaría que dicho catalizador absorberá (de manera eficiente) preferentemente luz en el rango del visible. Por el contrario, si dicha relación K_F/K_{UV} fuese mayor de la unidad, esto significará que el catalizador preferentemente absorbe (eficientemente) luz en la zona del UV del espectro y por lo tanto, mayor será la correspondiente absorción ultravioleta cuanto menor sea la relación K_F/K_{UV} .

Los resultados de todas estas constantes, sus parámetros de correlación junto a la relación K_F/K_{UV} y el porcentaje de absorción de luz, se representan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Constantes cinéticas de TOC de primer orden y parámetros de correlación.

Catalizadores	Sin filtro		Con filtro		K_F/K_{UV}
	K_{UV} (min^{-1})	r^2_{UV}	K_F (min^{-1})	r^2_F	
500-T0	0.0021	0.990	0.54×10^{-4}	0.98	0.03
450-T1	0.0013	0.998	5.18×10^{-4}	0.9996	0.4

K_{UV} constante de velocidad sin filtro UV, K_F constante de velocidad con filtro UV.

Como puede observarse el catalizador 500-T0 ha presentado la menor relación K_F/K_{UV} de los dos sistemas estudiados. Por lo tanto, este catalizador podría presentar una mayor capacidad de absorción de la luz UV, por lo que es de esperar que al trabajar con filtro no se observe prácticamente actividad alguna. Por otro lado, el catalizador 450-T1 presenta una relación K_F/K_{UV} mayor, lo que significa que posiblemente absorba mayor cantidad de luz visible que el óxido de titanio sin dopar, lo que podría suponer una mejora en la actividad de estos sistemas con la luz solar.

Para concluir, a través de los resultados obtenidos de estos estudios en el laboratorio se seleccionó la serie de catalizadores calcinados a 450 °C que se estudiarán en condiciones de planta piloto. Del mismo modo, se seleccionaron algunos de los catalizadores calcinados a

600 °C, puesto que sus características físico-químicas podrían hacerlos más robustos para su uso en las condiciones presentes en dichos ensayos y puesto que sus propiedades resultan ser muy distintas de los catalizadores calcinados a 450 °C. Además de las medidas fotocatalíticas en aire, se realizarán estudios modificando el agente oxidante para los que se añadirá la cantidad doble de la estequiométrica de H₂O₂.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, *J. Hazardous Mater. B* 137 (2006) 1838
- [2] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *Catal. Today* 120 (2007) 203
- [3] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33
- [4] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73
- [5] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33
- [6] N. Serpone, D. Lawless, R. Kharlutdinov, E. Pelizzetti., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16655
- [7] M. I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 98 (1996) 171
- [8] W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, S. J. Moon, *J. Colloid Interface Sci.*, 191 (1997) 398.
- [9] W. W. So, S. B. Park, S. J. Moon, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1998) 1219
- [10] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, H. Yu, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 159
- [11] S. S. Srinivasan, J. Wade, E. K. Stefanakos, Y. Goswami, *J. Alloys Comp.* 424 (2006) 332
- [12] J. Araña, O. González Díaz, M. J. M. Doña, Rodríguez, J. A. Herrera Melián, C. Garriga I Cabo, J. Pérez Peña, M. Carmen Hidalgo, J. A. Navío-Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 157
- [13] Mst. S. Nahar, K. Hasagawa, S. Kagaya, *Chemosphere* 65 (2006) 1976
- [14] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015
- [15] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou, C.-Y. Chang, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 1
- [16] Z. Guo, R. M. G. Li, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55
- [17] X. Li, P.-L. Yue, C. Kotal, *New J. Chem* 27 (2003) 1264
- [18] J. Zazo, *Oxidación de fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo*, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2004).
- [19] C. Adán, J. M. Coronado, R. Bellod, J. Soria, H. Yamaoka, *Appl. Catal. A: Gen* 303 (2006) 199
- [20] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73
- [21] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M. I. Maldonado, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 347
- [22] I. R. Bellobono, A. Carrara, B. Barni, A. Gazzotti, *J. Photochem. Photobiol. A* 84 (1994) 83
- [23] K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *New J. Chem.* 13 (1989) 5
- [24] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, m. Grätzel, *New J. Chem.* 15 (1991) 351
- [25] W. Chu, W. K. Choy, T. Y. So, *J. Hazardous Mater.* 141 (1) (2007) 86

- [26] J. Marugán, J. Aguado, W. Gernjak, S. Malato, *Catal. Today* 129 (2007) 59
- [27] B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki, M. Toyoda, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 86
- [28] C. Y. Chan, S. Tao, R. Dawson, P. K. Wong, *Environ. Pollut.* 1313 (2004) 45
- [29] F. Xiao, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, *Thin Solid Films* 441 (2003) 271
- [30] A. Goi, M. Tapido. *Chemosphere* 46, (2002) 913
- [31] A. B. Thomsem, *Water Res.* 32 (1998) 136

Capítulo 5.

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN
REACTORES CPC**

5. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN REACTORES CPC.

Para evaluar la actividad fotocatalítica con radiación solar de los catalizadores estudiados en el laboratorio, se realizaron distintos experimentos en reactores Cilindro Parabólico Compuestos (CPC) pertenecientes a la Plataforma Solar de Almería (PSA), descritos en el apartado 2.3.2. En este capítulo, se ha analizado en primer lugar la actividad fotocatalítica de fenol mediante radiación solar con dos agentes oxidantes: aire y peróxido de hidrógeno. Para lo cual se ha estudiado la influencia que distintas variables de preparación, como la temperatura de calcinación de los catalizadores, el pH de síntesis o el porcentaje de Fe, ejercen en la degradación final de materia orgánica.

5.1. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE TiO₂ CON AIRE

Las condiciones de operación seleccionadas para este tipo de experimentos, fueron determinadas en estudios preliminares realizados por el equipo de trabajo de la PSA, teniendo en cuenta la geometría y las condiciones de los reactores CPC [1,2]. En la Tabla 5.1 vienen resumidas las condiciones de trabajo que se emplearon para los estudios comparativos de fotocátalisis con luz solar. El pH de reacción elegido fue 6.5, pH natural de fenol a la concentración de 50 mg/L, al cual todos los catalizadores han alcanzado actividades óptimas y comparables entre sí. Es conveniente recordar que los experimentos mostrados en este capítulo vendrán representados frente a un tiempo de irradiación normalizado a 30W/m², variable descrita en el apartado 2.3.2.1 de esta memoria.

Previamente, se evaluó la fotólisis de la molécula de fenol (degradación con radiación solar sin catalizador), observándose una lenta eliminación de fenol con el tiempo de iluminación sin a penas encontrar disminución en la concentración de Carbono Orgánico Total.

Tabla 5.1. Condiciones de operación elegidas en los experimentos de fotocatalisis con aire en reactores CPC de la PSA.

[Cat] (mg/L)	Caudal de recirculación (L/min)	pH	[Fenol] (mg/L)	V _{REACTOR} (L)
200	20	~6.5	50	35

En primer lugar, se analizó la influencia que la temperatura de calcinación y el pH de síntesis ejercen en la degradación de fenol utilizando aire como agente oxidante. Los resultados de los dióxidos de titanio, 450-T0, 450-T0A y 600-T0, expresados en concentración de fenol y TOC en función del tiempo de irradiación vienen representados en la Figura 5.1.

En líneas generales, los catalizadores de dióxido de titanio presentan diferentes velocidades de degradación de fenol. El catalizador 600-T0 es el más activo de los tres, alcanzando mineralización total los 400 minutos de irradiación, mientras que los catalizadores calcinados a 450 °C necesitaron tiempos de iluminación mayores para degradar completamente la materia orgánica del medio de reacción.

Por otro lado, aunque los catalizadores calcinados a 450 °C dan lugar a resultados análogos de oxidación de fenol, el sistema preparado en medio ácido (450-T0A) alcanzó una mayor velocidad de degradación de TOC. Estas diferencias podrían, en principio, estar relacionadas con la distinta naturaleza química superficial de estos óxidos, dado que ambos catalizadores presentaron características estructurales parecidas (Ver Tablas 3.3 y 3.4). Sin embargo, el hecho de que al acidificar el medio de síntesis del TiO₂ se haya pasado de una superficie básica (450-T0 con pH_{slurry} = 8.4) a otra más ácida (450-T0A con pH_{slurry} = 5.6), sumado a que el área superficial aumenta de 78 a 102 m²/g del catalizador 450-T0 al 450-T0A, podría estar relacionado con una mayor velocidad de degradación de las distintas especies intermedias que en consecuencia, darán lugar a una mayor reducción de TOC en las condiciones de operación estudiadas.

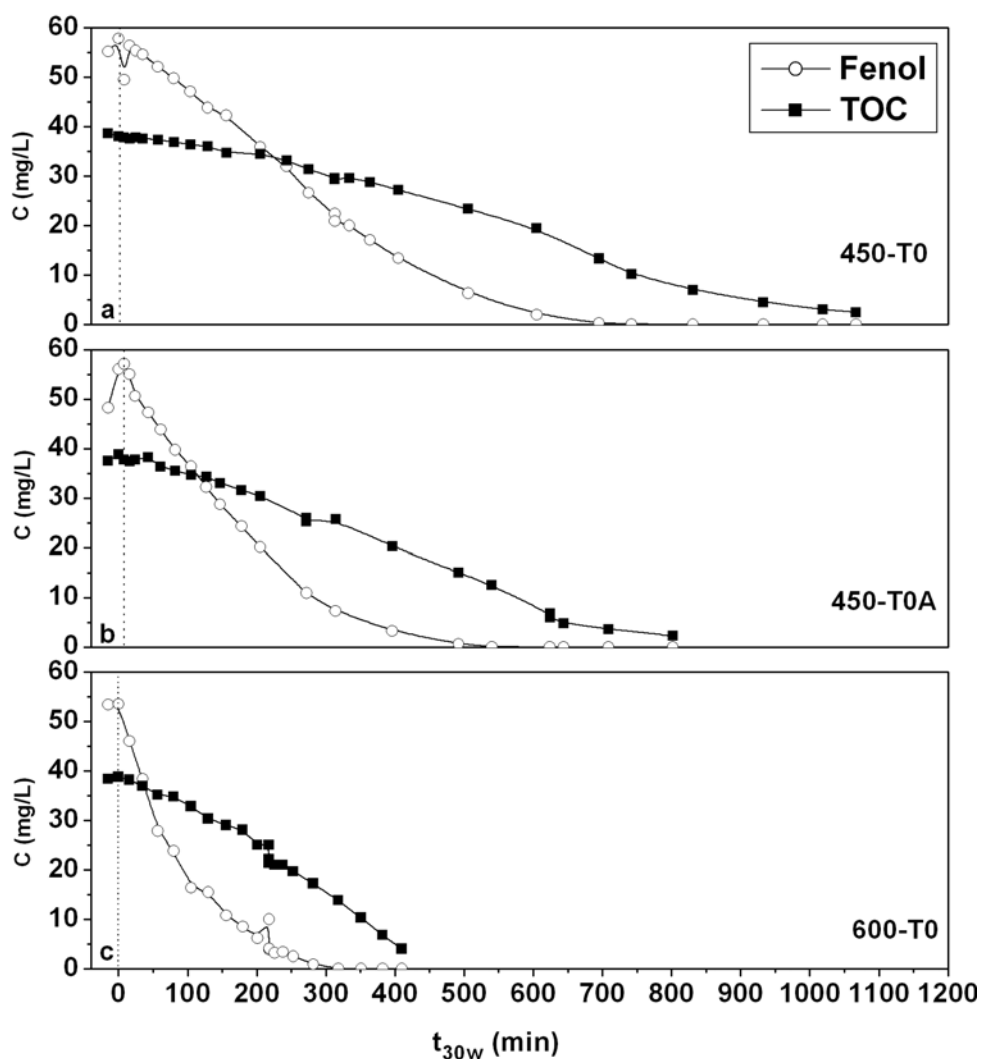


Fig 5.1.- Influencia de la temperatura de calcinación y el pH de síntesis de catalizadores de TiO_2 en la degradación de fenol y TOC , a) 450-T0, b) 450-T0A y c) 600-T0.

Es bien sabido que la oxidación total de fenol transcurre a través de la formación de una serie de intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta en su ruta degradativa. En este sentido, durante el estudio de la degradación fotocatalítica de fenol se analizaron los distintos intermedios aromáticos. La evolución de las curvas de la formación/degradación de hidroquinona, catecol y p-benzoquinona, para los tres catalizadores de TiO_2 estudiados respectivamente vienen representados en la Figura 5.2.

Al analizar estos intermedios se obtienen resultados similares y comparables a los ya obtenidos en la degradación de fenol y TOC. Así de nuevo, la velocidad de

formación/degradación de todos los intermedios aromáticos alcanzada con el catalizador 600-T0 fue prácticamente el doble que la observada en los sistemas calcinados a 450 °C. No obstante, el catalizador 450-T0A presenta de nuevo mayor velocidad de degradación de los intermedios aromáticos que su homólogo 450-T0.

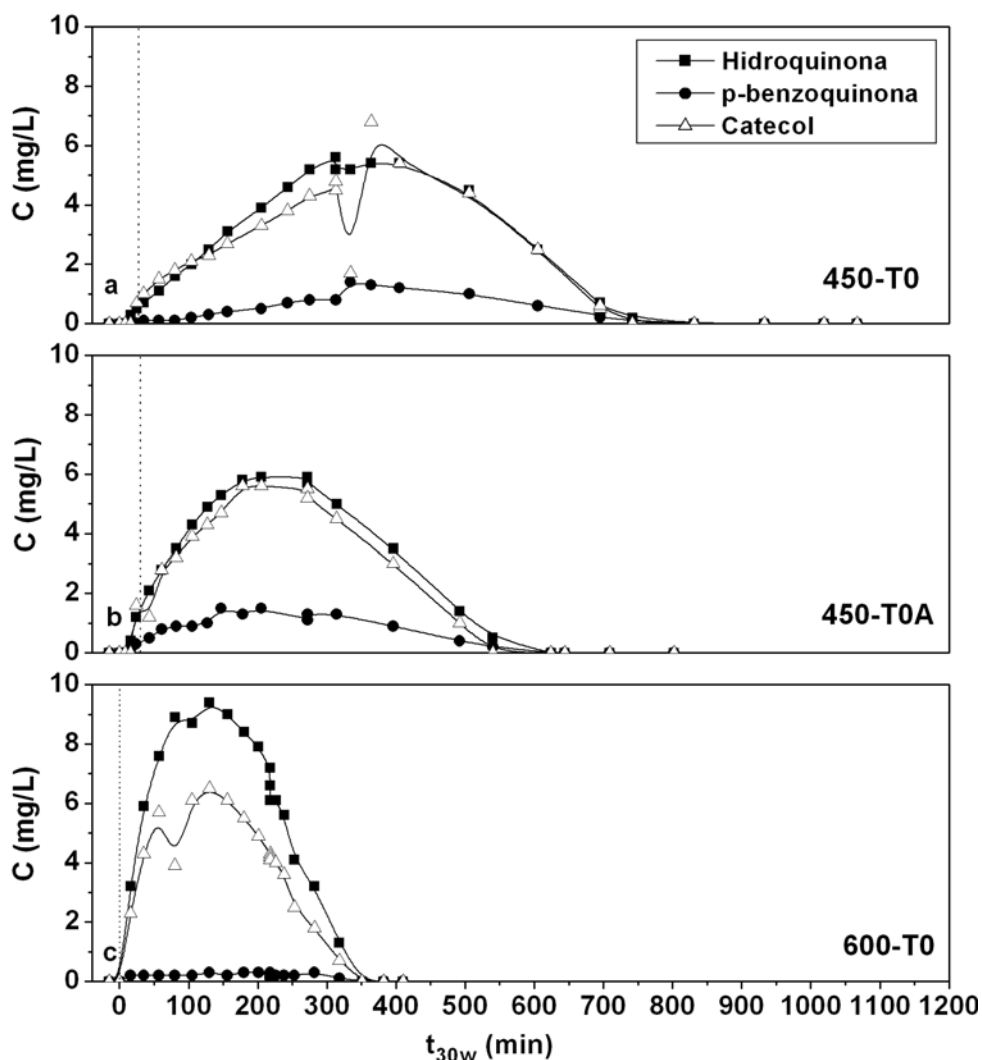


Fig 5.2. – Influencia de la temperatura de calcinación y el pH de síntesis en la evolución de los intermedios aromáticos de reacción a) 450-T0, b) 450-T0A y c) 600-T0.

La hidroquinona y el catecol son, en todos los casos, los productos mayoritarios de la primera hidroxilación de la molécula de fenol. Sin embargo, mientras que en los catalizadores calcinados a 450 °C las concentraciones de estos dos intermedios de reacción fueron

prácticamente iguales a lo largo del tiempo de irradiación, en el sistema calcinado a mayor temperatura, 600-T0, se observa mayor concentración de hidroquinona, llegando a alcanzar 9 mg/L a los 120 minutos de irradiación. Este hecho, que podría llegar a determinar la velocidad final del proceso fotocatalítico, representa una diferencia significativa en cuanto a la distinta selectividad de este catalizador durante la formación de los primeros intermedios de reacción.

Por otra lado, un hecho destacable es la prácticamente nula o muy baja formación de p-benzoquinona, que establece que en todos estos catalizadores, el equilibrio hidroquinona/p-benzoquinona [3,4,5] está prácticamente desplazado a la formación de hidroquinona en las condiciones de operación estudiadas. La ausencia de p-benzoquinona a lo largo del transcurso de la reacción es interesante desde el punto de vista medioambiental, puesto que se trata de uno de los intermedios aromáticos más tóxicos producidos en la ruta oxidativa del fenol [6,7,8]. En este sentido, la bibliografía muestra concentraciones tóxicas de p-benzoquinona de 0.1 mg/L frente a los 16 mg/L observados para el fenol [9].

Antes de alcanzar la mineralización total a CO₂ y H₂O, la oxidación total de fenol pasa por la formación de distintos ácidos carboxílicos de cadena corta. En la Figura 5.3 se ha representado la evolución de los ácidos orgánicos detectados durante las reacciones de los tres catalizadores de TiO₂.

En primer lugar, aunque en los tres casos se observa la formación de ácido maleico, oxálico, acético y fórmico, diferencias importantes en cuanto a su concentración y evolución pueden encontrarse en función de la temperatura de calcinación de los óxidos. De este modo en los sistemas calcinados a 450 °C se aprecia una gran tendencia a la formación de ácido acético y fórmico, coincidiendo sus máximos con la desaparición de los intermedios aromáticos obtenidos en las Figuras 5.2.a y 5.2.b respectivamente. Al finalizar la reacción queda en el medio una pequeña cantidad de ácido acético, refractario y por tanto responsable del TOC residual detectado en estos catalizadores. Sin embargo, en el catalizador 600-T0 la formación de los ácidos de cadena corta queda prácticamente restringida a la aparición de ácido maleico desde el principio del proceso fotocatalítico, el cual también muestra un carácter refractario que justificaría la existencia de la reducida porción de TOC residual. Es destacable el hecho de que en momentos puntuales de las estas reacciones también se detectó la aparición de ácido pirúvico en muy baja concentración.

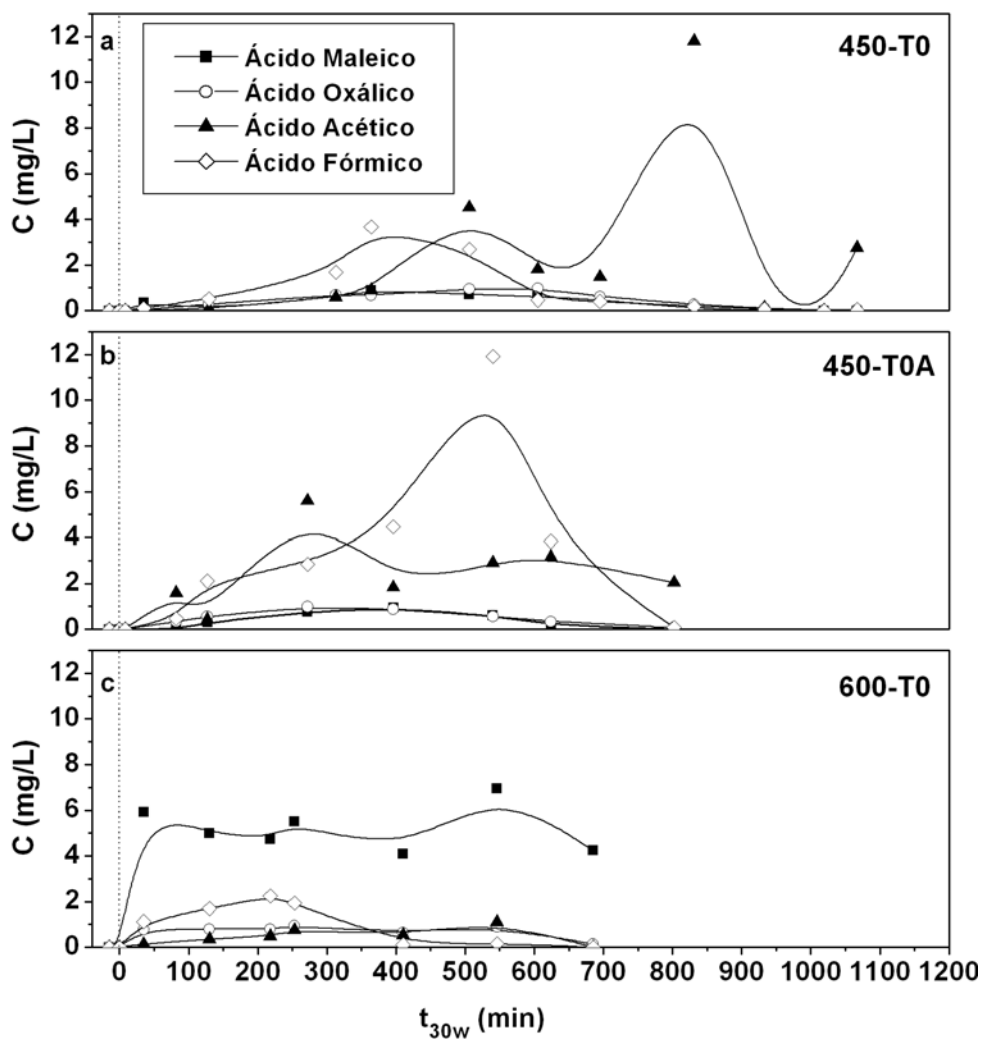


Fig 5.3. – Influencia de la temperatura de calcinación y el pH de síntesis en catalizadores de TiO_2 durante la evolución de los ácidos carboxílicos formados en la degradación de fenol a) 450-T0 , b) 450-T0A y c) 600-T0.

Las diferencias detectadas, en cuanto a los ácidos carboxílicos formados entre los catalizadores calcinados a 450 °C y el 600-T0 está estrechamente relacionada con la distinta selectividad encontrada durante la formación/degradación de los primeros intermedios aromáticos. De manera que la mayor formación de hidroquinona, encontrada con el catalizador 600-T0, ha dado lugar preferentemente a una mayor formación de ácido maleico desde el principio de la reacción, frente a la formación de acético y fórmico encontrados en los sistemas calcinados a menor temperatura, donde se observaron concentraciones prácticamente iguales de catecol e hidroquinona. Estas diferencias, podrían venir justificadas

por las diferentes propiedades físico-químicas de estos tres catalizadores. En este sentido, el sistema 600-T0 presenta variaciones importantes en cuanto a su naturaleza cristalina al compararla con la de los sistemas calcinados a 450 °C. Un mayor tamaño de cristal de anatasa, entorno a los 25 nm, junto a una importante disminución de las tensiones de la red (ver Tabla 3.3), observables a medida que aumenta la temperatura de calcinación, podrían estar relacionado con una menor recombinación del par e^-/h^+ en este catalizador 600-T0.

Por otro lado, las variaciones en la selectividad y concentración de los intermedios detectados, parecen responder a la variación de las propiedades superficiales de los catalizadores analizados. La disminución de la presencia de grupos hidroxilos superficiales, y el aumento del carácter básico superficial observado con el aumento de temperatura de calcinación en el catalizador 600-T0 ($pH_{slurry} = 10.2$), podrían ser las causas determinantes del cambio de la selectividad hacia la mayor formación/degradación de hidroquinona durante la ruta oxidativa del fenol dando lugar a una mayor velocidad final de fotodegradación de la materia orgánica.

La comparación de los resultados obtenidos en el laboratorio y los ensayos preliminares realizados en la PSA con los dioxidos de titanio sin dopar, ponen de manifiesto las diferencias encontradas en cuanto a la actividad en el laboratorio y en la planta piloto. Es fácilmente comprensible la complejidad de los estudios y la dificultad de la comparación de los resultados obtenidos en los estudios realizados si, además de tener en cuenta las diferentes configuraciones y composiciones de cada catalizador, y de las características intrínsecas del compuesto a tratar, se tienen en cuenta las diferentes configuraciones de los fotoreactores, escalado, fuentes de luz empleadas y condiciones de operación de los distintos estudios.

5.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Fe-TiO₂ CON AIRE

En este apartado se estudia la influencia que, la temperatura de calcinación y el porcentaje de hierro, ejercen en la degradación de fenol con aire y luz solar. Para lo cual, se han analizado dos series de catalizadores de Fe-TiO₂ calcinadas a 450 °C y 600 °C respectivamente, con distintos porcentajes de Fe.

5.2.1. DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE Fe-TiO₂ CALGINADOS A 450 °C

Se seleccionaron dos catalizadores calcinados a 450 °C con un dopaje de un 0.7 y un 3.4 % de Fe en peso (450-T1 y 450-T5) para su estudio comparativo. En la Figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos de la evolución de TOC y fenol para estos dos catalizadores de Fe-TiO₂. La velocidad de degradación de fenol observada en los catalizadores de Fe-TiO₂ es más lenta que la obtenida con los dióxidos de titanio puros mostrados en el apartado anterior. No obstante, un mayor porcentaje de Fe en la composición del catalizador 450-T5 ha dado lugar a una mayor velocidad de degradación de fenol y TOC.

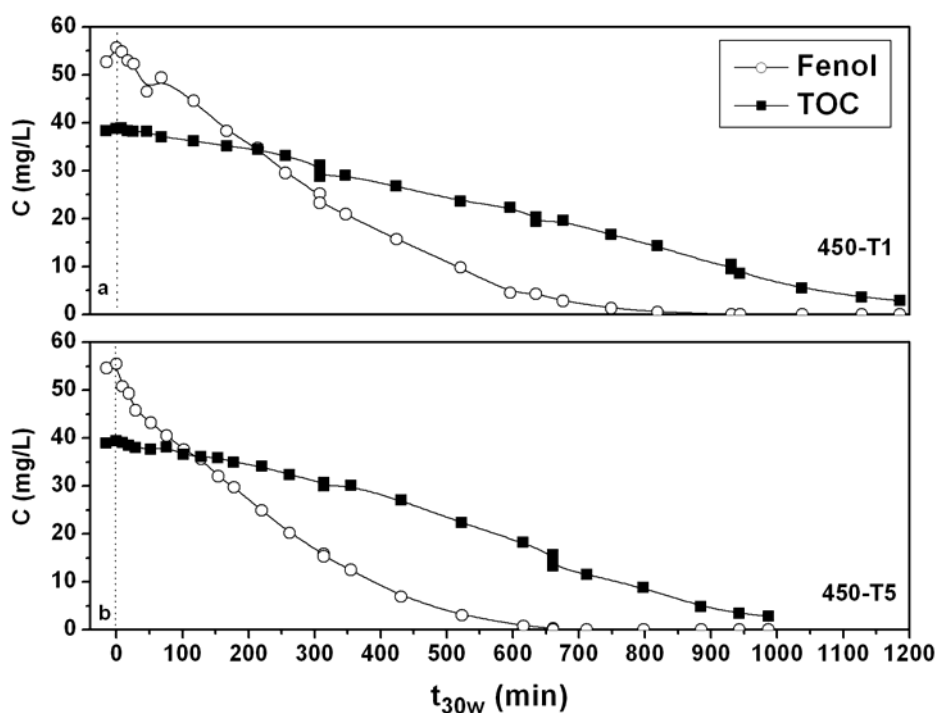


Fig 5.4.- Influencia del porcentaje de Fe en catalizadores de Fe-TiO₂ en la degradación de fenol y TOC a) 450-T1 y b) 450-T5.

La mejora encontrada en el catalizador 450-T5 podría, en principio, estar asociada con ciertas diferencias detectadas en sus propiedades electrónicas. Las medidas del *band-gap* de estos sistemas (ver apartado 3.3) difieren en torno a un 0.39 eV, por lo que el catalizador 450-T5 podría absorber en mayor grado la radiación solar, y por tanto ser más eficiente en la fotodegradación de fenol con aire. No obstante, hay que destacar las diferencias asociadas a

la distribución del Fe en estos catalizadores, lo que también podría ser un factor determinante a la hora de explicar los resultados de actividad.

Los intermedios aromáticos detectados fueron de nuevo, hidroquinona, catecol y p-benzoquinona. El análisis de la evolución de los intermedios representados en la Figura 5.5. dio lugar a diferencias significativas en cuanto a su evolución y concentración de estos subproductos, en función del catalizador empleado. De este modo, el catalizador con menor cantidad de hierro (450-T1) ha dado lugar a prácticamente la misma concentración de hidroquinona y catecol, análogamente a los catalizadores de TiO_2 calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 5.2), mientras que el sistema con mayor contenido en Fe (450-T5) presentó una elevada concentración de catecol a lo largo del tiempo.

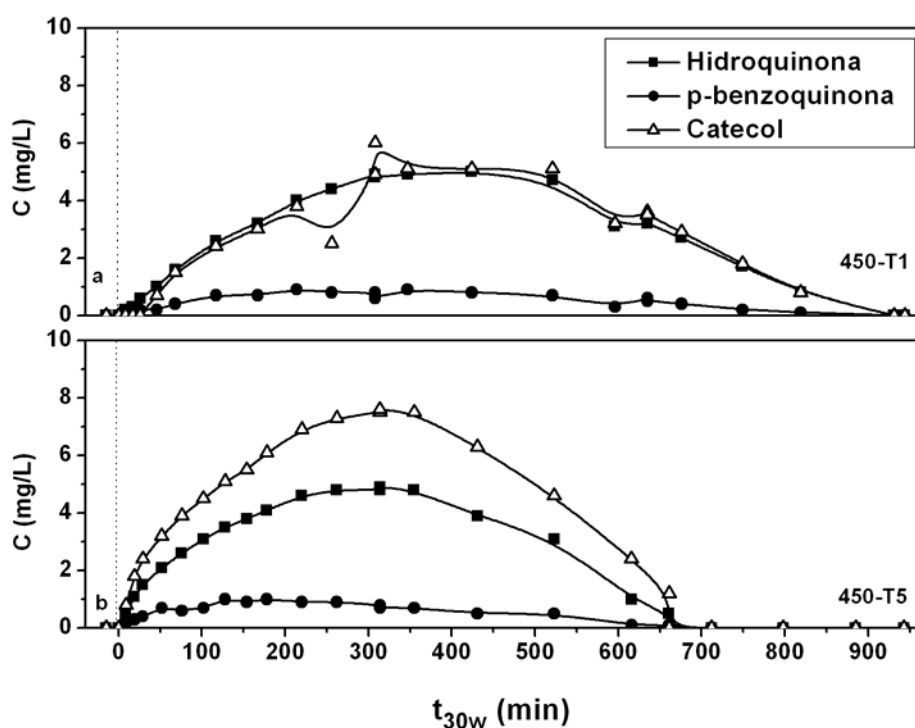


Fig 5.5. – Influencia del porcentaje de Fe en catalizadores de Fe-TiO₂ en la evolución de los intermedios aromáticos de reacción a) 450-T1 y b) 450-T5.

Por otra parte, en la Figura 5.6 se ha representado la evolución de la concentración de hierro lixiviado como hierro total, es decir, la suma del hierro disuelto medido en estado de oxidación (III) y el hierro disuelto en estado de oxidación (II), apartado 2.4.5. En este sentido, cabe destacar que la mayor parte del hierro medido en disolución se encontraba en

estado de oxidación (II), mientras que sólo unas pocas trazas de Fe (III) pudieron ser cuantificadas.

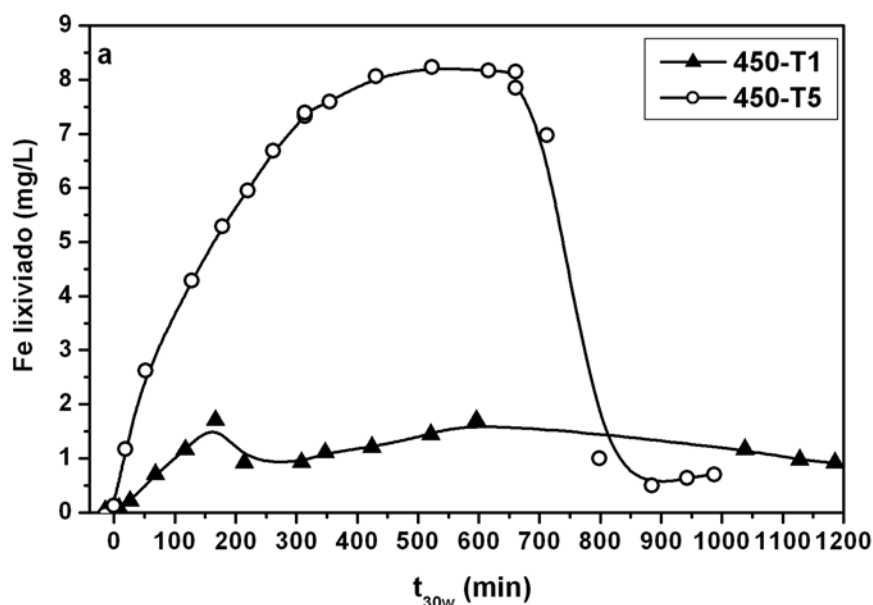


Figura 5.6.- Lixiviación de hierro total de los catalizadores dopados con Fe 450-T1 y 450-T5

En primer lugar, se observan diferencias significativas en cuanto a la estabilidad del catalizador en el medio de reacción en función de la cantidad de Fe introducido en el óxido de titanio. Mientras que el catalizador 450-T1 presentó un valor constante e inferior a 2 mg/L de hierro lixiviado a lo largo del transcurso de la reacción, en el catalizador con mayor contenido en hierro se observa la aparición de un máximo de concentración de Fe lixiviado en torno a los 400-650 minutos de irradiación.

Si se tiene en cuenta que a partir de concentraciones a partir de 5 mg/L de cationes de hierro en disolución, la oxidación en fase homogénea del fenol comienza a tener cierta importancia o contribución en el proceso global de oxidación [10], podría pensarse que las mayores velocidades de degradación de fenol y TOC detectadas con el catalizador 450-T5, así como la mayor formación de catecol durante el transcurso de la reacción, podrían estar relacionados con la concentración de Fe lixiviado. A partir de 150 minutos de tiempo de irradiación hay en el medio de reacción concentraciones de hierro lixiviado superiores a 5 mg/L que podrían comenzar a oxidar en fase homogénea parte de las 35 mg/L de fenol detectadas en el medio

al mismo tiempo de irradiación, favoreciendo la formación de catecol frente a la hidroquinona y aumentando en definitiva la velocidad global de reducción de TOC.

Por otro lado, el hecho de que el intervalo máximo de lixiviados de hierro coincida con los tiempos de degradación de los intermedios aromáticos (450-650 minutos) apunta a la existencia de ciertas interacciones de catecol y/o hidroquinona con los cationes de hierro en disolución que dan lugar a la formación de radicales semiquinónicos [11], que se podrían formar cuando las hidroquinonas reducen los cationes Fe^{3+} disueltos a Fe^{2+} detectados en disolución, dando lugar a un aumento de la velocidad de degradación de estos intermedios. Por tanto, la mayor velocidad de degradación del fenol y de materia orgánica encontrada con el catalizador con mayor contenido en Fe, 450-T5, podría venir justificada más por la existencia de una pequeña contribución a la oxidación en fase homogénea debido al Fe disuelto que por la disminución del band-gap de este óxido. Dicha oxidación de materia orgánica en fase homogénea ha tenido lugar como consecuencia de las altas concentraciones de lixiviados de hierro detectadas con este catalizador cuando en el medio de reacción todavía queda cierta concentración de fenol e intermedios aromáticos.

No obstante, lo más peculiar del fenómeno de la evolución del Fe lixiviado, observado en la Figura 5.6 con el catalizador 450-T5, es el hecho de que se produzca un máximo de concentración que posteriormente disminuye hasta alcanzar concentraciones finales de hierro inferiores a 1 mg/L.

Dada la capacidad de algunos ácidos carboxílicos, entre ellos el ácido oxálico y el ácido fórmico, para extraer iones hierro de la superficie de los catalizadores sólidos [12], puede establecerse que la existencia del máximo de Fe lixiviado en disolución podría deberse a la extracción del hierro del catalizador por parte de los ácidos carboxílicos formados durante la ruta oxidativa del fenol.

Por otro lado, el hecho de que a partir de 750 minutos tiempo de irradiación se detecten concentraciones mínimas de hierro lixiviado, inferiores a 1 mg/L, podría estar relacionado con la posterior precipitación de los cationes de Fe en disolución, en forma de hidróxidos, como consecuencia de un aumento del valor del pH de reacción. Sin embargo, esta hipótesis es poco probable debido a que, por un lado, es sabido que el hierro (III) precipita siempre a pHs superiores a 2.8 cuando su concentración es $\geq 0.01\text{M}$ (558 mg/L), según su diagrama de

equilibrio [13]. Sin embargo, las concentraciones máximas de Fe total detectadas en disolución son de 8 mg/L equivalentes a una molaridad de 1.4×10^{-4} M, suponiendo que todo el hierro medido estuviera en estado de oxidación (III). Sin embargo, la mayor parte del Fe medido en disolución se encuentra en estado de oxidación (II), el cual es bastante más soluble en agua incluso a valores de pH neutro [13]. Además, el valor del pH a lo largo de la reacción no sólo no aumenta, sino al contrario, disminuye gradualmente como consecuencia de la formación y presencia de los ácidos carboxílicos detectados, alcanzando un valor final de $\text{pH} \approx 4$ en todas las reacciones, que coincide con el valor máximo de Fe lixiviado. No obstante, el hecho de no detectar prácticamente concentraciones apreciables de Fe lixiviado al final del proceso fotocatalítico podría estar relacionado con posibles fenómenos de readsorción de cationes de Fe sobre la superficie del catalizador [23].

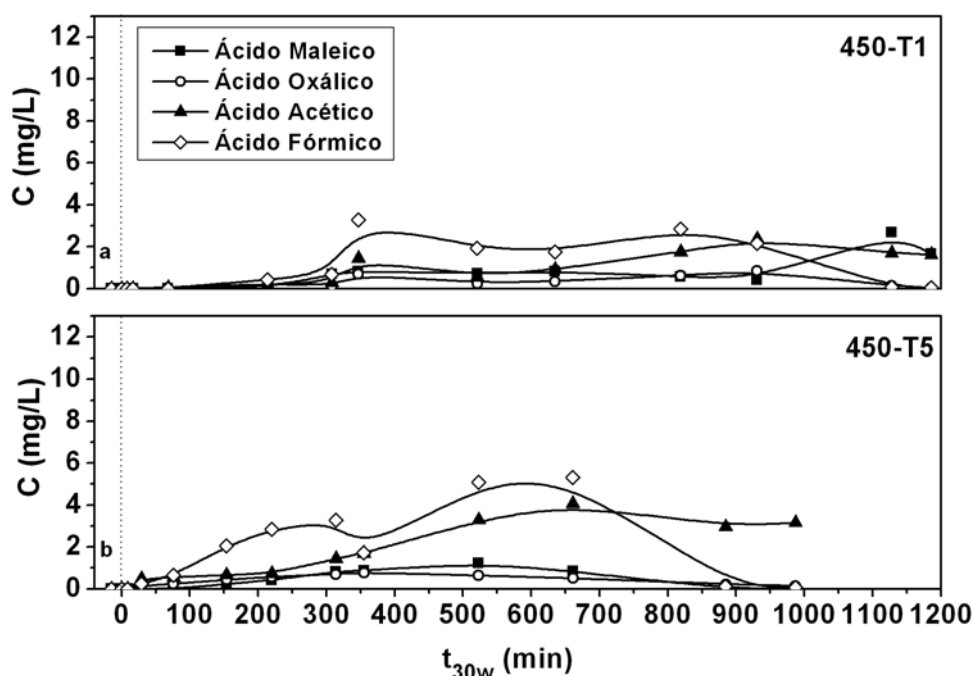


Fig 5.7. – Influencia del porcentaje de hierro en catalizadores de Fe-TiO₂ durante la evolución de los ácidos carboxílicos formados en la degradación de fenol a) 450-T1 y b) 450-T5.

En la Figura 5.7 viene representada la formación de los distintos ácidos de cadena corta con el tiempo de irradiación para estos dos catalizadores dopados y calcinados a 450 °C. En primer lugar se observa la formación de los mismos ácidos carboxílicos, pero en menores concentraciones que en el estudio realizado con los catalizadores sin dopar, Figura 5.3. En

segundo lugar, principalmente se detectaron ácido fórmico y acético, este último más refractario a la degradación, análogamente al comportamiento encontrado en los catalizadores de TiO_2 sin dopar y calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Además, se puede apreciar por un lado, que la velocidad de la degradación de los ácidos carboxílicos es de nuevo mayor en el catalizador con mayor porcentaje de hierro, y que la máxima concentración de ácidos carboxílicos formados se encuentra alrededor de los 450-650 minutos, intervalo que coincide con la degradación total de los intermedios aromáticos y el máximo de Fe lixiviado. Esto lleva a plantear que los ácidos carboxílicos son los máximos responsables del fenómeno de lixiviación del hierro producidos en el catalizador. En este sentido, un gran número de estudios en los que se han realizado experimentos con hierro en disolución han proporcionado buenos resultados en la degradación de ácidos de cadena corta gracias a la acción de la luz [14]. Por ejemplo, Zuo y col. [15] han estudiado la descomposición fotoquímica de ácido oxálico, pirúvico y glioxálico catalizada por la presencia de cationes de hierro en disolución. Por lo que en este sentido, las elevadas concentraciones de lixiviados de hierro detectadas durante el transcurso de la reacción con el catalizador 450-T5 no sólo han podido favorecer y aumentar la degradación del fenol y de los primeros intermedios aromáticos, como se ha visto anteriormente, sino que también han podido llegar a mejorar la fotodegradación final de los ácidos carboxílicos formados, conduciendo a una mayor reducción del TOC.

En resumen, los catalizadores dopados con hierro y calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$ no mejoran la actividad fotocatalítica de los correspondientes dióxidos de titanio sin dopar. No obstante, se ha observado que a medida que aumenta la concentración de hierro se advierte un aumento de la degradación de TOC, fundamentalmente como resultado de una contribución apreciable por parte de la oxidación en fase homogénea, debida a la elevada concentración de lixiviados de hierro en el medio de reacción.

5.2.2. DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE Fe-TiO_2 CALCINADOS A $600\text{ }^\circ\text{C}$

Los resultados de actividad fotocatalítica obtenidos de los catalizadores 600-T1, 600-T2 y 600-T5 se exponen a continuación en la Figura 5.8. Dichos resultados ponen de manifiesto

que la velocidad de degradación de fenol es prácticamente la misma para los tres catalizadores alcanzando concentraciones de fenol total entorno a los 550 minutos de tiempo de irradiación. Las diferencias más significativas aparecen en la mineralización del TOC donde se aprecia un aumento de la velocidad al aumentar el porcentaje de hierro en los catalizadores.

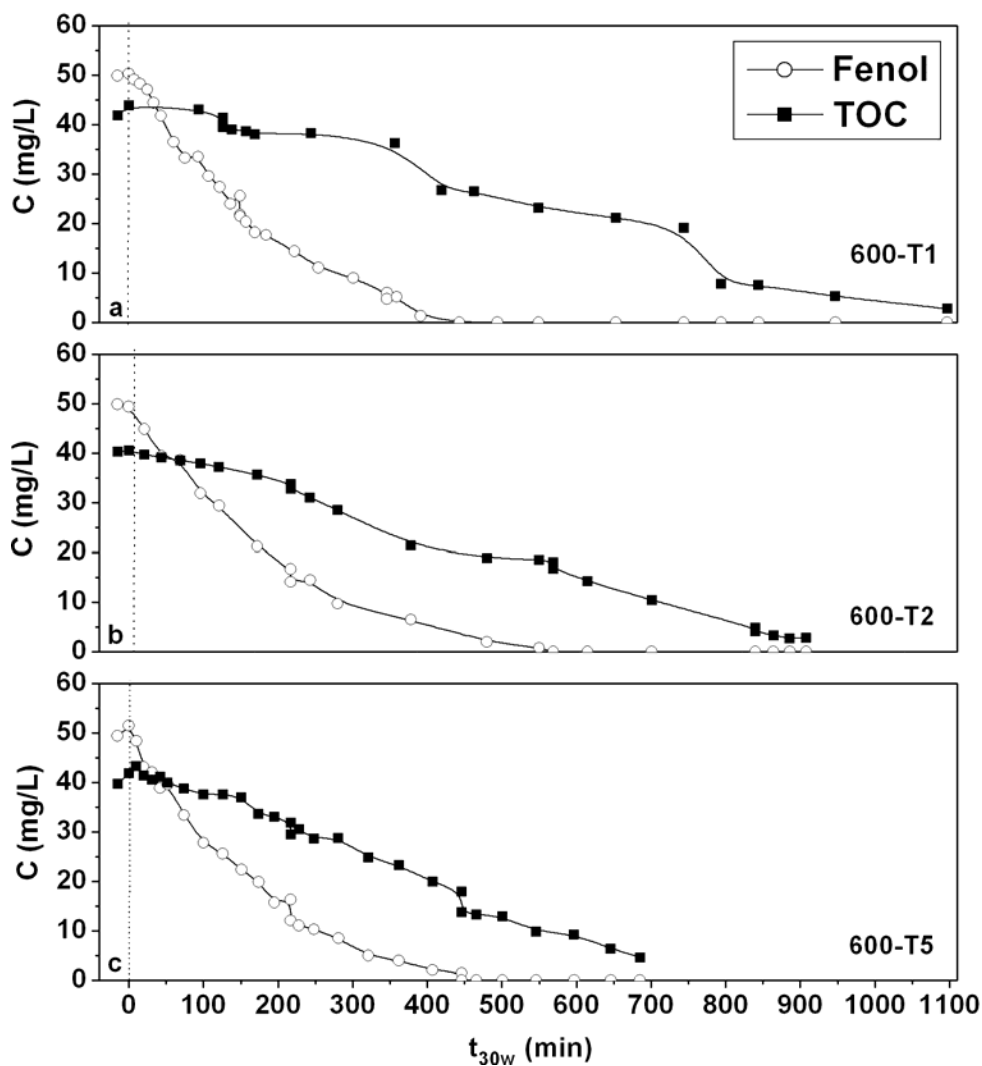


Fig 5.8. Influencia del porcentaje de hierro en catalizadores de Fe-TiO₂ en la evolución de la degradación de fenol y TOC, a) 600-T1, b) 600-T2 y c) 600-T5.

Análogamente, se observa que los primeros intermedios de reacción detectados en estos catalizadores son el catecol, la hidroquinona y la p-benzoquinona, esta última en concentraciones prácticamente despreciables a lo largo de todas las reacciones. Del análisis

de los primeros intermedios aromáticos representados en la Figura 5.9, puede extraerse que apenas existen diferencias importantes en cuanto a la la formación/degradación de los mismos, lo que concuerda con las similares velocidades de degradación de fenol encontradas en los tres casos. Si se calcula la integral de la curva de fotodegradación de la hidroquinona y se obtienen los valores de las áreas encerradas bajo la misma se puede comprobar que estos valores son muy similares entre sí, y corresponden a 3155, 3143 y 3121 para el 600-T1, 600-T2 y 600-T5 respectivamente.

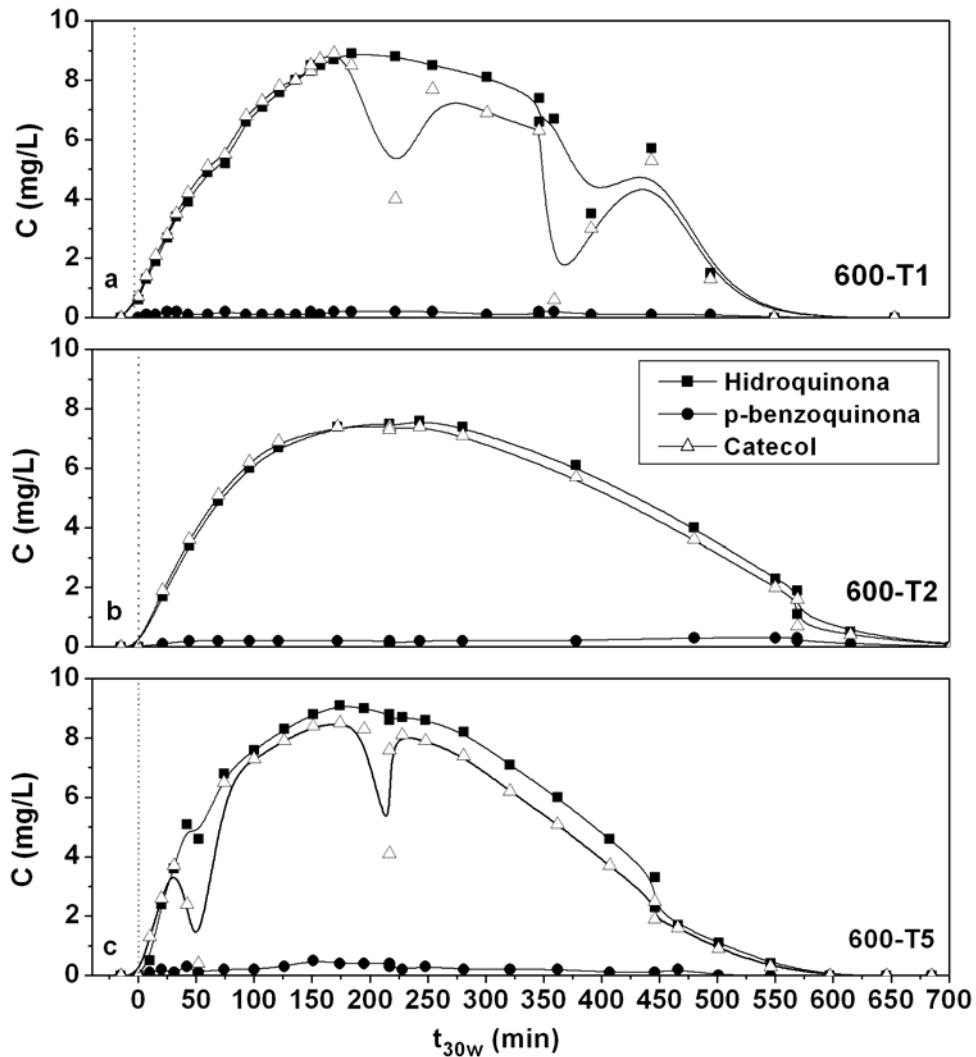


Fig 5.9 – Influencia del porcentaje de hierro en catalizadores de Fe-TiO₂ en la evolución de los intermedios aromáticos de reacción, a) 600-T1, b) 600-T2 y c) 600-T5.

Mientras que en los catalizadores de la serie 450 se pudo observar una ligera formación de p-benzoquinona como producto intermedio aromático del fenol (ver Figura 5.2 y 5.6), en la serie de catalizadores calcinados a 600 °C la formación de este compuesto fue prácticamente nula. En este caso la degradación de p-benzoquinona podría estar teniendo lugar a menor velocidad que la de hidroquinona y catecol [4], lo que aparentemente explicaría porque en los catalizadores de la serie 450, donde se ha detectado mayor cantidad de este compuesto, se observan menores velocidades de degradación de TOC que en sus análogos calcinados a 600 °C.

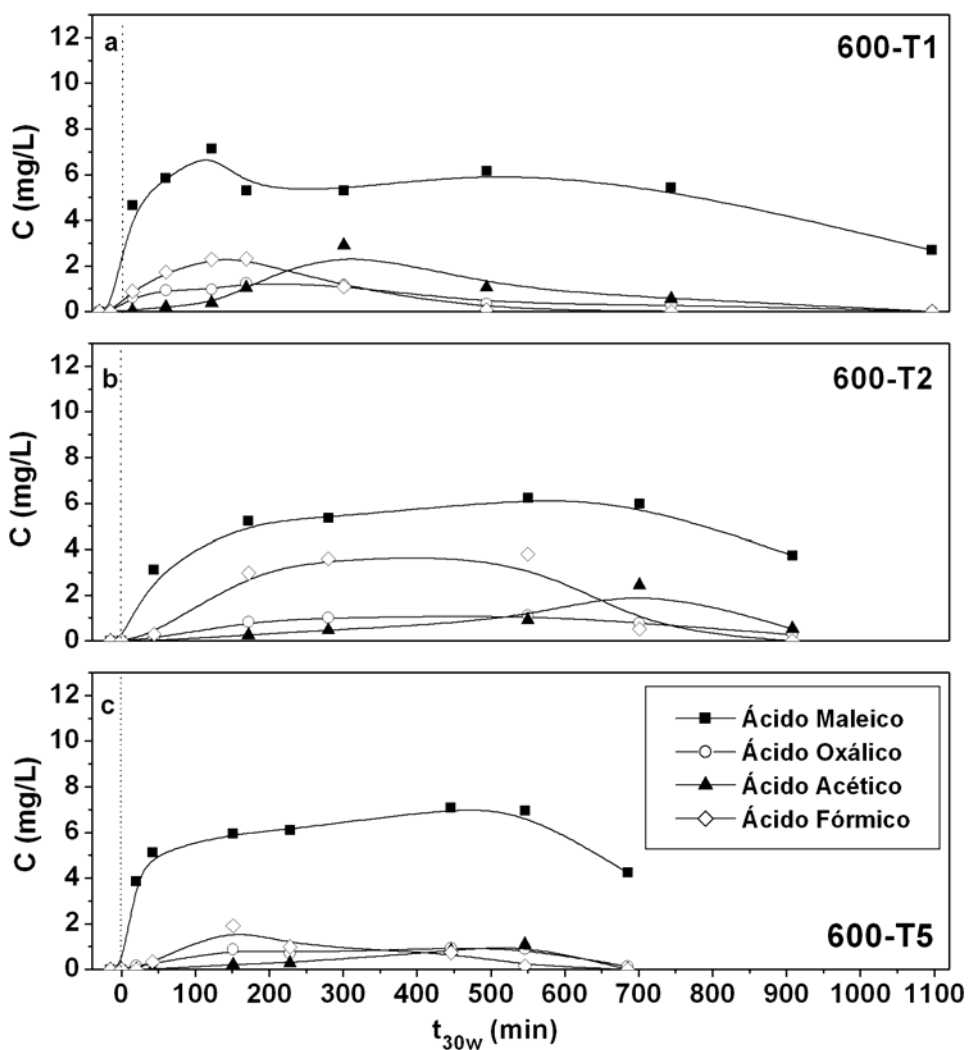


Fig 5.10. – Evolución de los ácidos carboxílicos formados en la degradación de fenol. a) 600-T1, b) 600-T2 y c) 600-T5.

Es importante señalar que mientras que en el catalizador 600-T0 se detectó mayor formación de hidroquinona que de catecol, en los catalizadores dopados con hierro las cantidades de hidroquinona y catecol son prácticamente iguales en todos los casos, lo que análogamente se ha observado en los sistemas calcinados a 450 °C. Por lo que la introducción de hierro en los TiO₂ parece en definitiva que puede variar la selectividad de los intermedios aromáticos de los catalizadores.

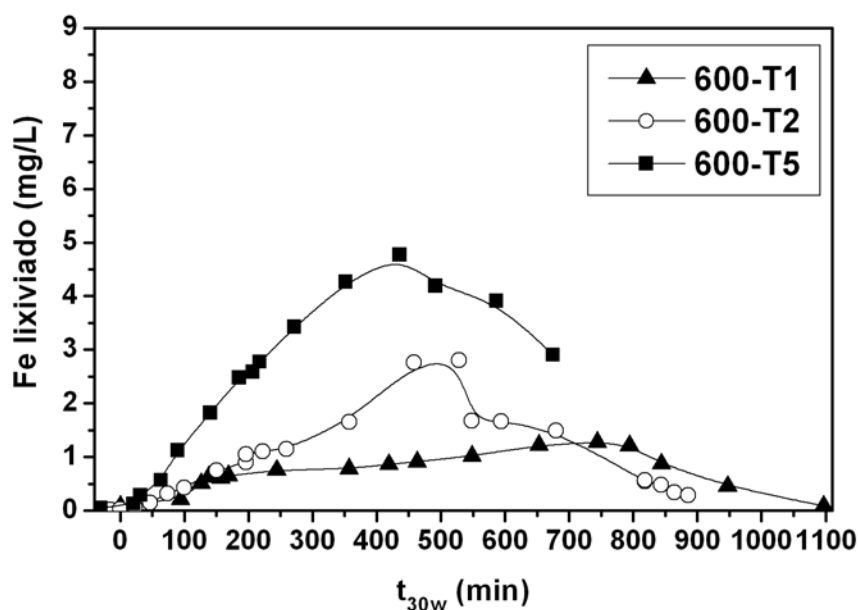


Figura 5.11.- Lixiviación de hierro total de los catalizadores dopados 450-T1 y 450-T5

El análisis de la evolución de la concentración de los distintos ácidos carboxílicos detectados en el transcurso de la reacción dio lugar a las mayores diferencias de fotoactividad encontradas en estos tres catalizadores, Figura 5.10. En este sentido, a medida que aumenta la cantidad de Fe en el catalizador disminuye la concentración total de ácidos de cadena corta en el tiempo. Por lo que, las distintas velocidades de degradación de TOC obtenidas con los catalizadores dopados con Fe y calcinados a 600 °C pueden venir justificadas por la presencia de diferencias significativas en la naturaleza y/o cantidad de los ácidos de cadena corta generados durante la degradación de fenol. Del mismo modo que, en la evolución de los ácidos carboxílicos con el catalizador 600-T0 (ver Figura 5.3) se observó que el ácido más refractario era el ácido maleico, en la evolución de los ácidos carboxílicos de los catalizadores

dopados con Fe (serie 600) también se aprecian concentraciones constantes de maleico de 3-4 mg/L al final de la reacción, responsables del TOC residual.

Finalmente, en la Figura 5.11 vienen representadas las concentraciones totales de hierro lixiviado al medio de reacción en función del tiempo de irradiación. Se observa de nuevo, el mismo fenómeno que el encontrado con los catalizadores de la serie 450 (ver Figura 5.6); donde se apreciaba un máximo de hierro en disolución.

En la evolución del hierro lixiviado se detectaron, en todos los casos, valores menores a los alcanzados con el catalizador 450-T5, e inferiores siempre a 5 mg/L, por lo que la contribución de oxidación en fase homogénea puede considerarse totalmente despreciable en esta serie. Por otro lado, el hecho de que el máximo de hierro lixiviado coincida siempre con la concentración máxima de ácido maleico, cuando no hay prácticamente intermedios aromáticos en el medio de reacción, apunta a considerar a este ácido carboxílico como el máximo responsable de la extracción del hierro con esta serie de catalizadores.

Por tanto, las diferencias encontradas en las concentraciones de hierro lixiviado al medio de reacción, al comparar la serie 450 con la serie 600, pueden venir determinadas por tres efectos. En primer, lugar por la propia naturaleza del hierro en cada catalizador, es decir, la distribución del catión en el TiO₂ en cada sistema en función de la temperatura de calcinación (ver Figura 3.15). En segundo lugar, por la naturaleza y/o el tiempo de contacto de los ácidos de cadena corta con los catalizadores, ya que estos son los máximos responsables de la extracción del hierro [12]. Y en tercer lugar, por la propia naturaleza de los ácidos carboxílicos. En este sentido, mientras que en la serie 450 se forman principalmente ácido fórmico y acético, en la serie calcinada a 600 °C se forma preferentemente ácido maleico por lo que las diferencian en la cantidad de hierro lixiviado también podría venir dominadas por este efecto.

5.2.3. ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO DURANTE LAS REACCIONES CON AIRE

Para analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos de la lixiviación de hierro en los catalizadores dopados, en la Tabla 5.2 se muestran los valores de los porcentajes de hierro

en cada catalizador, en % en peso, la concentración máxima de Fe lixiviado para cada catalizador y los pHs a esas concentraciones de Fe máximas, los cuales resultan ser los valores de pH mínimos alcanzados en la disolución. Además, se ha calculado la cantidad de hierro perdida en cada catalizador en %, a través de los datos experimentales y la conversión de TOC obtenida cuando la lixiviación de Fe es máxima.

Tabla 5.2. Concentraciones máximas de hierro lixiviado en los catalizadores.

Catalizador	Fe _{exp} catalizador (%)	Fe _{Total} disolución (mg/L)	Porcentaje de Fe _{lixiviado} (%)	pH _{min} disolución	X _{TOC} (%)
450-T1	0.8	1.6	~ 100	4.4	49.5
450-T5	4.1	8.2	~ 100	4.0	48.5
600-T1	0.7	1.3	~ 93	3.6	66.6
600-T2	1.6	2.7	~ 84	4.3	54.0
600-T5	3.4	4.7	~ 69	3.8	55.7

En primer lugar, un hecho significativo observado en todos los catalizadores analizados, es que el máximo de Fe lixiviado no sólo coincide con el mínimo de pH de la reacción, sino también con la máxima concentración de ácidos de cadena corta y con conversiones de TOC muy cercanas al 50%, por lo que la determinación del máximo de la curva de hierro lixiviado podría ser un indicador de la evolución de la conversión de TOC. Además, los catalizadores calcinados a menor temperatura, serie 450, son los que más cantidad de hierro lixivian, llegando a alcanzar prácticamente el 100 %.

Esto podría tener una relación directa en cuanto a la distribución del Fe en cada una de las series. En este sentido, como ya se vio en el capítulo 3, el catión dopante se encuentra dentro de la estructura del TiO₂ en posiciones sustitucionales o en un entorno ortorómbico, hasta temperaturas de calcinación inferiores a 550 °C; tendiendo a migrar a la superficie catalítica a mayores temperaturas de calcinación y perdiendo de este modo, su buena dispersión en la estructura del dióxido de titanio. De este modo, en los sistemas calcinados a 450 °C el hierro se encuentra fundamentalmente homogéneamente distribuido en el TiO₂, aunque a medida que aumenta la cantidad de Fe también aumenta el porcentaje relativo de hierro superficial (Figura 3.14). Mientras que en la serie calcinada a 600 °C, al observar siempre mayores relaciones de (Fe/Ti)_{XPS} que de (Fe/Ti)_{NOMINAL} (Figura 3.16), puede decirse que el hierro está esencialmente en su superficie como consecuencia del aumento de temperatura. Por tanto, el hecho de que en los catalizadores calcinados a 600 °C se lixivie menor concentración de

hierro al medio de reacción que en los calcinados a 450 °C, confirma que la cantidad de hierro lixiviado en estos catalizadores es independiente de la cantidad de Fe superficial.

Por otro lado, se ha observado que los catalizadores que han estado más tiempo en contacto con el medio de reacción, es decir, los que han necesitado mayores tiempos de irradiación para alcanzar la degradación total de materia orgánica (450-T1, 450-T5 y 600-T1), son los que más Fe disuelven al medio. Este hecho sugiere que la lixiviación del Fe está directamente relacionada con el tiempo que están los catalizadores en contacto con los ácidos carboxílicos de la reacción, responsables de los lixiviados de hierro al medio de reacción [12].

Sin embargo, la desaparición/disminución del Fe lixiviado, podría estar relacionado con un fenómeno de readsorción o precipitación del Fe disuelto sobre la superficie del catalizador, tal y como señalaron por primera vez Araña y col. en trabajos realizados con dióxidos de titanio dopados con hierro, preparados por impregnación incipiente y síntesis sol-gel, durante la degradación de ácido fórmico, acético y maleico bajo iluminación UV [16,17]. En esta misma línea, Bideau y col [14] encontraron un comportamiento análogo al efecto de la lixiviación del hierro y su posterior desaparición, achacándolo a la formación de un complejo a partir del ácido fórmico que se vuelve foto-activo gracias a la intervención de la luz ultravioleta. Esta formación de complejos de hierro-ácidos carboxílicos (Fe-A.carboxílico), que pueden llegar a degradarse por efecto de la luz es un fenómeno conocido, estudiado y discutido en procesos fotocatalíticos de depuración de aguas con catalizadores heterogéneos basados en dióxido de titanio dopados con hierro [18,19].

Según lo observado en la bibliografía científica, en la Figura 5.12 se expone un mecanismo simplificado del proceso de fotodegradación, y mineralización final de los ácidos de cadena corta a partir de la formación de estos complejos de Fe-A.carboxílico.

- a. Los ácidos carboxílicos tienen cierta facilidad para extraer el Fe del catalizador al medio de reacción [12], por lo que el mecanismo comienza con la interacción entre de Fe (III) y un ácido de cadena corta. En este ejemplo, es el ácido maleico el que se utiliza en la interaccionar con el Fe(III), sin embargo podría ser cualquiera de los ácidos detectados durante las reacciones de fotocatalisis.

- b. El Fe(III) extraído formará un complejo del tipo Fe(III)-A.Carboxílico que se fotoactiva por acción de la luz [20].

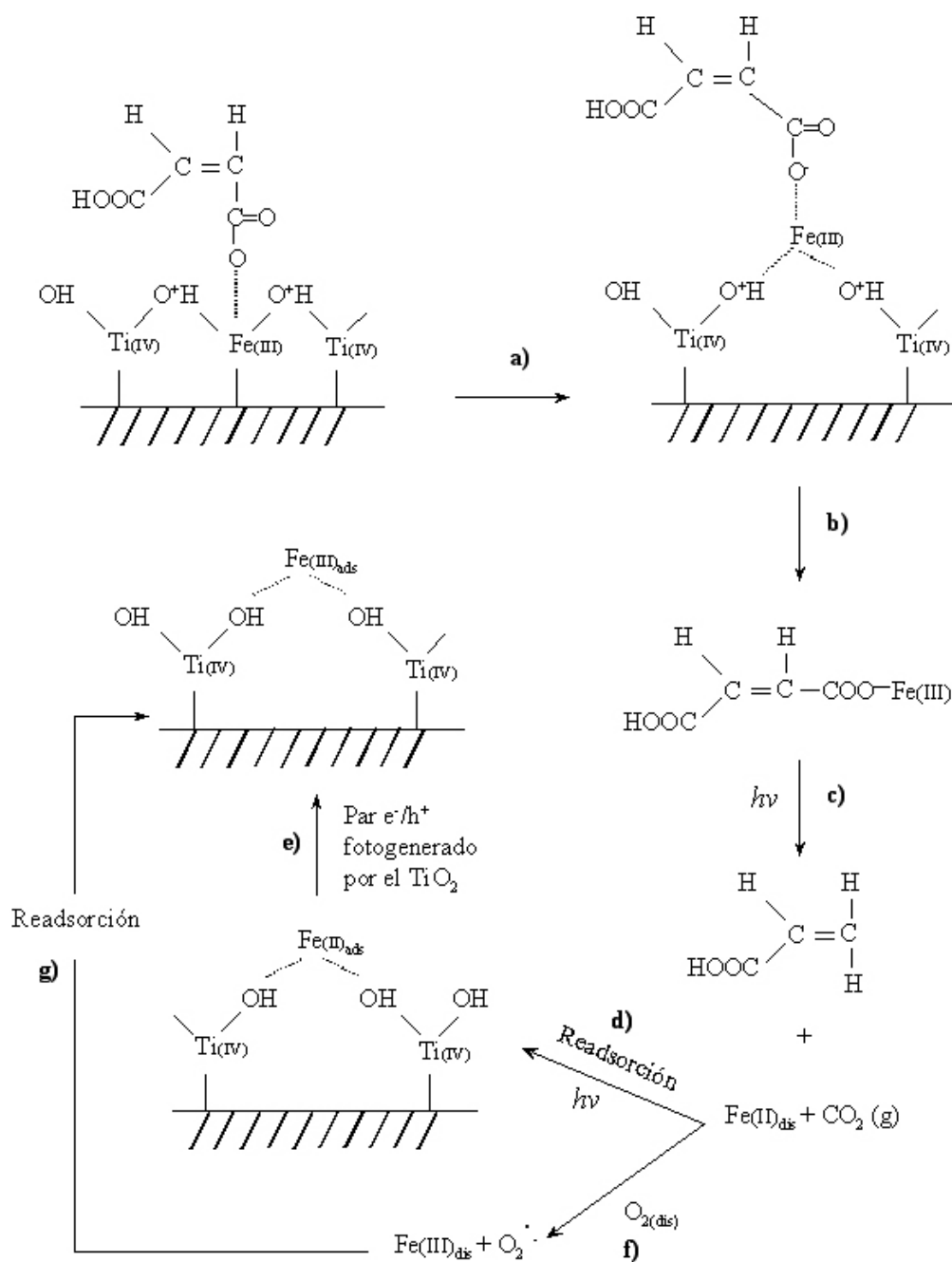


Figura 5.12.- Mecanismo propuesto para la formación y eliminación de complejos estables de Fe-A.carboxílicos durante la fotodegradación de fenol con aire y catalizadores de Fe-TiO₂.

- c. El complejo Fe-A.carboxílico fotoactivado dará lugar a la descarboxilación del ácido correspondiente y a la reducción del Fe(III) a Fe(II)_{dis} que quedará libre en disolución [21,22]. Este hecho explica por qué prácticamente la totalidad del Fe medido en disolución durante las reacciones de fotocatalisis con aire se detecta en estado de oxidación (II).
- d. Como resultado, se obtiene Fe(II) disuelto en el medio el cual, puede ser nuevamente oxidado a Fe(III) mediante la readsorción del Fe(II) sobre la superficie del catalizador [22], el cual por efecto de un hueco (h⁺) fotogenerado en el TiO₂ podría ser reoxidado a Fe(III). Sin embargo, es conveniente destacar que el Fe(II) disuelto sólo se readsorbe sobre la superficie del catalizador gracias a la intervención de la luz [23], por lo que mientras que la continua lixiviación de Fe puede ocurrir en ausencia de iluminación, la readsorción del hierro sobre la superficie del catalizador únicamente tiene lugar en presencia de luz [23].
- e. Este Fe(III) readsorbido y depositado sobre la superficie del catalizador, podría iniciar de nuevo el proceso de formación de complejos foto-activos, al encontrarse de nuevo expuesto a la interacción con algún ácido carboxílico formado en reacción.
- f. Por otra parte, la reoxidación a Fe(III) también podría estar teniendo lugar a través de la interacción/reacción del Fe(II) con el O₂ disuelto en el medio. Sin embargo, W. Y. Teoh y col. [23], consideran que esta reacción es menos eficiente que cuando la oxidación se lleva a cabo por medio de la generación del par e⁻/h⁺ del TiO₂. Además, los estudios realizados por C. Castini y col. refuerzan esta teoría y explican que la reoxidación de Fe(II) a través del O₂ del medio es un proceso muy lento incluso, a pH 3-4 en presencia de aireación e iluminación [24].
- g. Por último, en el caso de que parte del Fe(II) en disolución se oxidase con el oxígeno, el Fe(III) podría ser de nuevo readsorbido sobre la superficie del catalizador, quedando accesible para la posterior extracción y formación de un nuevo complejo Fe(III)-A.Carboxílico.

5.3. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON H₂O₂

En este apartado se expondrán los resultados obtenidos de los estudios de fotoactividad de fenol llevados a cabo con luz solar y H₂O₂ como oxidante. En este caso, se trata de un proceso bifásico liquido-sólido, donde todos los reactantes están en fase líquida frente al proceso trifásico, G-S-L, estudiado en fotocátalisis con aire. En la siguiente Tabla 5.3 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para este estudio. Se eligió una concentración de agua oxigenada doble de la estequiométrica de acuerdo con los ensayos realizados en el laboratorio, con la intención de alcanzar mineralización total de la materia orgánica.

Tabla 5.3. Condiciones de operación usadas en todas los experimentos de fotoactividad.

[Cat] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	[Fenol] (mg/L)
200	500	~6.5	50

De nuevo, se realizaron estudios preliminares de foto-oxidación de fenol (degradación directa de la molécula de fenol con radiación solar y H₂O₂ en ausencia de catalizador) que condujeron a una lenta degradación de fenol con la formación de algunos intermedios aromáticos, sin alcanzar a penas reducción de TOC. Los intermedios aromáticos detectados en la foto-oxidación de fenol con H₂O₂ fueron también catecol, hidroquinona y p-benzoquinona. Pero, sin embargo en este caso, se detectaron concentraciones muy superiores de catecol, con un máximo en torno a los 18 mg/L, frente a los 8 mg/L detectados para la hidroquinona y la p-benzoquinona.

Los catalizadores estudiados fueron los correspondientes a las series 450 y 600, análogamente al estudio realizado en la fotodegradación de fenol con aire.

5.3.1. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE TiO₂

Para una visión más global de la evolución de la materia orgánica, del fenol y de la influencia del agente oxidante, en la Figura 5.13 se han representado los resultados de actividad en conversión de Fenol, TOC y la inversa de la conversión de H₂O₂ de los catalizadores de dióxido de titanio 450-T0 y 600-T0. De esta manera, se podrá evaluar la

eficiencia del oxidante en la degradación de fenol y TOC de forma más intuitiva y representativa.

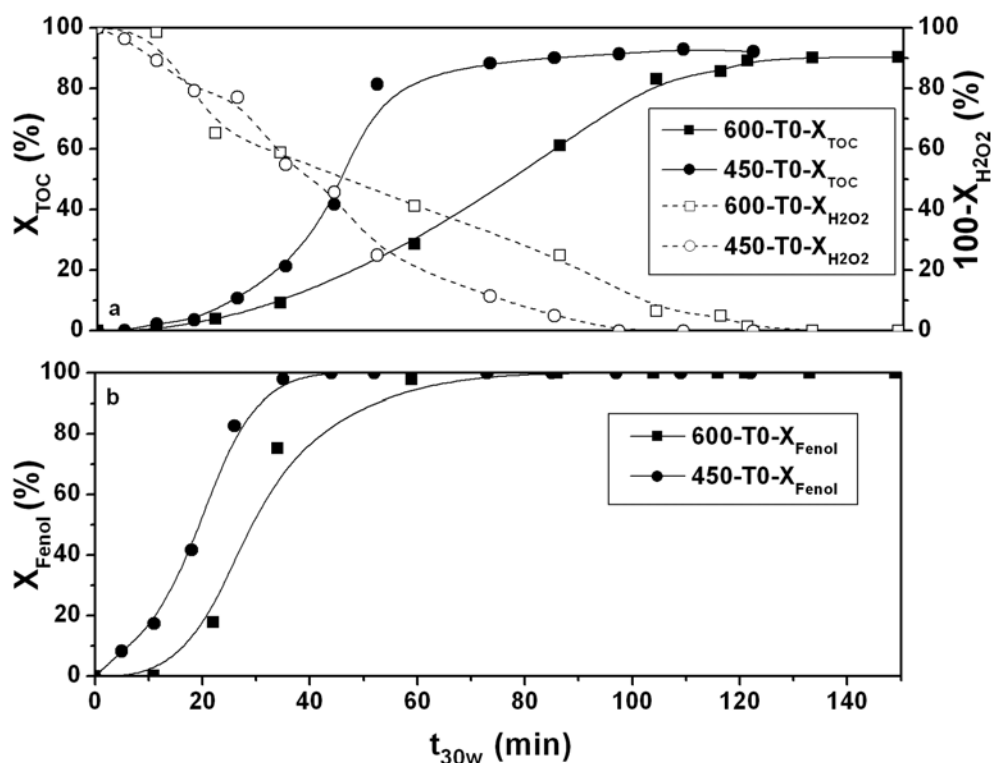


Fig 5.13. – Evolución de la conversión de TOC, H₂O₂ y Fenol en los catalizadores 450-T0, 600-T0.

Al utilizar como agente oxidante H₂O₂ se observa, en primer lugar, un importante aumento de la actividad fotocatalítica alcanzando conversiones totales de TOC a menores tiempos que cuando se lleva a cabo la degradación de fenol con aire. Así, por ejemplo, mientras que el catalizador 600-T0 necesitó cerca de 300 minutos de irradiación para degradar completamente la molécula de fenol en presencia de aire (Figura 5.1), cuando se emplea H₂O₂ como agente oxidante sólo son necesarios 70 minutos para alcanzar su completa degradación. Esto ocurre como consecuencia de la alta capacidad oxidante y eficiencia del peróxido de hidrógeno en el proceso de fotocatalisis heterogénea [25,26], puesto que el H₂O₂ tiene mayor potencial de oxidación que el oxígeno del aire, y por tanto presenta mayor tendencia a captar electrones. Por tanto, cuando se utiliza H₂O₂ como agente oxidante la generación de radicales hidroxilos puede tener lugar a través de dos vías: mediante reacción del H₂O₂ con los electrones de la banda de conducción del TiO₂ o permitiendo la formación

de huecos libres que generen radicales hidroxilo. Además se observa que se alcanza el máximo de conversión de TOC, en torno a un 90% en ambos catalizadores, al mismo tiempo de irradiación que se consume totalmente el H_2O_2 , lo que establece la alta eficiencia de este oxidante.

Por otro lado, se observa que al emplear agua oxigenada el sistema más rápido es el calcinado a menor temperatura (450-T0). De este modo, mientras que el catalizador 450-T0 alcanza conversión total de fenol en torno a los 45 minutos de irradiación, cuando se logra un 50 % de conversión de H_2O_2 , el sistema 600-T0 necesita de mayores tiempos de irradiación y conversión de H_2O_2 , en torna a un 70 % para llegar a alcanzar el mismo grado de oxidación. Puede decirse por tanto, que el catalizador 450-T0 es más eficiente en la fotodegradación de fenol con H_2O_2 que el catalizador 600-T0, lo que apunta a un mayor aprovechamiento del H_2O_2 en el proceso global.

Los intermedios aromáticos detectados en estas reacciones fueron los mismos que los detectados en las reacciones en las que se empleó aire como agente oxidante, con la única diferencia de que en las reacciones con H_2O_2 se encontraron mayores concentraciones de catecol en comparación con las de hidroquinona. Este hecho puede venir justificado por un cambio en la selectividad de la formación de los primeros intermedios a partir la ruptura de la molécula del fenol, como se observó en la reacción de foto-oxidación de fenol en ausencia de catalizador, por lo que puede decirse que el empleo de H_2O_2 favorece la formación de catecol como intermedio aromático mayoritario frente a la hidroquinona y p-benzoquinona.

También, se observó la formación de los mismos ácidos carboxílicos que cuando se empleó aire como agente oxidante. Lo más significativo es que en el catalizador 450-T0, a diferencia de las reacciones con aire en donde se alcanzó mayor formación de ácido acético y fórmico, ha dado lugar en este caso a una mayor formación de ácido oxálico y fórmico, dado que la degradación de la molécula de fenol a través de la formación de catecol se oxida más rápidamente a ácido oxálico [27], lo que explicaría el aumento en la concentración de éste ácido de cadena corta.

5.3.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Fe-TiO₂

En este apartado se estudia la influencia que la temperatura de calcinación y el porcentaje de agente dopante ejercen en la fotodegradación de fenol con H₂O₂ en las series 450 y 600. Análogamente al estudio de los catalizadores de TiO₂, la conversión de fenol, TOC y la inversa de la conversión de H₂O₂ vienen representadas en la Figura 5.14, para los catalizadores dopados con hierro y calcinados a 450 °C (450-T5 y 450-T1). De nuevo se observa que alcanzan máximas reducciones de TOC, de entre el 90 y el 100%, a la vez que se obtienen conversiones totales de H₂O₂.

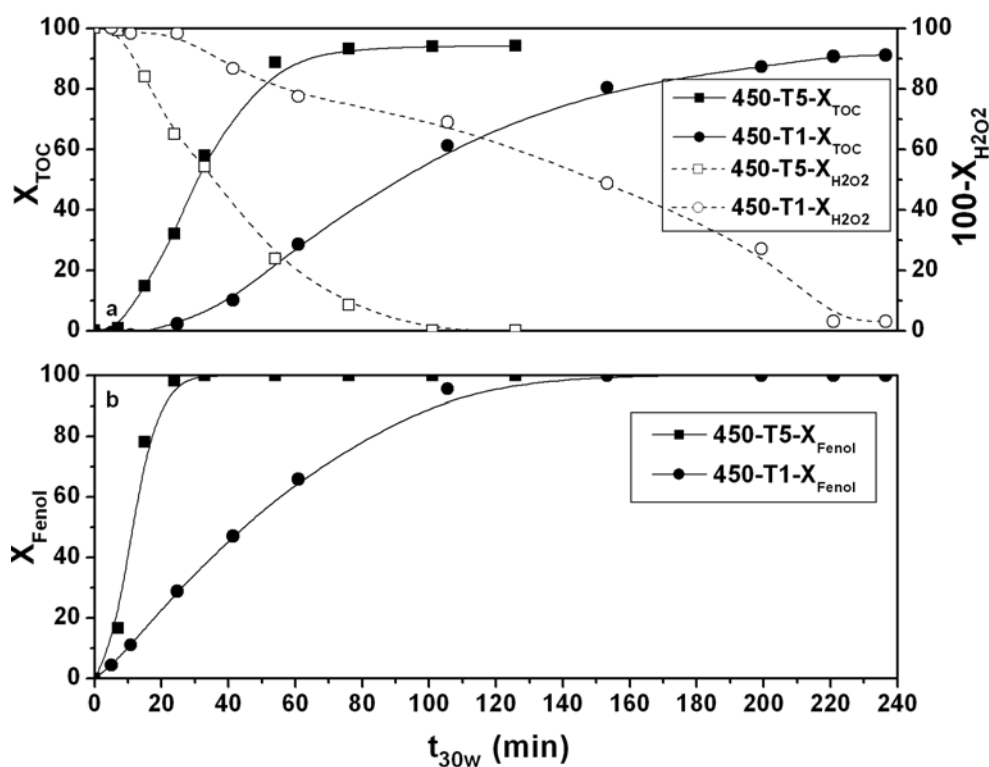


Fig 5.14. –Evolución de la conversión de TOC, H₂O₂ y Fenol en los catalizadores 450-T1 y 450-T5.

Se aprecia que al aumentar el contenido de hierro en el catalizador se obtienen mayores velocidades de degradación de fenol y TOC. De manera que, mientras que el catalizador 450-T5 alcanza degradación total de fenol cuando la conversión de H₂O₂ es del 40%, en el catalizador 450-T1 consigue conversión total de fenol con conversiones de peróxido de hidrógeno en torno al 50%. De este modo podría esperarse que la mayor velocidad de

degradación de TOC, alcanzada con el catalizador con mayor contenido en hierro 450-T5, esté asociada con la concentración de hierro lixiviado al medio de reacción, como se vio en las reacciones con aire [28].

En la Figura 5.15 se ha representado la evolución del Fe lixiviado y el pH del medio de reacción para estos dos catalizadores frente al tiempo de irradiación.

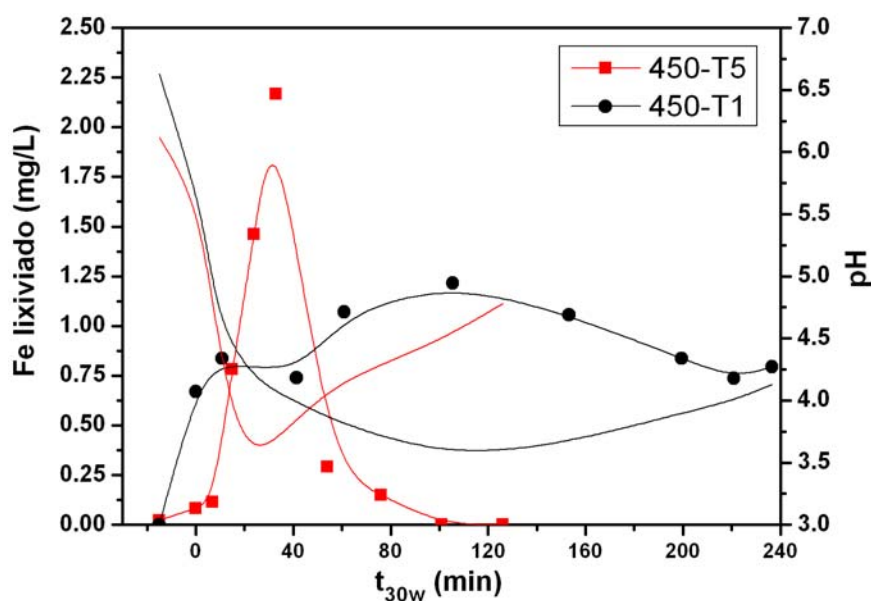


Figura 5.15.- Evolución de la concentración de hierro lixiviado y del pH de reacción en la fotodegradación de fenol con H_2O_2 para los catalizadores 450-T5 y 450-T1.

En primer lugar se observa que el catalizador 450-T5 es el que mayor concentración de hierro lixivía sin embargo, la máxima concentración de Fe lixiviado en este catalizador resulta ser pequeña en comparación con los 8 mg/L que se detectaron en las reacciones con aire (Figura 5.6) e inferior a 5 mg/L para poder afirmar que se esté produciendo cierta contribución de oxidación en fase homogénea [29].

Por otro lado, el hecho de que los máximos de concentración de hierro lixiviado coincidan con los mínimos del pH del medio, como se vio también en el estudio con aire, confirma que la lixiviación del Fe depende fundamentalmente del tiempo de contacto del catalizador con los ácidos carboxílicos. De este modo, la máxima concentración de ácidos carboxílicos es

responsable de la disminución del pH de reacción y al mismo tiempo de la mayor concentración de Fe lixiviado en el medio de reacción.

Por otro lado, en la Figura 5.16, vienen dadas las conversiones de TOC, fenol y peróxido de hidrógeno de los catalizadores dopados y calcinados a 600 °C.

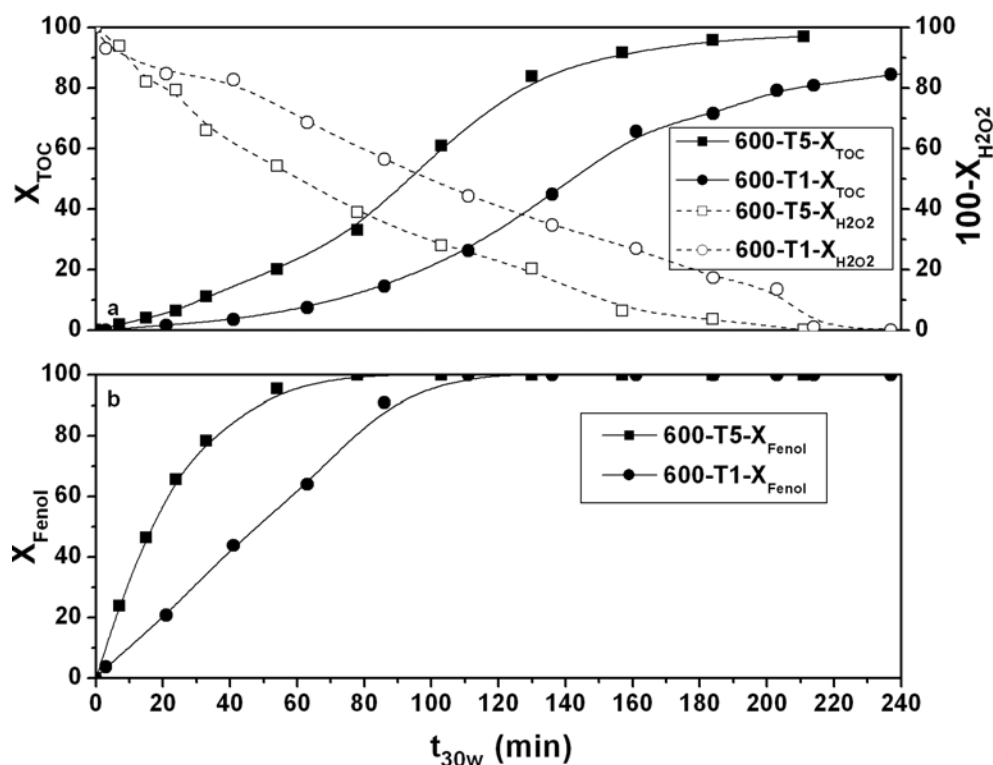


Fig 5.16. – Evolución de la conversión de TOC, H₂O₂ y Fenol en la fotodegradación de fenol con H₂O₂ en los catalizadores 600-T1 y 600-T5.

Se observa, análogamente a los catalizadores de la serie 450, que la velocidad de degradación de fenol y TOC es superior a la encontrada cuando se empleaba aire como agente oxidante (Figura 5.8). Además, el catalizador con mayor contenido en Fe es de nuevo el que mayor velocidad de degradación de TOC presenta. Sin embargo, en este caso, mientras que en el catalizador 600-T5 la reducción total de TOC se alcanza cuando se obtienen conversiones totales de H₂O₂, en el catalizador 600-T1 no se alcanza mineralización de la materia orgánica a pesar de observarse conversiones totales de H₂O₂, lo que lleva a plantear que al reducir el porcentaje de hierro en la serie 600 se obtiene una menor eficiencia de fotodegradación de fenol con H₂O₂.

A partir de la evolución de los intermedios aromáticos con estos dos catalizadores dopados y calcinados a 600 °C, se confirma análogamente a la serie 450, la formación preferente de catecol. La formación de p-benzoquinona, tanto en los catalizadores de la serie 450 como de la serie 600, sigue la misma tendencia observada en las reacciones con aire, por lo que se podría decir, que los catalizadores calcinados a 600 °C inhiben completamente la transformación de hidroquinona hacia p-benzoquinona, mientras que los catalizadores calcinados a 450 °C no son capaces de desplazar por completo el equilibrio y se detecta la formación de p-benzoquinona en concentraciones menores de 5 mg/L.

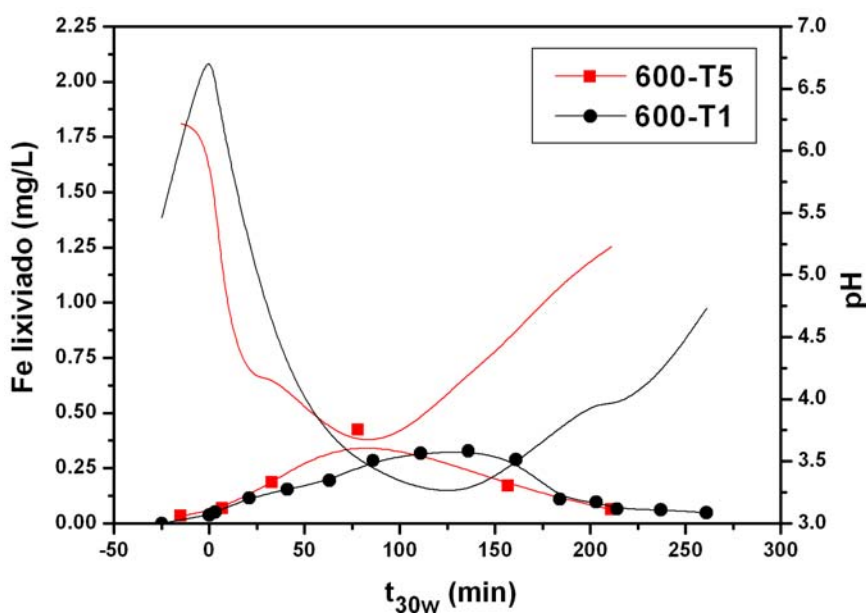


Figura 5.17.- Lixiviación de hierro de las reacciones realizadas con H₂O₂ y evolución del pH de los catalizadores dopados 600-T5 y 600-T1

La evolución de la concentración de Fe lixiviado así como el pH de reacción, para los catalizadores dopados de la serie 600, viene representada en la Figura 5.17. Del mismo modo que se ha visto en las reacciones llevadas a cabo con aire, estos catalizadores tienden a lixiviar menor cantidad de hierro que los catalizadores de la serie 450, de manera que las bajas concentraciones detectadas en estos catalizadores, inferiores a 0.50 mg/L y prácticamente despreciables, permiten en el peor de los casos, asegurar que no existe ninguna contribución de catálisis homogénea con los catalizadores de la serie 600.

Como se ha venido observando hasta el momento, el mínimo de pH de reacción y el máximo de Fe lixiviado coinciden nuevamente, lo que confirma que los ácidos carboxílicos son los responsables de la lixiviación del hierro al medio de reacción. Además, el hecho de que se haya observado un máximo de Fe lixiviado (Figura 5.17), aunque en menor medida que en el proceso de fotocatalisis con aire, apunta de nuevo a la posible existencia de fenómenos de readsorción de hierro disuelto en el medio sobre la superficie del catalizador como consecuencia de la formación de complejos de Fe-A.carboxílicos fotoactivos.

Para cuantificar la influencia que la temperatura de calcinación y el porcentaje de hierro ejercen en la degradación final de fenol con H₂O₂, con las series 450 y 600, en la Tabla 5.4 vienen resumidas las constantes de velocidad de desaparición de peróxido de hidrógeno y de degradación de TOC, suponiendo que en todos los casos la cinética del proceso sea descrita por una ecuación de primer orden.

Tabla 5.4. Constantes de descomposición de H₂O₂ y TOC.

Catalizador	k _{TOC} (min ⁻¹)	r ²	k _{H₂O₂} (min ⁻¹)	r ²
450-T0	0.698	0.96	0.017	0.99
450-T1	0.239	0.98	0.008	0.99
450-T5	0.860	0.98	0.018	0.99
600-T0	0.359	0.96	0.015	0.99
600-T1	0.213	0.96	0.004	0.98
600-T5	0.296	0.96	0.012	0.99

Al aumentar la temperatura de calcinación se obtienen valores menores de la k_{TOC} a la vez que se alcanzan valores inferiores de las constantes cinéticas de descomposición de H₂O₂. Esto determina que al aumentar la temperatura de calcinación, tiene lugar una menor generación de radicales hidroxilos eficientes en la oxidación de la materia orgánica, lo que en principio podría estar relacionado con sus propiedades físico-químicas.

En los estudios realizados en el laboratorio se observó que los catalizadores con contenidos menores del 1.4% en peso y temperaturas de calcinación por debajo de los 500 °C eran los fotocatalizadores más activos (ver Figura 4.1). No obstante, en los experimentos realizados con aire en la PSA se observaba una clara disminución de la actividad de estos catalizadores frente a los catalizadores calcinados a 600 °C, lo que parece estar relacionado con el tipo de oxidante utilizado en cada caso. En este sentido, se podría pensar que los catalizadores de la

serie 450 son potencialmente más activos siempre y cuando el oxidante sea capaz de acceder a los sitios activos del catalizador y aceptar todos los electrones producidos por el óxido de titanio y evitando de tal modo, la recombinación del par e^-/h^+ .

Por otro lado, aunque en la introducción de hierro en los catalizadores de la serie 600 no ha mejorado en ningún caso el proceso de degradación de fenol, el catalizador 450-T5, ha presentado los valores más altos de las constantes de reducción de TOC y descomposición de H_2O_2 respectivamente. El hecho de que el aumento del Fe en el TiO_2 aumente la actividad fotocatalítica, al contrario de lo observado en los ensayos de laboratorio, podría estar relacionado con el mecanismo del Fe propuesto en esta memoria (Figura 5.12), de tal manera que la lixiviación y readsorción de Fe sobre la superficie del óxido, traiga consigo claros beneficios en la degradación final de la materia orgánica.

No obstante, no hay que olvidar que el catalizador 450-T0 ha dado lugar a muy buenos resultados de actividad con H_2O_2 , al contrario de lo observado en los experimentos del laboratorio (ver Figura 4.3), en donde se observó la desactivación de este óxido achacada a la aformación de peroxo-complejos de Ti, en este sentido se piensa que el aumento de temperatura adquirida en los reactores CPC (de hasta 40-50 °C) podría producir la descomposición de estos peroxo-complejos de la superficie del óxido.

5.3.3. ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO DURANTE LAS REACCIONES CON H_2O_2

Para analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos de los lixiviación de hierro en los catalizadores dopados, en la Tabla 5.5 se han resumido los valores de los porcentajes de hierro en cada catalizador, en % en peso, las concentraciones máximas de Fe lixiviado al medio de reacción, el pH al cual se alcanza la máxima lixiviación, el porcentaje de Fe lixiviado sufrido por cada catalizador y la conversión de TOC obtenida cuando la lixiviación de Fe es máxima.

En primer lugar, se puede observar que la lixiviación de Fe detectada cuando se emplea peróxido de hidrógeno es mucho menor que la detectada en las reacciones con aire (ver Tabla 5.2). En segundo lugar, se observa que los catalizadores calcinados a 450 °C de nuevo,

lixivian mayor cantidad de Fe que los catalizadores calcinados a 600 °C, lo que podría estar relacionado con las mayores conversiones de TOC detectadas en el transcurso de la reacción. En este sentido, se observa que la conversión de TOC de los catalizadores de la serie 450 cuando se alcanza el máximo de Fe está en torno a un 53-58 %, frente al 40% alcanzado en los catalizadores de la serie 600. Por último el mínimo valor de pH, coincide con el máximo de hierro lixiviado, tal y como se ha venido observando en todos los procesos fotocatalíticos estudiados con los catalizadores sintetizados en este trabajo.

Tabla 5.5. Concentraciones máximas de hierro lixiviado en los catalizadores

Catalizador	Fe _{exp} catalizador (%)	Fe _{Total} disolución (mg/L)	Porcentaje de Fe _{lixiviado} (%)	pH _{min} disolución	X _{roc} (%)
450-T1	0.8	1.2	~ 75	3.6	58
450-T5	4.1	2.2	~ 27	3.6	53
600-T1	0.7	0.32	~ 23	3.3	42
600-T5	3.4	0.35	~ 4.7	3.7	41

Un hecho destacado en estas reacciones es que cuando se emplea H₂O₂, el Fe medido en disolución se detecta principalmente en estado de oxidación (III), lo cual puede venir justificado por el alto poder oxidante del agua oxigenada presente en el medio de reacción, al contrario que cuando se utiliza aire, donde la mayoría del Fe total medido en disolución estaba en estado de oxidación (II). No obstante, el fenómeno descrito en la formación de complejos fotoactivos Fe-A.carboxílico podría verse modificado por la acción del agente oxidante. Por tanto, en la Figura 5.18 se ha modificado el mecanismo propuesto en la Figura 5.12, para poder describir la interacción Fe-Catalizador-A.Carboxílico que puede estar teniendo lugar en presencia de H₂O₂.

En las reacciones de fotocatalisis con H₂O₂, el mecanismo comenzaría de la misma manera que cuando se emplea aire. El Fe se extrae del sólido por medio de la interacción con los ácidos carboxílicos (**a**), se fotoactiva gracias a la formación del complejo Fe(III)-A.Carboxílico (**b**) y por la acción de la luz el ácido es descarboxilado y el catión Fe queda libre en estado de oxidación (II) (**c**) [20]. Un a vez el Fe (II) está en disolución puede ser fácilmente oxidado por el H₂O₂ a Fe(III)_{dis} antes de ser readsorbido sobre el catalizador, paso **h** de la Figura 5.18. Este hecho, explicaría por qué el Fe también se detecta en estado de oxidación (III) en las reacciones con H₂O₂. Aunque los pasos **d** y **f** no se descartan que puedan ocurrir, es la reacción del paso **h** la que presenta una constante de velocidad mayor.

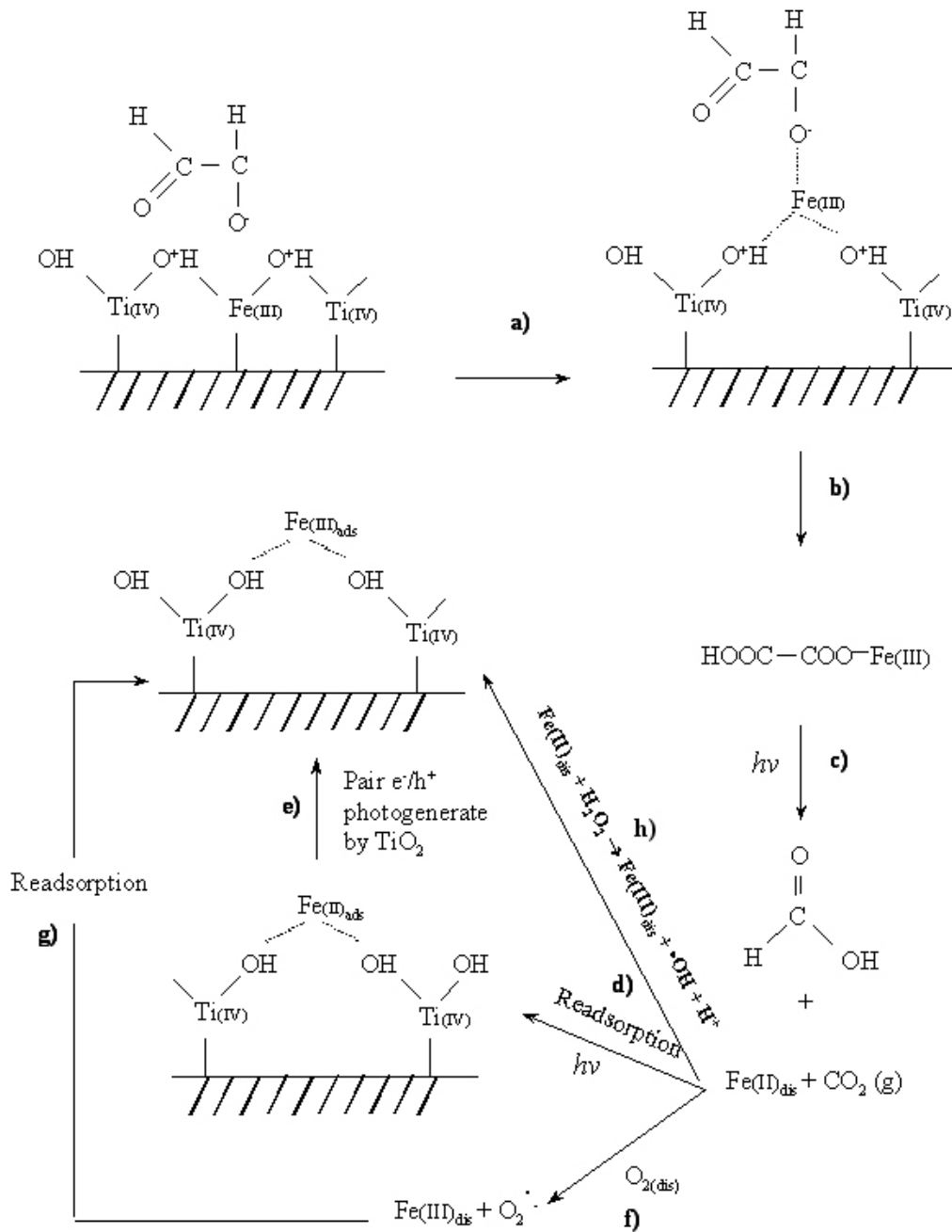


Figura 5.18.- Mecanismo propuesto para la formación y eliminación de complejos estables de Fe-A.carboxílicos durante la fotodegradación de fenol con H₂O₂ y catalizadores de Fe-TiO₂.

En este sentido, el mecanismo propuesto con H₂O₂ aporta mayor generación de cargas oxidantes, es decir, por un lado la oxidación de Fe(II) con H₂O₂ (Proceso Fenton Homogéneo [28]) produce un radical hidroxilo adicional que podrá ser utilizado en la degradación de la

materia orgánica. Por otro lado, se produce el “ahorro” de una carga fotogenerada por el TiO_2 , que en el caso emplear aire se utilizaría para la oxidación del Fe(II) readsorbido en la superficie del catalizador. En resumen, se producen dos especies potencialmente oxidantes más en el mecanismo del Fe , cuando se emplea H_2O_2 que cuando se emplea oxígeno. El resultado de este “ahorro de cargas oxidantes” se traduce en el aumento de la velocidad de degradación de fenol y TOC adquirido en estas reacciones y en especial en el aumento de la velocidad de degradación encontrado en los catalizadores con mayor lixiviación de hierro, como el catalizador 450-T5.

5.4. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN CON CATALIZADORES USADOS

El hecho de que parte del hierro del catalizador se lixivie al medio de reacción y que posteriormente pueda tener lugar su readsorción sobre la superficie del catalizador podría venir unida a posibles modificaciones de las propiedades físico-químicas de los catalizadores usados. Para saber hasta que punto los catalizadores han sido modificados durante el transcurso de las reacciones, se recuperaron cuatro sistemas al final de las correspondientes reacciones con aire y H_2O_2 , que fueron analizados mediante distintas técnicas de caracterización para llegar a conocer los posibles cambios producidos en sus propiedades catalíticas.

Una de las razones que llevaron a la realización de la caracterización de los catalizadores usados, fue el aspecto y el color final que mostraron los mismos después del proceso fotocatalítico. A modo de ejemplo, en la Figura 5.19 se exponen las fotografías del catalizador 450-T5 fresco y usado en reacción con aire y H_2O_2 respectivamente. La fotografía del catalizador fresco, el primero por la derecha, presenta un cierto tono anaranjado frente a la imagen del centro, correspondiente al catalizador 450-T5 usado en reacción con aire, que presenta un color negro homogéneo que podría ser debido a alguna especie de Fe depositada o a alguna sustancia orgánica que haya podido quedar adsorbida o arrastrada por el hierro durante su readsorción sobre la superficie. Sin embargo, la imagen de la izquierda, perteneciente al mismo catalizador usado con H_2O_2 , presenta un color más claro que el anterior, pero con un tono naranja más intenso y un aspecto mucho más heterogéneo que el propio catalizador fresco original.

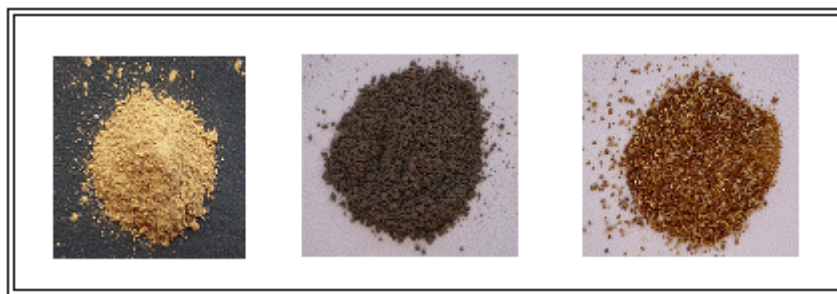


Fig 5.19– Fotografías del catalizador 450-T5 fresco y usado en reacción. Izquierda) Catalizador Fresco. Centro) Catalizador usado con aire. Derecha) Catalizador usado con H₂O₂.

Con el objeto de profundizar un poco más en el aspecto de estos catalizadores antes y después de la reacción, se llevaron a cabo análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual proporciona información sobre la morfología superficial de los catalizadores analizados.

En la Figura 5.20 pueden verse las micrografías correspondientes al catalizador 450-T0 fresco (a la izquierda) y después de una reacción con peróxido de hidrógeno (a la derecha).

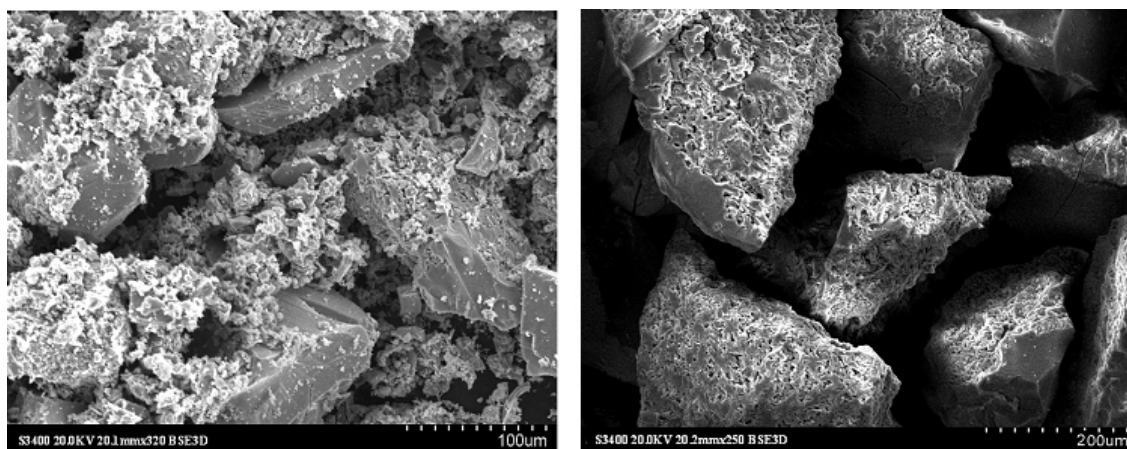


Fig 5.20.– Imágenes de SEM del catalizador 450-T0. Izquierda: catalizador fresco. Derecha: usado en fotocátalisis con peróxido de hidrógeno.

Destaca en primer lugar en el catalizador fresco, la heterogeneidad de las partículas de TiO₂ constituido por aglomerados de distinta forma y dimensiones. Se aprecia la existencia de dos tipos de partículas, las que constituyen un polvo fino y disperso en todo el catalizador y un segundo tipo de partículas de gran tamaño con determinada porosidad. En la imagen de la

derecha, correspondiente al mismo catalizador después de la reacción con H_2O_2 , se observa que las distintas partículas constituyentes del catalizador están mucho más pulidas o erosionadas como resultado del contacto con la disolución y pérdida de las partículas más pequeñas.

En la Figura 5.21 se muestran las micrografías del catalizador 450-T5 fresco (a la izquierda) y usado (a la derecha) en una reacción de fotocatalisis con aire.

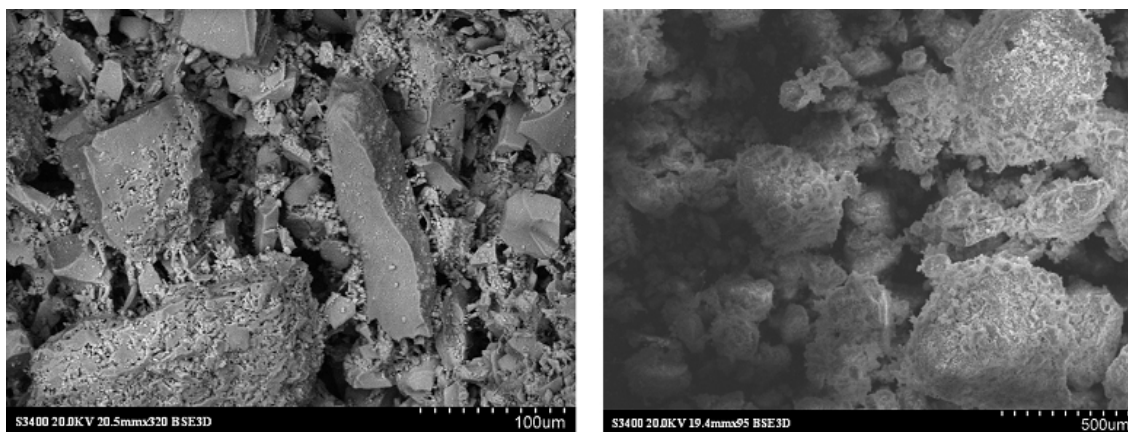


Fig 5.21.– Imágenes de SEM del catalizador 450-T5. Izquierda: catalizador fresco. Derecha: usado en fotocatalisis en aire.

La principal diferencia encontrada al comparar las micrografías de los catalizadores frescos dopado y sin dopar, es que el catalizador 450-T5 no posee tanta heterogeneidad en cuanto al tamaño de las partículas como el 450-T0, no distinguiéndose tan claramente las partículas de menor tamaño que componen el polvo, como ocurría en el caso del dióxido de titanio 450-T0 de la Figura 5.20 (izquierda). Por otro lado, en la parte derecha de la figura, correspondiente al catalizador usado en una reacción de fotocatalisis con aire, se observa perfectamente el efecto de la abrasión del agua sobre las partículas del catalizador, donde se observa que las partículas más grandes pierden su morfología inicial y tienden a adquirir una forma más redondeada y desgastada.

Cabe destacar que existen diferencias significativas en cuanto a la abrasión de las partículas catalíticas en los catalizadores usados con aire y peróxido de hidrógeno. Estas diferencias podrían estar relacionadas tanto con el número de fases que intervienen en el proceso, como con el tiempo final de reacción. De este modo, cuando se emplea H_2O_2 el proceso

fotocatalítico es un sistema bifásico (líquido-sólido) y en general, el catalizador esta menos tiempo en contacto con el medio líquido dado que la velocidad de degradación de TOC en estas reacciones es mayor que en aire. Esto da lugar a partículas menos erosionadas, como puede verse en la Figura 5.20 (derecha). Al contrario, cuando se utiliza aire como agente oxidante tiene lugar una reacción trifásica (gas-sólido-líquido) y el tiempo de reacción es siempre mayor, lo que produce una mayor deformación de las partículas (Figura 5.21-derecha).

En la Tabla 5.6 se resumen algunas de las propiedades más características de estos catalizadores, como su área superficial, el volumen y diámetro medio de mesoporos, así como la cantidad de hierro, en % en peso, antes y después de reacción.

Tabla 5.6. Propiedades físico-químicas de los catalizadores usados en fotocatalisis.

Catalizador	^a Fe _{EXP} (% en peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cc/g)	Dp (nm)
450-T0	0	77	0.10	5.3
450-T0-UH	0	102	0.12	4.7
450-T1	0.7	73	0.13	6.1
450-T1-U	0.9	85	0.10	4.1
450-T5	3.4	99	0.10	4.2
450-T5-U	3.7	111	0.12	4.0
450-T5-UH	3.2	112	0.12	4.2

UH: Usado con H₂O₂, U: usado con aire

En primer lugar, se observa que el porcentaje de hierro apenas varía al comparar los catalizadores antes y después de ser usados en reacción, lo que confirma que prácticamente todo el hierro lixiviado es reabsorbido y depositado sobre la superficie del catalizador. Respecto a las propiedades texturales se observan en conjunto, ligeras modificaciones. Aunque todos los catalizadores usados presentaron siempre isoterma de adsorción/desorción de N₂ de tipo IV, análogamente a sus correspondientes catalizadores frescos, se observa en todos los casos un ligero aumento de la S_{BET}. No obstante, aunque apenas se aprecian variaciones significativas en los volúmenes de mesoporo sí se observa en general en los catalizadores usados, un menor diámetro medio de mesoporo.

El análisis de hierro en superficie se llevó a cabo mediante XPS de los catalizadores de Fe-TiO₂ usados. Es de esperar que la extracción de cationes Fe procedentes del catalizador, genere una desestabilización de la carga superficial y una posible reestructuración de la misma. En la Figura 5.22 se ha representado la relación $(Fe/Ti)_{XPS}$ frente a la relación $(Fe/Ti)_{NOMINAL}$ de los catalizadores estudiados. La línea de puntos discontinua representaría a los sistemas Fe-TiO₂ con el hierro homogéneamente distribuido en todo el catalizador. En los catalizadores frescos se observa que el hierro se encuentra homogéneo si cabe, con mayor proporción de dopante en el interior del catalizador dado que la relación $(Fe/Ti)_{XPS}$ es ligeramente inferior a la $(Fe/Ti)_{NOMINAL}$, mientras que en los catalizadores usados aumenta la cantidad de Fe en superficie, lo cual corrobora el mecanismo del Fe propuesto, donde finalmente el Fe lixiviado se acomoda en la superficie catalítica quedando más accesible a la interacción con los ácidos de cadena corta.

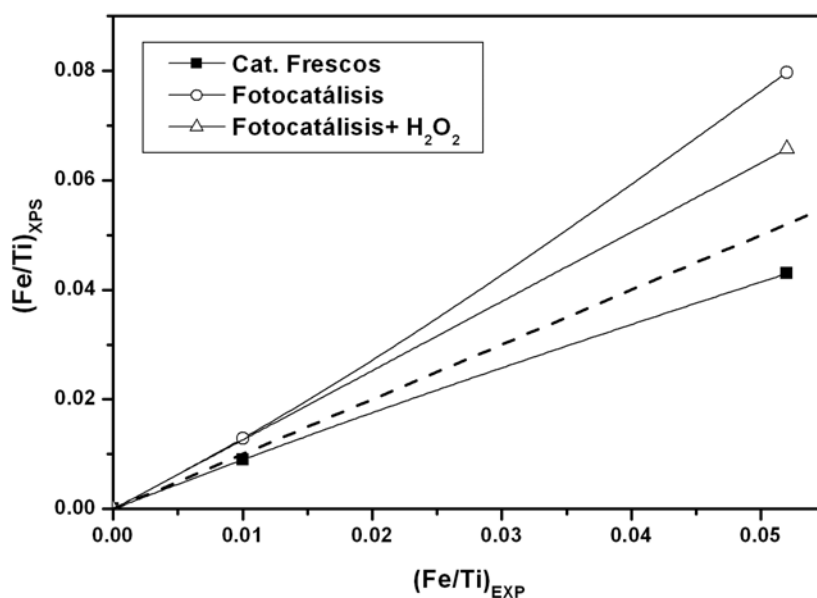


Fig 5.22.— Relaciones (Fe/Ti) medida por XPS en la superficie de los catalizadores frescos y después de reacción en función del (Fe/Ti) nominal introducido.

Por otro lado, es destacable el hecho de que en fotocátalisis con aire se produce mayor acumulación de hierro en superficie que cuando se emplea H₂O₂, lo que puede observarse claramente con el catalizador 450-T5. Hay que recordar que este catalizador llega a lixiviar prácticamente la totalidad del hierro en la reacción de fotocátalisis con aire mientras que solo alcanza un 26 % de Fe hierro lixiviado cuando se emplea con peróxido de hidrógeno.

Finalmente, a partir de los estudios de XPS no se han encontrado evidencias que apunten a la existencia de especies de Fe^{2+} en la superficie de los catalizadores usados, encontrándose las energías de enlace comprendidas entre los 710.6 y 711.2 eV asignables a especies de Fe^{3+} [30]. Lo que de nuevo confirma que durante el proceso de lixiviación-readsorción el hierro en estado de oxidación (II) adsorbido se oxidaría en la superficie del catalizador dando lugar a únicamente a especies de Fe(III) .

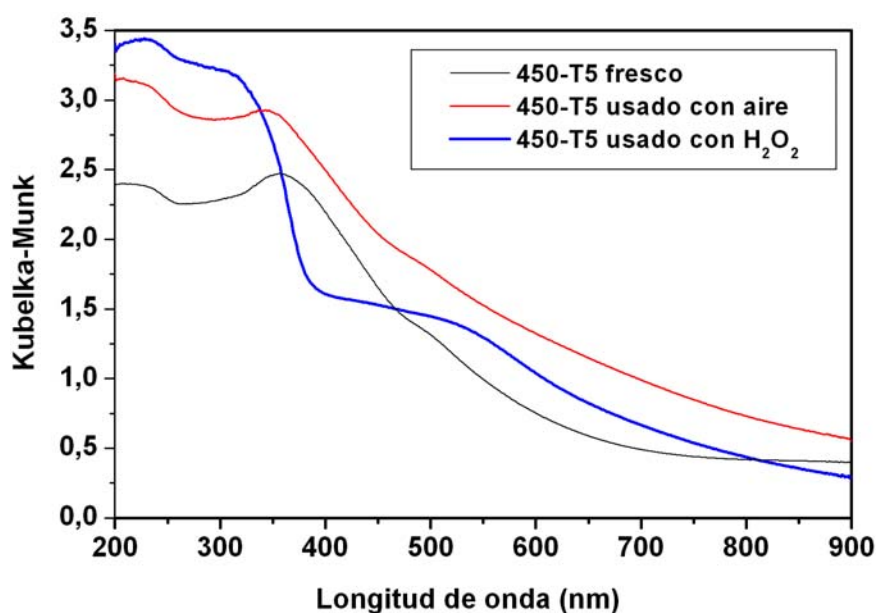


Fig 5.23.- Espectros de UV-Vis de Reflectancia Difusa del catalizador 450-T5 fresco y usado empleado aire y H_2O_2

Con respecto a las variaciones electrónicas encontradas en los catalizadores usados, en la Figura 5.23 se han representado los espectros de UV-Visible del catalizador 450-T5 fresco y usado en diferentes reacciones. En el catalizadores 450-T5 usado con aire, el color oscuro observado en las fotografías de la Figura 5.19 queda reflejado en un desplazamiento progresivo del borde de absorción hacia el rojo, que comienza en torno a los 380 nm y que correspondería a la transición entre la banda de valencia y la banda de conducción. Este aumento podría ser atribuido a transiciones que implican nuevos estados superficiales o defectos de red [31], lo que está de acuerdo con lo confirmado por XPS donde se ha observado que la cantidad de Fe aumenta en superficie después de la reacción. El catalizador 450-T5 usado en una reacción con peróxido de hidrógeno, presenta un espectro peculiar, el cual podría dividirse en dos partes bien diferenciadas. En primer lugar, existe la absorción

característica de los TiO₂ centrada a 380 nm perteneciente al salto de banda, en segundo lugar aparece una banda centrada a 550 nm lo que podría deberse a alguna especie de óxido de hierro, que haya quedado sobre la superficie en forma de partículas amorfas o de pequeño tamaño no detectables por DRX. En cualquier caso, las diferencias encontradas en los espectros de UV-Visible parecen confirmar que los catalizadores empleados en aire sufren modificaciones superficiales distintas que cuando se emplea peróxido de hidrógeno.

Por último, con respecto al análisis estructural llevado a cabo por DRX de los catalizadores antes y después de ser usados en la reacción fotocatalítica, puede decirse que apenas se encontraron grandes variaciones en los catalizadores usados al compararlos con los frescos. La fase cristalina anatasa sigue presente como la principal estructura en los catalizadores usados, además no se han observan indicios de la aparición de ninguna fase cristalina debido a la aparición de fases segregadas de Fe en superficie [32], lo que hace creer que la acumulación del Fe podría estar formando agregados amorfos no detectables por DRX.

Tabla 5.8. Propiedades físico-químicas más significativas de los catalizadores empleados en fotocatalisis.

Catalizador	d_s (nm)	d_{w-H} (nm)	microstrain	a (Å)	c (Å)	Vceldilla (Å ³)
450-T0	9.9	11.7	0.0024	3.78	9.46	135.2
450-T0-UH	9.8	11.4	0.0023	3.78	9.48	135.5
450-T1	10.2	11.5	0.0018	3.79	9.46	135.8
450-T1-U	10.2	11.4	0.0016	3.80	9.48	136.8
450-T5	9.9	11.3	0.0020	3.78	9.45	135.0
450-T5-U	9.4	13.0	0.0021	3.79	9.45	135.7
450-T5-UH	9.1	10.5	0.0023	3.78	9.45	135.0
Patrón Anatasa	-	-	-	3.78	9.50	135.9

UH: Usado con H₂O₂, U: usado con aire

Los parámetros más significativos de las propiedades estructurales así como los parámetros de red de la celda unidad de la anatasa vienen resumidos en la Tabla 5.8 para los catalizadores frescos y usados. En general se observa poca variación de los parámetros estructurales después de la reacción. Puede comprobarse que el tamaño de cristal de anatasa, ya sea calculado por el método de Scherrer o de Williansom-Hall, y el parámetro de microstrain permanecen prácticamente invariables en todos los catalizadores, únicamente se encuentra un ligero aumento del parámetro *c* y en consecuencia el aumento del volumen de celda unidad.

Es de destacar, el hecho de que el catalizador 450-T5 que en la reacción de fotocátalisis con aire ha lixiviado prácticamente el 100% de hierro, sea capaz al final de la reacción de mantener intacta su estructura cristalina anatasa siendo capaz de reabsorber la totalidad del hierro lixiviado. Por lo que se ha visto hasta ahora, un 3.4% de Fe en peso (5% atómico) es suficiente como para observar variaciones en la actividad de catalizadores de Fe-TiO₂, sin embargo es lo suficientemente pequeño como para que no se produzcan un alto número de vacantes libres tras la lixiviación total de Fe o que éstas puedan ser compensadas por otras cargas. En este sentido, puede afirmarse que los catalizadores de dióxido analizados son estables desde el punto de vista estructural, debido a que la estructura anatasa no sufre grandes cambios durante las reacciones [33,34].

5.5. ESTUDIO COMPARATIVO DEL TIPO DE OXIDANTE UTILIZADO EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL

La comparación de los estudios fotocatalíticos, realizados en aire y peróxido de hidrógeno con los catalizadores de las series 450 y 600 con radiación solar, han puesto de manifiesto diferencias en cuanto a la actividad de los sistemas, selectividad de los intermedios de reacción y variaciones en la lixiviación y en el mecanismo propuesto en la formación de foto-complejos activos (Fe-A.Carboxílicos). A modo de resumen se expone un análisis comparativo de dichos resultados.

En general, los catalizadores calcinados a 600 °C han presentado mayores velocidades de degradación que los catalizadores calcinados a 450 al emplear aire como agente oxidante, sin embargo las características de estos catalizadores no han demostrado ser las más idóneas en los ensayos del laboratorio, por lo que se cree que las diferencias observadas en cuanto a la actividad vienen determinadas por la capacidad del oxidante a la hora de captar los electrones fotogenerados del TiO₂. El catalizador que mejores resultados de actividad fotocatalítica en aire ha proporcionado en la degradación de fenol, es el catalizador 600-T0 y de entre los catalizadores dopados con Fe, el catalizador 600-T5 lo que tampoco concuerda con los estudios previos del laboratorio pero que se ha visto tiene relación con los lixiviados de Fe.

Estos sistemas presentan propiedades estructurales, que podrían según la literatura, tales como la mezcla de fases anatasa/rutilo o la disminución de las tensiones de red o vacantes de oxígeno, dar lugar a menor cantidad de sitios de recombinación del par e^-/h^+ y favorecer la actividad fotocatalítica en ciertas condiciones. Por lo que las propiedades físico-químicas de los sistemas son óptimas para trabajar en reacciones de fotocatalisis empleando aire.

No obstante, la baja área superficial de estos óxidos ($15 \text{ m}^2/\text{g}$) podría traer consigo dos consecuencias, por un lado que la generación de especies oxidantes sea menor y por otro lado, que los sitios de recombinación de pares e^-/h^+ disminuya debido a una menor cantidad de defectos superficiales, en comparación con los catalizadores de la serie 450 con áreas de alrededor de los $100 \text{ m}^2/\text{g}$. De este modo, los catalizadores funcionarían de formas distintas frente a los dos oxidantes empleados. Los catalizadores de la serie 600, aunque formarían menor cantidad de pares e^-/h^+ , tendrían menor recombinación e^-/h^+ y el oxígeno captaría los pocos pero eficientes electrones formados antes de producirse la recombinación. Por otro lado, los catalizadores calcinados a 450 darían lugar a un mayor número de pares e^-/h^+ pero su recombinación también sería mayor y la baja concentración de oxígeno en reacciones con aire no sería capaz de captar todas las cargas fotogenerados dando lugar a una mayor recombinación. Esta hipótesis en principio explicaría porqué los catalizadores de 600 dan mayor velocidad de degradación de fenol que los de 450 en aire.

Además hay que tener en cuenta, que los ensayos realizados en el laboratorio tenían una corriente en exceso de oxígeno en un pequeño volumen de reacción ($100\text{cc}/\text{min}$, $V_R = 1\text{L}$), lo que en ningún caso puede compararse con las condiciones empleadas en planta Piloto, en donde el volumen total (35L) de reacción se airea a través de la recirculación en un tanque de aireación, sin tener en cuenta que la temperatura del reactor puede ascender hasta los $40\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ en un día soleado y por lo tanto afectar a la solubilidad del oxígeno. Por lo que no es de extrañar que en el laboratorio no se hayan observado dichos efectos.

Por otro lado, se ha visto que al emplear agua oxigenada son los catalizadores calcinados a menor temperatura (serie 450) los que han alcanzado mejores resultados en la degradación de fenol y materia orgánica, lo que apunta a un mayor aprovechamiento del H_2O_2 en el proceso global por parte de estos catalizadores y lo que en definitiva concuerda con lo observado en el laboratorio. En la misma línea, el peróxido de hidrógeno es totalmente capaz de captar los electrones fotogenerados por los catalizadores 450, ya sea debido a su alto

potencial de oxidación o por su alta solubilidad en el agua, lo que produce que una mayor cantidad de pares e^-/h^+ fotogenerados por estos catalizadores sean captados y transformados en especies capaces de degradar la materia orgánica. Por otro lado, los catalizadores de la serie 600 que también aumentan su actividad con el empleo de peróxido de hidrógeno, no son capaces de superar la actividad alcanzada por los catalizadores de la serie 450 debido a que producen menor cantidad de cargas. Por lo que se podría concluir que las propiedades físico-químicas de los sistemas calcinados a menor temperatura son óptimas para trabajar con peróxido de hidrógeno como oxidante en el proceso fotocatalítico estudiado.

5.6. MECANISMOS DE REACCIÓN Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE FENOL

Sobre la base de los resultados obtenidos y de acuerdo con los modelos y la información encontrados en la bibliografía científica [4,22,35-40], se ha propuesto una ruta oxidativa de degradación de fenol.

Se debe destacar, que aunque no se han encontrado indicios que adviertan de la formación de intermedios de degradación distintos entre unos catalizadores y otros, sí se han encontrado diferencias en cuanto a la concentración y a la selectividad de éstos con los distintos catalizadores empleados en este memoria. Un claro ejemplo es la mayor formación de ácido maleico detectada en los catalizadores calcinados a 600 °C frente al resto de los ácidos medidos (pirúvico, oxálico, fórmico y acético). Del mismo modo, los catalizadores calcinados a 450 °C han dado lugar, preferentemente, a la formación de ácido acético y fórmico cuando el proceso fotocatalítico se lleva a cabo con aire, mientras que tienden a formar mayor cantidad de ácidos oxálico y fórmico cuando se emplea H_2O_2 . De este modo, como la naturaleza de todos los intermedios detectados en el transcurso de las reacciones han sido siempre los mismos, la ruta de degradación de fenol propuesta es la misma para todos los catalizadores independientemente del tipo de oxidante utilizado. En la Figura 5.24, se ha propuesto la ruta de degradación de fenol para los catalizadores estudiados en esta memoria, los compuestos con asterisco son los que han sido identificados, bien por HPLC, o bien por Cromatografía Iónica.

La ruta oxidativa propuesta para el fenol comienza con la adición electrófila de un radical hidroxilo al anillo aromático. Los radicales hidroxilo fotogenerados atacan las posiciones activadas por el grupo hidroxilo del fenol, siendo *para* y *orto* las posiciones que muestran mayor afinidad oxidativa, lo que da lugar a la formación de catecol e hidroquinona en una proporción bastante similar.

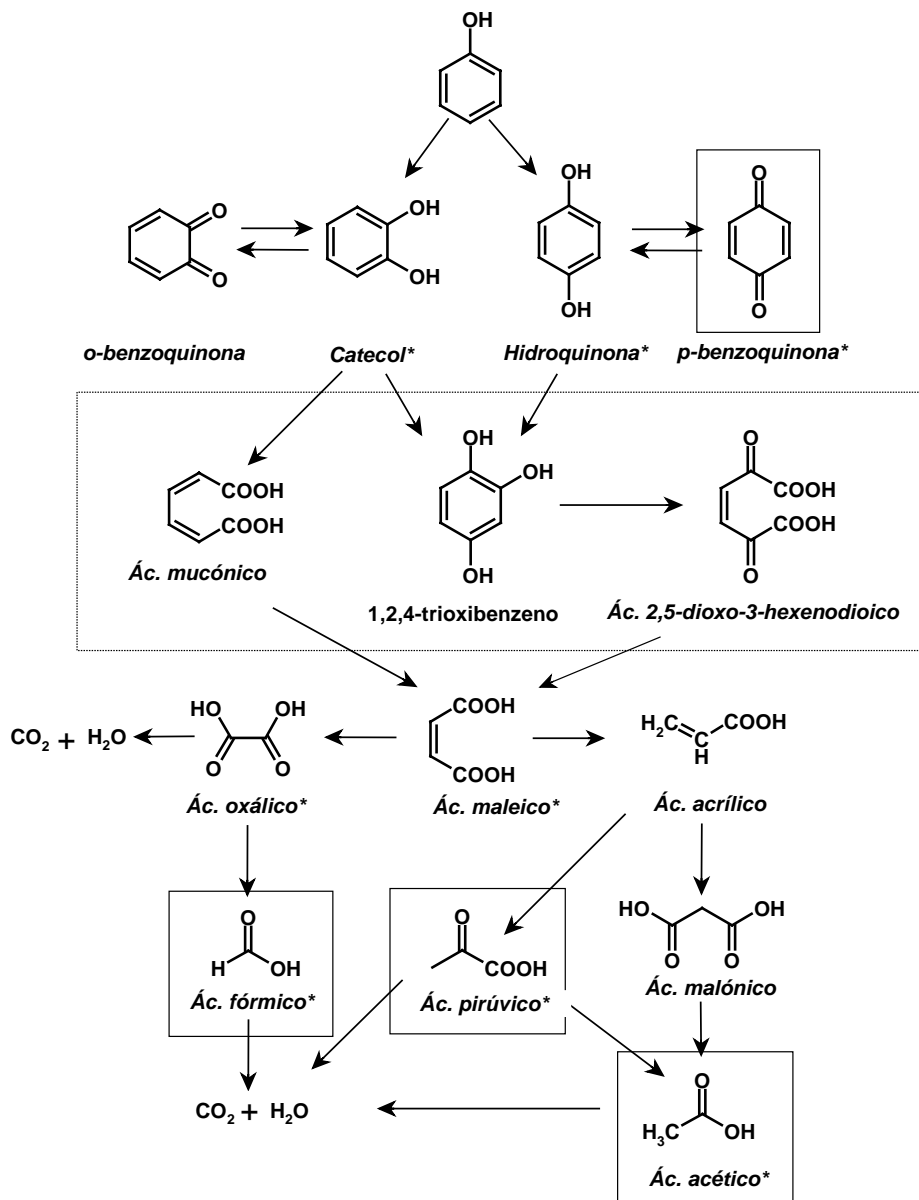


Fig 5.24.– Esquema de la ruta de degradación propuesta en la oxidación fotocatalítica de fenol en fase acuosa con los catalizadores sintetizados. Los compuestos con asterisco son los que han sido identificados.

Por lo general, los ataques radicálicos son muy rápidos y reactivos y están caracterizados por no ser selectivos sin embargo, se ha dicho que la relación entre los diferentes regioisómeros depende fuertemente del poder oxidativo del medio de reacción [41]. Esto se explica a través del estudio de las estructuras resonantes de las moléculas formadas, ya que la adición de un radical hidroxilo a anillos aromáticos depende de la naturaleza del sustituyente. Por consiguiente, cuando sobre el anillo hay un grupo donador de electrones (GDE), como un grupo OH en el caso del fenol [41], el comportamiento químico de estos anillos aromáticos puede ser explicado de forma sencilla por medio de la estabilidad del intermedio radicalico formado, cuyas estructuras resonantes se muestran a continuación en la Figura 5.25.

Como puede verse en la Figura 5.25, donde se muestran los intermedios radicalicos formados del ataque en *para*, *orto* y *meta*, la mayor contribución a la estabilización de la molécula se produce cuando el par de electrones desapareado se encuentra sobre el carbono unido al grupo donador de electrones. Esta estructura resonante sólo existe cuando el radical hidroxilo entra atacando las posiciones *orto* y *para* [41]. Este hecho, explica porque el intermedio *meta*-dihidroxibenceno (Resorcina) no ha sido detectado en ninguno de los experimentos realizados.

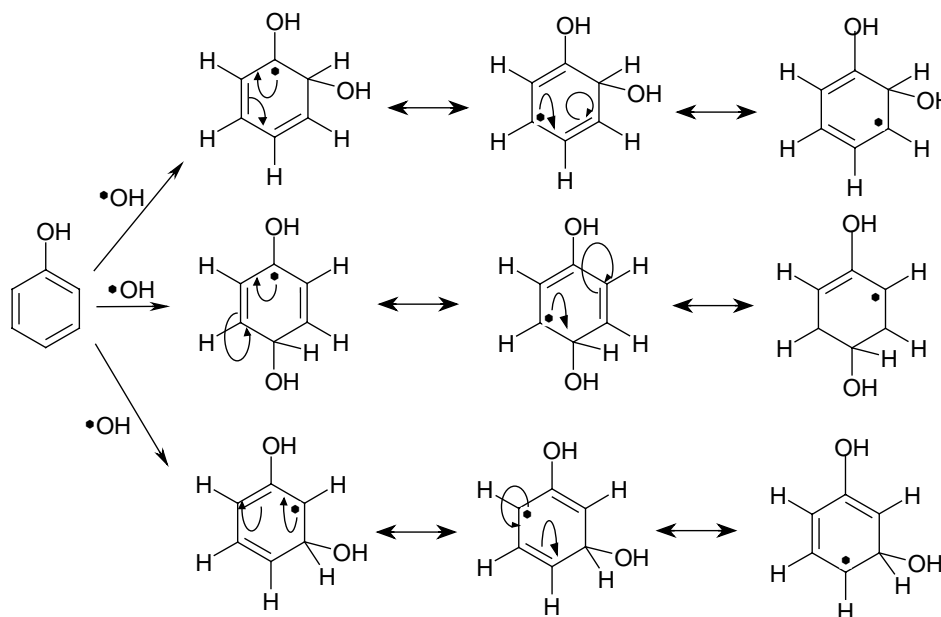


Fig 5.25.– Estructuras resonantes de los intermedios radicalicos producidos durante la oxidación de fenol [41]. Incorporación de un radical OH en *orto*, *para* y *meta*.

Además, en las reacciones llevadas a cabo se ha observado que el equilibrio ceto-enólico de la hidroquinona y la p-benzoquinona está desplazado hacia la formación de la hidroquinona. Así es que la p-benzoquinona se ha detectado en muy poca o nula concentración en todas las reacciones tanto en aire como en H₂O₂. Del mismo modo, un fenómeno análogo podría estar ocurriendo con la o-benzoquinona, la cual se ha definido como un compuesto altamente inestable y que tiende rápidamente a reaccionar para formar compuestos alifáticos [42]. Por consiguiente, se puede afirmar que el mecanismo propuesto para la oxidación de fenol con los fotocatalizadores sintetizados en esta memoria, comienza con la adición electrofílica al anillo aromático del fenol en *para* y *orto* y además, se ha observado que su equilibrio está desplazado hacia la formación preferencial de hidroquinonas.

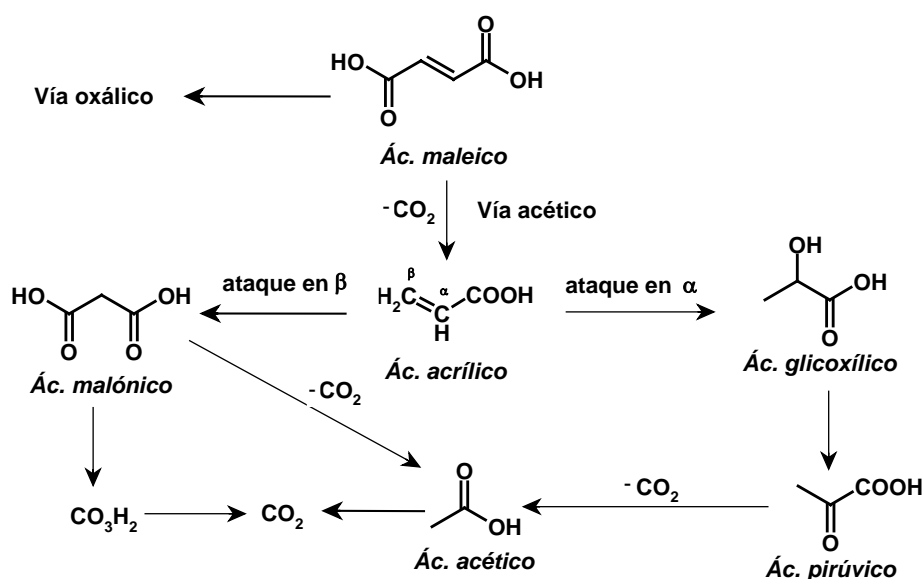


Fig 5.26.- Mecanismo de la formación de ácido pirúvico a través de ácido acrílico.

A partir de este punto, se cree que la reacción continúa por dos caminos de oxidación paralelos distintos, pasando por la formación de algún intermedio no detectado, que converge finalmente en la formación de ácido maleico como intermedio común. Se ha especulado acerca de la formación de intermedios consistentes con la secuencia de degradación de fenol. Un ejemplo de ello sería la posibilidad de un segundo ataque a la molécula de hidroquinona que daría como resultado el 1,2,4-dihidroxibenceno, mientras que un segundo ataque a la molécula de catecol podrían dar lugar a la formación de dos moléculas, la 1,2,4-dihidroxibenceno y la 1,2,3-dihidroxibenceno (pirogarol) [43]. No obstante el estudio de la estabilidad de estas dos moléculas a través de sus estructuras

resonantes, da lugar a la formación de la 1,2,4-dihidroxibenceno como la posibilidad más razonable, lo que por otro lado, se ha comprobado que se detecta como intermedio de la ruta oxidativa de fenol en otros trabajos de fotocatalisis con catalizadores TiO_2 [44,45].

La ruta de degradación continuaría con la formación del ácido maleico, el cual se oxida a dióxido de carbono y agua, bien vía ácido oxálico y fórmico, o bien vía ácido acrílico, compuesto considerado inestable que presenta un tiempo de vida muy corto, muy difícilmente cuantificable [35,39]. Posteriormente y mediante la descarboxilación del ácido acrílico podría formarse el ácido acético.

En la Figura 5.26 se ha desarrollado la ruta de degradación a partir del ácido maleico vía ácido acético. El ácido maleico podría sufrir una descarboxilación dando lugar al ácido acrílico o al ácido oxálico, sin embargo, el ácido glicoxílico se ha definido en la bibliografía como un ácido más reactivo que el ácido oxálico [39,46] por lo que se cree que esta podría ser una de las razones por las cuales se ha detectado ácido pirúvico en momentos puntuales de las reacciones. La formación de ácido pirúvico podría proceder de un ataque radicalico sobre el carbono en α al ácido acrílico (compuesto α,β -insaturado), menos favorecido que el ataque en β , lo que daría por tanto lugar a ácido pirúvico. El ácido pirúvico, a su vez, podría descarboxilarse y dar lugar a la formación de ácido acético [35].

5.7. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MEJORES CATALIZADORES CON EL TiO_2 COMERCIAL P25

El catalizador de dióxido de titanio P25 de la compañía alemana Degussa, es un sistema ampliamente utilizado como referencia en procesos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas, al haber demostrado ser un catalizador altamente activo. A este respecto, y para concluir con el estudio realizado hasta ahora con fenol, se han escogido los dos catalizadores que han dado lugar a los mejores resultados de actividad, tanto con el empleo de aire (catalizador 600-T0) como con el empleo de H_2O_2 como agente oxidante (catalizador 450-T5), para llevar a cabo un estudio comparativo de los mismos con el TiO_2 P25 comercial de referencia en las mismas condiciones de operación.

5.7.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON AIRE

En la Figura 5.27 vienen representadas las curvas de evolución del TOC y fenol para los catalizadores 600-T0 y P25 respectivamente en las condiciones de trabajo seleccionadas en este trabajo al utilizar aire como agente oxidante (Tabla 5.1).

En líneas generales, aunque se han alcanzado las mismas velocidades de degradación de fenol, existen diferencias significativas en cuanto a la velocidad de reducción de TOC. De manera que mientras que el catalizador P25 alcanzó mineralización total a los 275 minutos de irradiación (t_{30w}), el catalizador 600-T0 necesitó casi 400 minutos de irradiación para dar lugar a conversión total de TOC. Este hecho, sin duda, indica la existencia de diferencias en la naturaleza y/o cantidad de intermedios orgánicos generados durante la degradación de fenol con estos dos catalizadores.

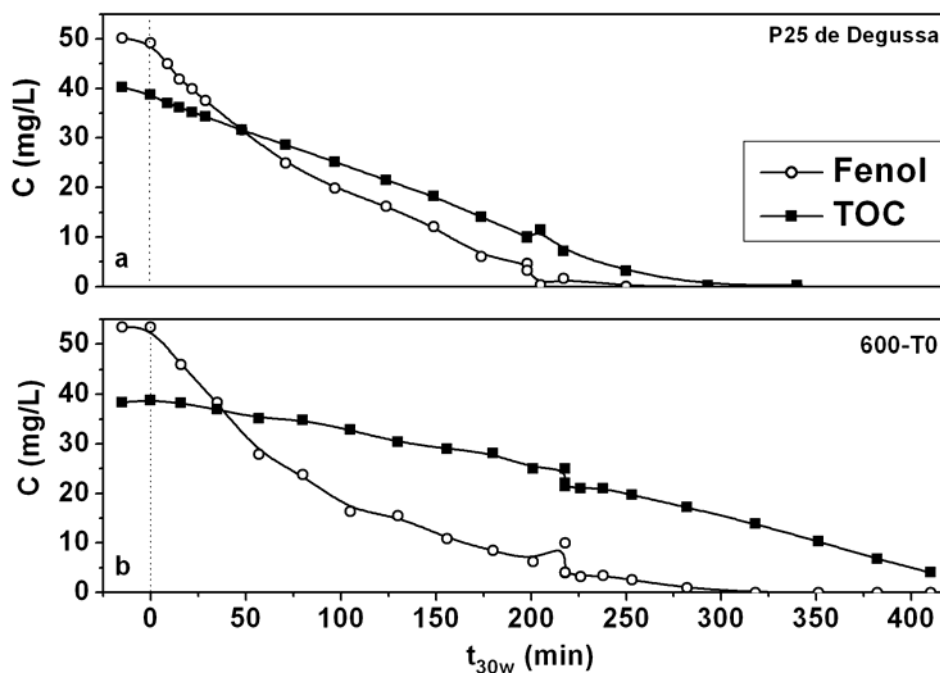


Fig 5.27 Evolución de la degradación de fenol y TOC empleando los óxidos de titanio a) 600-T0 y b) el TiO_2 comercial P25.

De este modo, en la Figura 5.28 se ha representado la evolución, tanto los intermedios aromáticos típicos de la ruta oxidativa del fenol, como la de los siguientes productos de oxidación, ácidos de cadena corta del catalizador comercial P25.

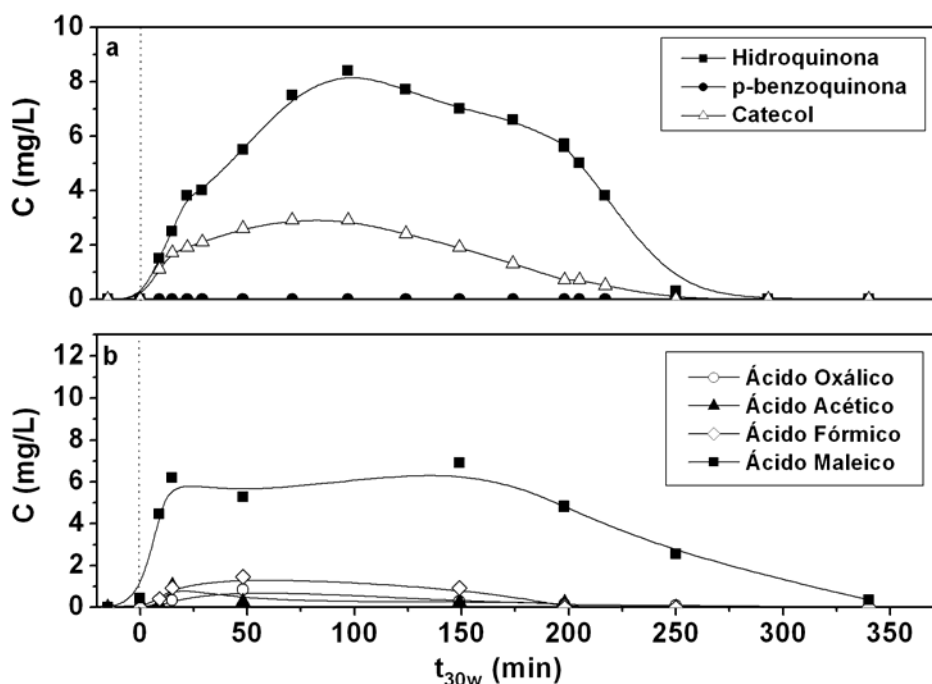


Fig 5.28. – a) Evolución de los intermedios aromáticos durante la degradación de fenol con aire con el catalizador comercial P25. b) Evolución de los ácidos carboxílicos formados en la degradación de fenol con aire y el catalizador P25.

De nuevo se observa la formación de los tres intermedios aromáticos principales, hidroquinona, catecol y p-benzoquinona, análogamente a lo observado con el catalizador 600-T0 (Figura 5.1.c), donde prácticamente la concentración de p-benzoquinona puede considerarse constante y despreciable a lo largo del transcurso de la reacción. La hidroquinona, análogamente a lo que sucedía con el catalizador 600-T0, es el intermedio aromático que se forma en mayor cantidad llegando a alcanzar una concentración máxima de 9 mg/L a los 100 minutos de irradiación. El siguiente intermedio aromático en concentración ha sido de nuevo el catecol, al igual que se observó en el catalizador 600-T0 (Figura 5.2.c). Sin embargo, en este caso el catalizador P25 presenta mayor velocidad de degradación de catecol, prácticamente 250 minutos frente a los casi 350 minutos de irradiación necesarios en el caso del catalizador 600-T0. Por lo que el catecol parece ser más difícil de degradar en presencia del catalizador 600-T0, presentando mayores tiempos de acumulación en el seno de la disolución. En cualquier caso, la concentración total de hidroquinona producida ha sido también ligeramente mayor con el catalizador 600-T0, según se estima al calcular el área de las curvas de concentración; 1400 en el caso del P25, frente a 2040 en el caso del 600-T0. Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos la oxidación total de los intermedios aromáticos es más efectiva con el TiO_2 P25 que con el

sistema 600-T0, lo que podría justificar la mayor velocidad de reducción de materia orgánica alcanzada con este catalizador comercial.

En la Figura 5.28.b se ha representado la evolución de los ácidos carboxílicos detectados durante el transcurso de la reacción del catalizador P25. Se observa que ambos catalizadores pasan por la formación de ácido maleico, oxálico, acético y fórmico en su ruta de degradación (ver Figura 5.3.c). Sin embargo, en cuanto a su concentración puede decirse que en ambos casos la formación de ácidos carboxílicos queda restringida a la aparición del ácido maleico. De manera que, mientras el catalizador P25 dio lugar a prácticamente conversión total de TOC ($\approx 99\%$), la presencia de casi 4 mg/l de ácido maleico encontradas con el catalizador 600-T0 al final de la reacción, son las responsables de la concentración de TOC residual que permanece en el medio, con conversiones de TOC en torno a un 90 %.

En resumen, y teniendo en cuenta los resultados de fotocátalisis obtenidos puede decirse que ambos catalizadores presentan una degradación total de fenol y que el TiO₂ comercial P25 alcanza prácticamente mineralización total a menores tiempos de irradiación, lo cual denota una mayor velocidad de degradación de la materia orgánica.

Por otro lado, la enorme similitud existente entre actividad, formación y degradación de los intermedios de reacción de estos dos catalizadores, podría llevar a pensar que las propiedades físico-químicas de estos dos catalizadores son similares. De este modo, en la Tabla 5.9 se comparan las principales propiedades de los catalizadores P25 y 600-T0.

Tabla 5.9. Resumen de las propiedades físico-químicas más significativas de los catalizadores P25 y 600-T0

Catalizador	d _{w-H} (nm)	microstrain	%R	S _{BET} (m ² /g)	Band-gap (eV)
600-T0	27	5.25x10 ⁻⁴	0	15	3.18
P25	25	1.31x10 ⁻³	34	50	3.40

d_{w-H} (nm): diámetro de cristal de anatasa Williwson-Hall, %R: porcentaje de rutilo,

Se encuentran grandes similitudes entre ambos dióxidos de titanio con respecto a diversos parámetros como el tamaño de cristal el microstrain o los valores de band-gap. El área superficial, en ambos catalizadores pequeñas en comparación con los obtenidos en la serie 450 del orden de unos 100 m²/g (ver figura 3.21.b), es un poco mayor en el catalizador comercial P25.

En este sentido, las diferencias más significativas se observan en cuanto a la naturaleza de sus fases cristalinas, ya que mientras que el sistema 600-T0 solo presentó fase anatasa (ver Figura 3.1), en el catalizador P25 se observan mezclas de anatasa/rutilo en proporciones del orden de 66/34 respectivamente. En la bibliografía se ha visto que la coexistencia de estas dos fases en su estructura cristalina, gracias a su proximidad estructural, produce un efecto sinérgico entre los cristales de anatasa y rutilo que mejora la separación e^-/h^+ y aumentan, por tanto, su eficiencia en los procesos fotocatalíticos [47,48]. En este sentido, el catalizador 600-T0 podría también haber formado pequeños cristales de rutilo invisibles a la difracción que produzcan un efecto parecido al observado y documentado en el P25. Esto explicaría en cierto modo la elevada actividad observada en el catalizador 600-T0 en la degradación de fenol con luz solar.

5.7.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON H₂O₂

El estudio comparativo llevado a cabo con los catalizadores 450-T5 y la P25 en fotocatálisis empleando H₂O₂ puede verse en la Figura 5.29, donde vienen representadas las conversiones de TOC, fenol y peróxido de hidrógeno consumido. En primer lugar, se observa un aumento de la velocidad de degradación de fenol y TOC en ambos catalizadores al emplear agua oxigenada como oxidante. Sin embargo, el catalizador P25 necesitó cerca de 30 minutos de iluminación más que el catalizador 450-T5 para degradar completamente la molécula de fenol.

La velocidad de degradación de TOC es mayor en el catalizador 450-T5 a pesar de que ambos catalizadores llegan a alcanzar conversiones de TOC del 95 y 100% respectivamente. La descomposición de peróxido de hidrógeno parece más efectiva en el catalizador 450-T5, donde se alcanzan conversiones de TOC del 50% cuando el consumo de agua oxigenada es del 50%, frente al P25 que necesita de una descomposición de agua oxigenada del 50% para alcanzar conversiones del 50% TOC.

En este caso, se puede decir que las propiedades físico-químicas de estos dos catalizadores son completamente distintas. El P25 ha demostrado ser un catalizador activo tanto con el empleo de peróxido de hidrógeno como con aire. Por otro lado, el catalizador 450-T5 es el más activo de todos los estudiados en este memoria debido a que las condiciones de reacción

son favorables y parece que el empleo de agua oxigenada juega un papel difusional importante, queriendo decir con esto que la actividad de estos catalizadores no sólo se debe a las buenas propiedades físico-químicas obtenidas sino a las condiciones y a otros factores físicos como pueden ser el escalado, tipo de reactor, tipo de oxidante empleado, tipo de luz y forma de iluminación...etc. Además, el fenómeno del Fe lixiviado (Figura 518).es un factor a tener en cuenta, ya que como se ha observado el mecanismo propuesto para el Fe lixiviado aporta claras ventajas en la degradación de materia orgánica sobre todo al emplear H₂O₂.

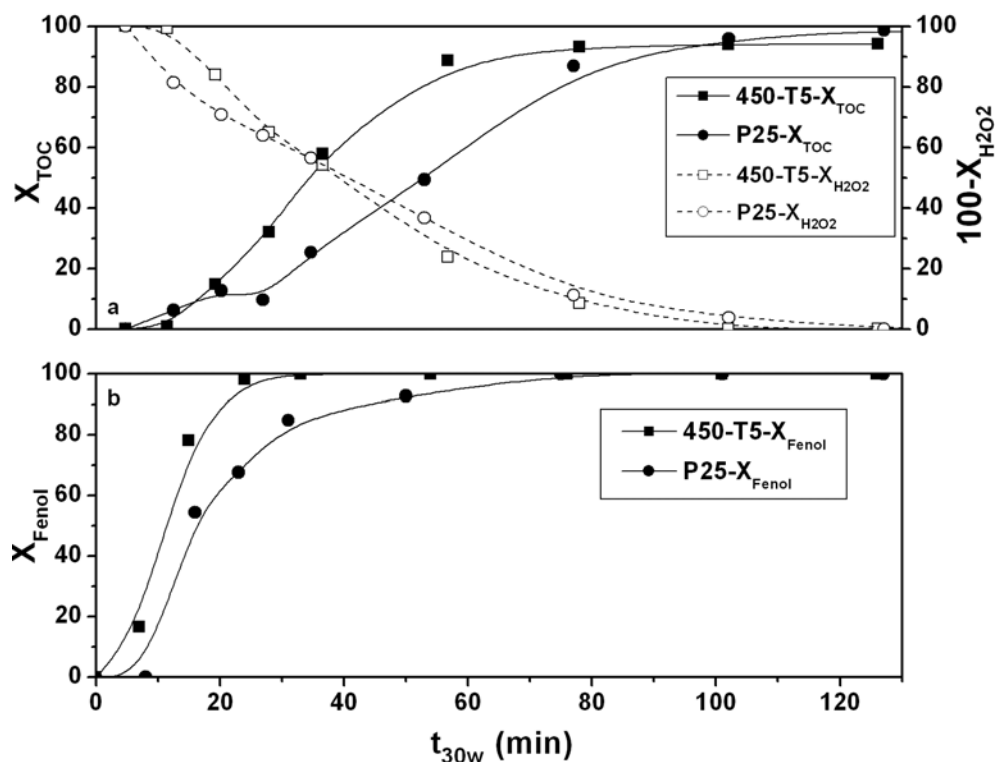


Fig 5.29. – Evolución de la conversión de TOC, H₂O₂ y Fenol en la fotodegradación de fenol con H₂O₂ con los catalizadores 450-T5 y P25. a)

En la Figura 5.30 se muestra la evolución de los intermedios aromáticos de estos dos catalizadores. Se observa que a 15 minutos de tiempo de iluminación ya se ha alcanzado el valor de concentración máxima de los intermedios aromáticos del catalizador 450-T5, lo que coincide con el 80% de conversión de fenol. En el caso del P25 el máximo se encuentra a los 23 minutos de tiempo de iluminación coincidiendo con el 70% de conversión de fenol. Además, la asimetría de las cuervas de formación/degradación de los intermedios en este

catalizador sugieren que la degradación final de dichos compuestos es un poco más refractaria en comparación con el catalizador 450-T5.

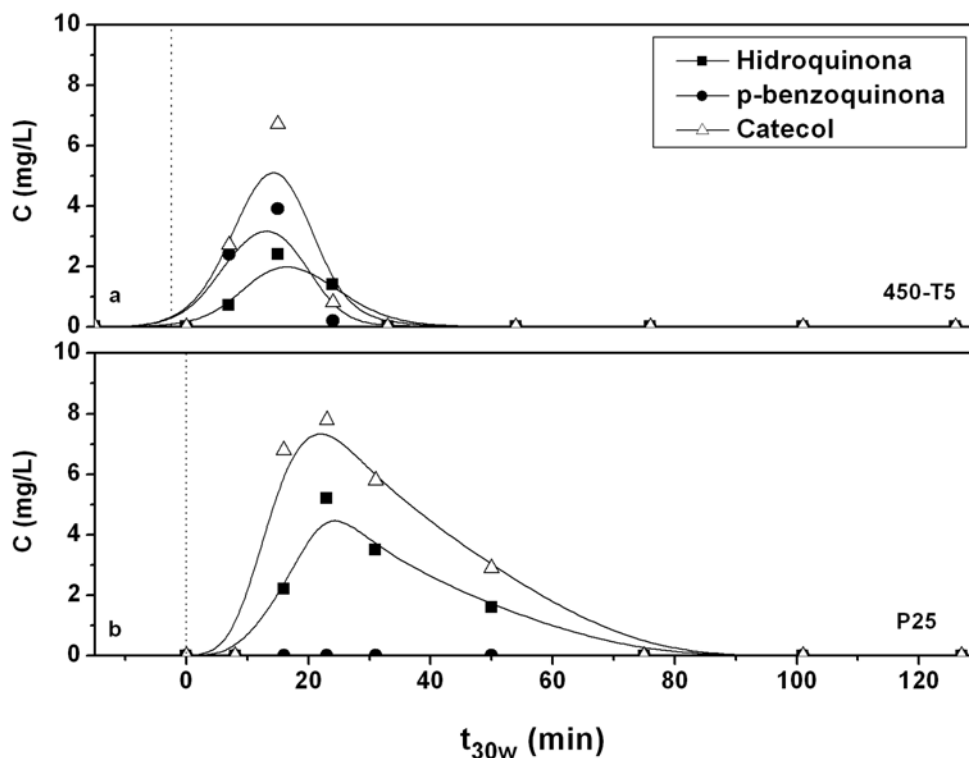
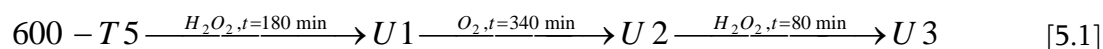


Fig 5.30 – Evolución de los intermedios aromáticos empleando H_2O_2 formados con el catalizador: a) 450-T5 y b) P25.

En resumen, el catalizador calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y dopado con el mayor porcentaje de hierro (3.4 % en peso) 450-T5, ha demostrado ser activo tanto con el empleo de aire como de H_2O_2 . No obstante, su actividad se ve considerablemente incrementada cuando se emplea H_2O_2 como oxidante, superando de este modo, la actividad de su dióxido de titanio de referencia (450-T0) y la del propio catalizador comercial P25 en las mismas condiciones de operación.

5.8. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON EL CATALIZADOR 600-T5 UTILIZANDO EN SERIE LA SECUENCIA DE H₂O₂-AIRE-H₂O₂

Como se ha visto que el fenómeno de la lixiviación de hierro procedente del catalizador puede tener ciertos efectos beneficiosos en la actividad final de los catalizadores de Fe-TiO₂ estudiados en esta memoria, puesto que se favorece la degradación de los ácidos carboxílicos. Este mejora en la reducción de los ácidos de cadena corta finales formados en la ruta de degradación de fenol tiene lugar a través de la formación de complejos fotoactivos de Fe-A.carboxílicos (apartados 5.2.3 y 5.3.3) [29]. Sin embargo, aunque la pérdida del catión dopante, desde el catalizador a la disolución, no ha dado lugar a modificaciones apreciables en las propiedades electrónicas y superficiales del catalizador después de someterse a reacción con aire o con H₂O₂ (apartado 5.4), sin llegar a observar, de momento, fenómenos de desactivación en los mismos. En este sentido y con el objeto de comprobar si el catalizador sufre desactivación a causa de la lixiviación se ha llevado a cabo un estudio en serie, alternando H₂O₂ y aire como agentes oxidantes, con un catalizador con alto contenido en Fe, 600-T5. El proceso global de fotodegradación de materia orgánica se ha llevado a cabo alternando el agente oxidante según el siguiente proceso en continuo (5.1):



La metodología de trabajo seguida en este apartado fue la siguiente: se llevaron a cabo tres reacciones en serie alternando el tipo de oxidante, con el mismo catalizador (600-T5) y sin cambiar el agua final de cada reacción ni recuperar el catalizador de la disolución, por lo que tanto el catalizador, como el agua, se reutilizaron en las tres reacciones.

La primera de ellas se llevó a cabo con peróxido de hidrógeno y se dejó que alcanzase la mineralización total de TOC. Una vez terminada la reacción, se preparó la concentración correspondiente para obtener una disolución de fenol de 50 mg/L y se enrasó el reactor de nuevo a 35 L. La segunda reacción se llevó a cabo con aire, esta vez no se permitió llegar a la mineralización total de TOC y de nuevo se le añadió al reactor la cantidad apropiada de fenol para tener un volumen inicial de 35 L con una concentración inicial de 50 mg/L. En definitiva, en todos los casos se mantuvo constante el volumen del reactor a 35 L. Por

último, se llevó a cabo una tercera reacción con H_2O_2 donde se permitió la degradación total de materia orgánica, con el catalizador usado en las dos anteriores reacciones en serie.

De este modo, en la Figura 5.31 se muestra la evolución de la primera reacción llevada a cabo con H_2O_2 y con el catalizador fresco 600-T5. La degradación de fenol y TOC así como la lixiviación de Fe y la evolución del pH, presentan una cinética muy parecida a las observadas hasta el momento con catalizadores frescos presentados en los apartados anteriores. La degradación total de fenol se alcanza a los 60 minutos de tiempo de iluminación y la conversión de un 95% de TOC a los 180 minutos por lo que se puede afirmar que no queda prácticamente materia orgánica residual en el medio de reacción. El máximo de Fe lixiviado coincide con el mínimo de pH y se encuentra en torno a los 60 minutos de reacción.

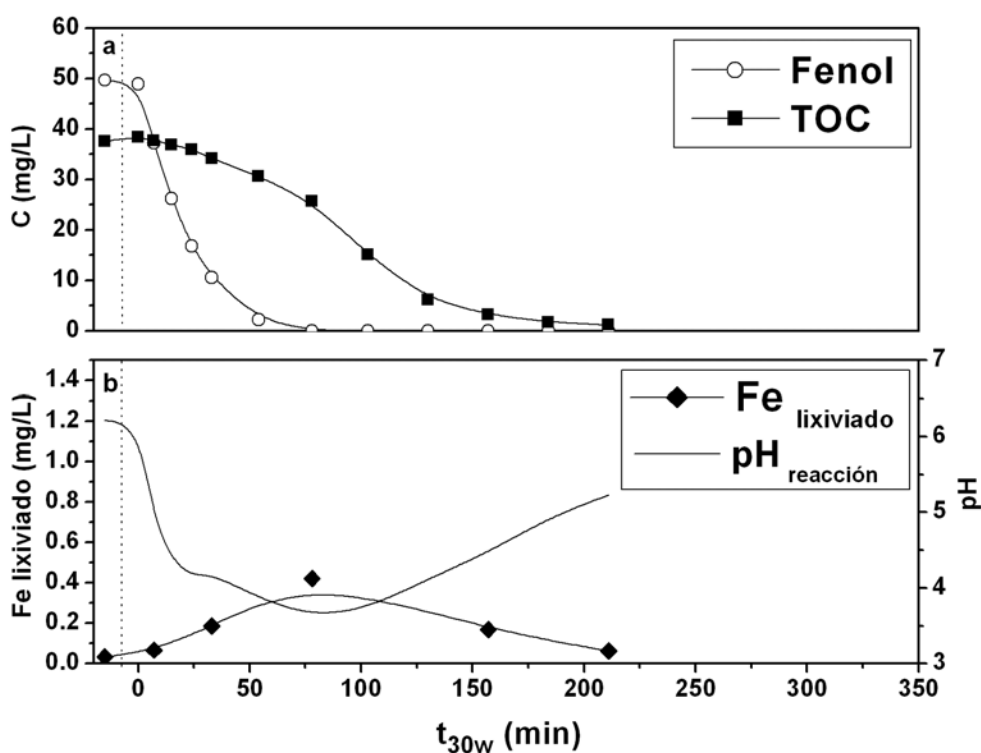


Fig 5.31.- Primera reacción (U1): evolución de TOC y fenol, Fe lixiviado y pH de reacción con catalizador 600-T5 en la fotodegradación de fenol empleando H_2O_2

La segunda reacción se lleva a cabo utilizando aire como agente oxidante con el catalizador 600-T5 ya usado en la reacción U1. Así en la Figura 5.32, viene representadas la evolución de fenol, TOC, Fe lixiviado y pH del medio de reacción en la fotodegradación de fenol con aire

con el catalizador 600-T5 ya usado. Hay que tener en cuenta que el Fe procedente del catalizador 600-T5 ya se ha lixiviado una vez y se ha readsorbido sobre su superficie, por lo que es de esperar que sus propiedades superficiales y electrónicas hayan sido alteradas.

En la Figura 5.32 se observa un cambio en la pendiente de la velocidad de degradación de TOC a los 270 minutos de iluminación que coincide con la máxima lixiviación de Fe producida, lo que se ve traducido en una mayor velocidad de reacción. En este caso no se aprecia el fenómeno de un máximo de lixiviados de hierro en el medio de reacción que desaparecen drásticamente a tiempos muy cortos. En este caso la reacción se para voluntariamente cuando se alcanza un 70% de conversión de TOC con el objeto de comprobar si la readsorción de Fe sobre la superficie del catalizador será posible durante el transcurso de la tercera reacción, dado que en este caso no se alcanza un máximo sino que se observa un aumento progresivo del hierro lixiviado al medio de reacción a lo largo del tiempo de irradiación hasta alcanzar un máximo de concentración de de 1.2 mg/L.

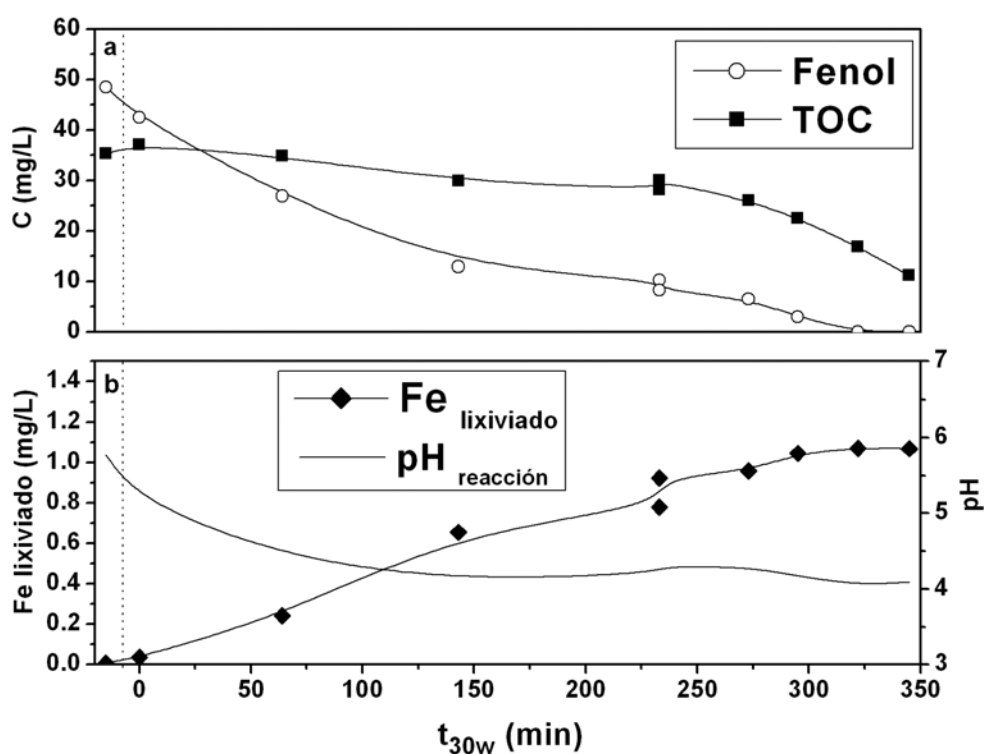


Fig 5.32.- Segunda reacción (U2): evolución de TOC y fenol, Fe lixiviado y pH de reacción en la fotodegradación con aire utilizando el catalizador 600-T5 usado en la reacción U1

Cabe destacar que la velocidad de degradación de TOC de la segunda reacción, U2, disminuye considerablemente con respecto a la velocidad de reducción del TOC en la primera reacción U1, posiblemente como consecuencia del menor poder oxidante del O₂ del aire respecto al del H₂O₂ utilizado en la reacción U1. No obstante, la velocidad de reducción de TOC de ésta segunda reacción aumenta en comparación con la velocidad de reacción obtenida con el catalizador 600-T5 fresco en las mismas condiciones de operación y utilizando aire como agente oxidante (ver Figura 5.8.c), lo que podría ser debido a que una parte del hierro lixiviado en las reacciones anteriores ha quedado más accesible a los ácidos carboxílicos favoreciendo extracción y posterior formación del complejo Fe-A.carboxílico fotoactivo, que en definitiva ha aumentado la velocidad de degradación de los mismos y por tanto ha dado lugar a una mayor reducción de TOC.

Por lo tanto, la tercera reacción comienza con una cantidad desconocida de intermedios de reacción no degradados, sobre todo ácidos de cadena corta, y una concentración de Fe disuelto de aproximadamente 1.2 mg/L. De manera que la evolución de TOC, fenol, Fe lixiviado y pH de reacción para el catalizador 600-T5 usado ya en serie en las reacciones U1 + U2 viene representado en la Figura 5.33.

En este sentido, se observa que el catalizador adquiere mayor velocidad de degradación de TOC que el catalizador 600-T5 fresco de la Figura 5.31. La velocidad de degradación de TOC se duplica llegando a alcanzar un 95% de conversión de TOC a los 80 minutos de tiempo de irradiación con el catalizador usado mientras que en la primera reacción donde se uso también H₂O₂ se alcanzó una conversión del 95% de TOC a los 180 minutos de irradiación. En este ultimo caso, la degradación de fenol y TOC es extremadamente rápida, por lo que se confirma que el hierro disuelto activa la reacción y degrada todos los ácidos de cadena corta alcanzando una reducción del 100% de TOC a los 150 minutos. Por último, se observa a lo largo de la evolución de reacción, que el máximo inicial de lixiviados de hierro, en torno a 1.4 mg/L, se va reabsorbiendo y depositando sobre la superficie del catalizador quedando accesible para posterior interacción con ácidos carboxílicos para formar complejos fotoactivos. De estas observaciones podría decirse que la actividad del catalizador 600-T5 aumenta a medida que se realizan reacciones en serie intercalando el tipo de agente oxidante.

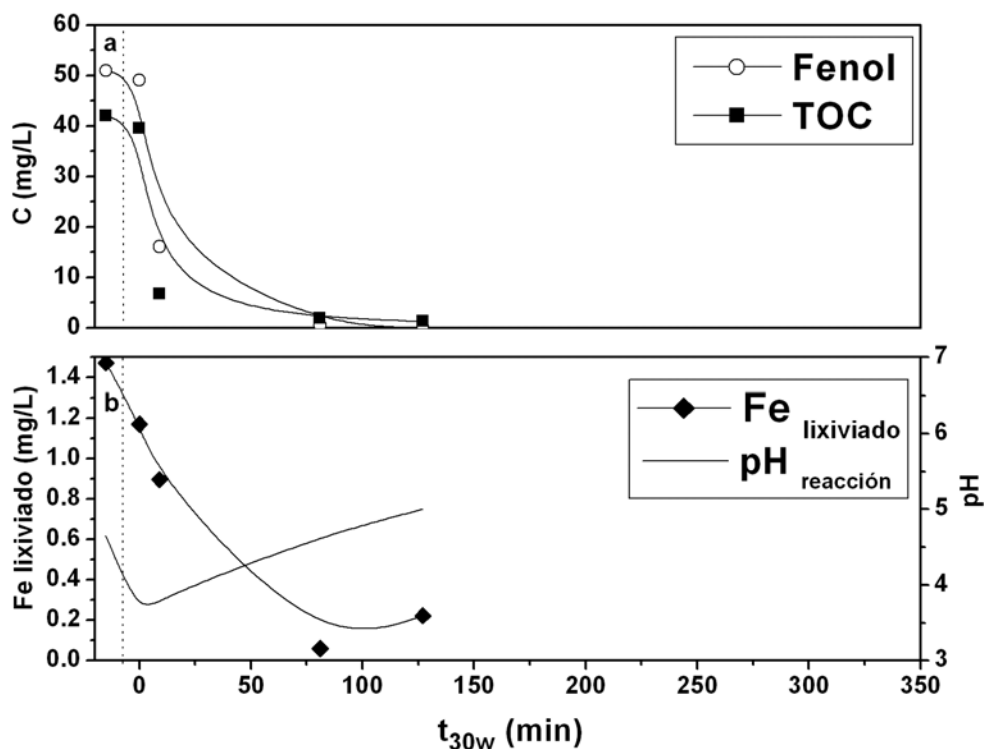


Fig 5.33.– Tercera reacción (U3): evolución de TOC y fenol, Fe lixiviado y pH de reacción en la fotodegradación de fenol con H_2O_2 con el catalizador catalizador 600-T5 usado en serie en las reacciones U1 + U2.

En este sentido, en los procesos de catálisis heterogénea en general, el tiempo de vida de un catalizador es un parámetro importante debido al hecho de que los catalizadores son usados por un largo periodo de tiempo y una buena estabilidad garantiza una reducción significativa en el coste. En fotocatalisis en particular, se encuentran algunos trabajos realizados con el catalizador comercial P25 que han sido reutilizados a lo largo de varias reacciones y donde se ha comprobado que durante estos nuevos experimentos sucesivos la velocidad de degradación permanece constante [34]. En el caso de dióxidos de titanio dopados con Fe [23], como los preparados en esta memoria, Teoh y col han realizado algunos experimentos en donde sus catalizadores no pierden actividad al ser reutilizados durante 5 experimentos seguidos en la degradación de ácido maleico.

Los resultados alcanzados en este estudio en serie alternando el uso de H_2O_2 y aire, y no descritos hasta ahora en la literatura, representan una mejora de la fotodegradación de fenol con radiación directa de la luz solar con catalizadores dopados con Fe como los sintetizados en esta memoria. Este hecho, evidentemente, aporta claras ventajas desde el punto de vista

práctico, ya que estos sistemas de Fe-TiO₂ podrían mejorar la fotodegradación de materia orgánica típica detectada en los sistemas de TiO₂ por la aportación del mecanismo del Fe lixiviado al medio de reacción en la degradación final de los ácidos carboxílicos, alcanzando mineralización total en menores tiempos de irradiación, y recuperando al final el catalizador íntegro en una sola fase.

A este respecto y para concluir con el trabajo llevado a cabo se plantean algunas pautas de lo observado en estos experimentos:

- La degradación de fenol y de TOC se favorece a medida que se llevan a cabo distintas reacciones fotocatalíticas en serie alternando el uso de H₂O₂ y aire como agentes oxidantes en presencia de la luz del sol, no dando lugar a fenómenos de desactivación, lo que supone una gran ventaja desde el punto de vista de degradación de materia orgánica con fotocatalisis heterogénea.
- Este aumento de la velocidad de la reducción de TOC parece estar relacionado con el fenómeno descrito de los lixiviados de Fe y su readsorción posterior, quedando después de cada reacción, cada vez más accesibles a la formación de complejos Fe-A.carboxílicos foto-activos en la superficie de los catalizadores, lo que reporta claros beneficios en su fotoactividad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J. M. Herrmann, A. R. Fernández-Alba, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 349
- [2] P. Fernández-Ibáñez, F. J. de las Nieves, S. Malato, *J. Colloid and Interface Sci.*, 227 (2000) 510
- [3] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco., *Catal. Today* 54 (1999) 217
- [4] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gois, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Catal. Today* 102-103 (2005) 213
- [5] R. Chen, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 2399
- [6] A. Quintanilla, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B* 67 (2006) 206
- [7] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, J. A. Casas, J. J. Rodríguez., *Environm. Sci. Tech.*, 38 (2004) 133
- [8] A. Santos, P. Yustos, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal.*, B 65 (2006) 269
- [9] A. I. Ononye, A. R. McIntosh, J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6266
- [10] J. A. Zazo Martínez. "Oxidación de fenol de aguas residuales mediante $H_2O_2/Fe_{+2}/Carbón\ Activo$ ". Tesis doctoral UAM, Madrid (2004)
- [11] R. Chen, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 2399
- [12] J. Araña, González Díaz, M. Miranda Saracho, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environm.*, 32 (1/2) (2001) 49
- [13] F. Burriel Martín. *Química analítica cualitativa*. 11º Ed. Paraninfo.
- [14] M. Bideau, L. Faure, Y. Assemian, B. Claudel, *J. Mol. Catal.*, 43 (1988) 267
- [15] Y. Zuo, J. Hoigné, *Atmospheric Environm.*, 28 (7) (1994) 1231
- [16] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environm.*, 36 (2002) 113
- [17] J. Araña, O. González Díaz, M. J. M. Doña, Rodríguez, J. A. Herrera Melián, C. Garriga I Cabo, J. Pérez Peña, M. Carmen Hidalgo, J. A. Navío-Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 197 (2003) 157
- [18] Y. Sun, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 3104
- [19] R. G. Zepp, B. C. Faust, J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 313
- [20] M. I. Litter, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98 (1996) 171
- [21] P. George, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 4349

-
- [22] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, *Appl. Catal. B: Environm.*, **50** (2004) 89
- [23] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *Catal. Today* **120** (2007) 203
- [24] C. Castini, M. Sarakha, G. Mailhot, M. Bolte, *Sci. Total Environm.*, **298** (2000) 219
- [25] I. Akmehtmet, Y. Ynel, *J. Sci. Health, A* **31** (1) (1996) 123
- [26] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, C. K. Grätzel, *New. J. Chem.* **15** (5) (1991) 351
- [27] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa., *Appl. Catal. B* **39** (2002) 97
- [28] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Critical Rev. Environ.Sci. Tech.*, **36** (2006) 1
- [29] R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim., *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4** (1999) 1
- [30] <http://www.lasurface.com>
- [31] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Lida, *J. Phys. Chem. Solid* **40** (1979) 1129
- [32] J. A. Navío, G. Colón, M. I. Litter, G. N. Bianco, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **106** (1996) 267
- [33] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibañez, A. Campos, *Appl. Catal. B: Environm.* **28** (2000) 163
- [34] M. Sioi. A. Bolosis, E. Kostopoulou, I. Poulis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **184** (2006) 18
- [35] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa., *Appl. Catal. B* **53** (2004) 181
- [36] Z. Guo, R. Ma, G. Li, *Chem. Eng. J.*, **119** (2006) 55
- [37] M. H. Priya, G. Madras, *J. Photochem. Photobiol. A* **179** (2006) 256
- [38] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech., *Catal. Today* **101** (2005) 245
- [39] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, J. Giralt, A. Fabregat, F. Stüber, *Appl. Catal. B.* **33** (2001) 175
- [40] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier, P. Isnard, G. Blanchard, *Catal. Today* **29** (1996) 317
- [41] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, E. García-López, V. Loddo, L. Palmisano, *Chem. Commun.*, (2006) 1012
- [42] R. Alnaizy, A. Akgerman, *Adv. Environm. Res.*, **4** (2000) 233
- [43] K. Nagaveni, G. Sivalingam. M. S. Hegde, G. Madras, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 1600
- [44] H. Salices, B. Serrano, H. I. De Lasa, *Chem. Eng. Sci.*, **59** (2004) 3
- [45] I. Ilisz, A. Dombi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **180** (1999) 35
- [46] R. V. Shende, J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 2557
- [47] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao., *Catal. Today* **93-95** (2004) 863
-

[48] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurmauer., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545

Capítulo 6.

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
BROMURO DE ETIDIO**

6. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE BROMURO DE ETIDIO

En este capítulo se abordarán ciertos estudios realizados con una molécula orgánica poco común, el Bromuro de Etidio (BrEt). El BrEt es un compuesto contaminante poco convencional, al no estar presente en la composición de efluentes de aguas residuales urbanas ni de origen industrial. Es ampliamente utilizado en los laboratorios de biomedicina y biología molecular sin embargo, su mala gestión podría plantear serios problemas medio ambientales. Los bajos volúmenes y concentraciones con las que se trabaja en los laboratorios hacen de esta sustancia un contaminante idóneo para su degradación mediante Procesos de Oxidación Avanzada, como la fotocatalisis.

6.1. ¿QUÉ ES EL BROMURO DE ETIDIO?

El Bromuro de Etidio (3,8-diamino-5-etil-6-fenilfenantridinio) es un compuesto rojo oscuro soluble en agua y moderadamente tóxico, fuertemente mutagénico y teratógeno [1].

La estructura orgánica de esta molécula, con fórmula $C_{21}H_{20}N_3 \cdot Br$, se puede ver en la Figura 6.1.a. Esta molécula está formada por un anillo de fenantreno sustituido en la posición C5 por un nitrógeno con carga positiva, de ahí la denominación de fenantridinio. Posee dos aminas primarias en posiciones opuestas enlazadas a los carbonos 3 y 8. Al nitrógeno cargado del anillo se une un grupo etilo y en la posición C6 un grupo bencilo. La carga positiva del nitrógeno se haya compensada gracias a un anión bromuro.

Por su gran habilidad específica a la hora de reaccionar rápidamente con ácidos nucleicos en geles de electroforesis y gradientes de densidad, se ha convertido en una importante herramienta para el estudio de estructuras secundarias y terciarias de ADN, dentro del campo de la investigación en biología molecular e ingeniería genética. Este compuesto actúa como el fluorocromo, agente intercalante (ver Figura 6.1.b), que se utiliza para poder visualizar ácidos nucleicos al producir fluorescencia con la ayuda de la luz UV [2].

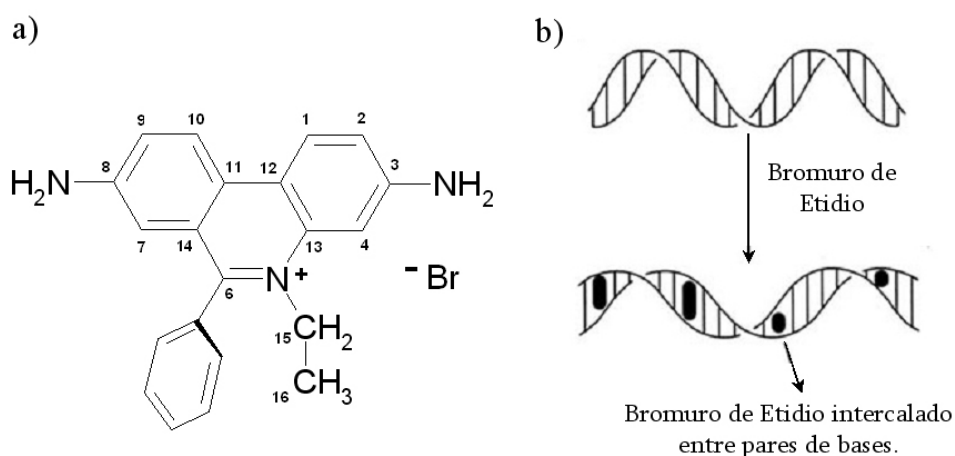


Fig. 6.1. – a) Estructura orgánica del BrEt (3,8-diamino-5-etil-6-fenilfenantridinio). b) Proceso de intercalación de la molécula de BrEt en la doble hélice de ADN

El Bromuro de Etidio es un compuesto mutagénico debido a que al intercalarse entre los pares de bases provoca la apertura y el desenrollamiento local de la doble hélice de ADN. Por lo tanto, está catalogado como residuo peligroso debido a su mutagenicidad de efecto acumulativo, y no se permite verter a la red de saneamiento en concentraciones mayores de 0.01 mg/L [3], las soluciones que sobrepasan este límite deben ser tratadas como parte de un protocolo experimental o recogidas por alguna compañía especializada en este tipo de residuos. Las características de peligrosidad “tóxico”, “nocivo”, “corrosivo” e “irritante”, así como la de carcinogénico”, “tóxico para la reproducción” y “mutagénico” se asignan con arreglo a los criterios establecidos en el Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo [4], por el que se aprueba el reglamento sobre notificación de nuevas sustancias peligrosas, así como de su clasificación, envasado y etiquetado. El BrEt ha sido clasificado como compuesto peligroso siguiendo el anexo VI de la directiva 2001/59/CE [5].

Teniendo en cuenta que su eliminación mediante oxidación con lejía puede originar subproductos con mayor toxicidad y peligrosidad que el propio BrEt [7] la *Environmental Health & Safety*, (EH&S) aconseja acerca de un protocolo de detoxificación [6], desde que se descubrió que la oxidación mediante lejía podía provocar subproductos de oxidación más peligrosos que el propio BrEt [7]. Por lo que, la descontaminación de bromuro de etidio comenzó a realizarse a través del método de Lunn y Sansone [7], un método bastante conocido para pequeñas cantidades a escala de laboratorio. Este consiste en la degradación de BrEt por acción de nitrito sódico y ácido hipofosforoso en disolución acuosa. Los subproductos no han sido determinados pero parece ser que están constituidos por compuestos en los cuales los grupos amino del BrEt han sido separados y remplazados al menos parcialmente con oxígeno o hidrógeno, en ese caso el subproducto obtenido ya no es mutagénico.

Actualmente, se han venido empleando diferentes métodos de detoxificación como son los filtros de biomateriales basados en películas de ADN que se activan mediante irradiación UV; resinas macrorreticulares utilizadas para retener trazas [8]; partículas porosas de polietersulfonas (PES) cargadas con ADN, así como columnas que han demostrado su habilidad a la hora de acumular y apartar de un medio acuoso diluido contaminantes ADN-intercalantes nocivos como el bromuro de etidio y el naranja de acridina [9,10,11]. Pero a pesar de la disponibilidad de los diferentes métodos utilizados para la detoxificación de BrEt como la degradación química, la adsorción [12] o la extracción/adsorción entre otros [13], la degradación total parece ser un proceso difícil de lograr, ya sea porque existen dudas acerca del nivel de toxicidad de los subproductos generados o porque el proceso encarece mucho los costes al utilizar reactivos caros [14]. En este sentido, únicamente el trabajo realizado por Faisal y col. [15] se ha focalizado en la degradación de BrEt a través de la fotocatalisis. Estos autores describen el comportamiento de tres dióxidos de titanio comerciales para la degradación fotocatalítica de dos sustancias coloreadas, naranja de acridina y bromuro de etidio. Con respecto a esto, en el presente capítulo se plantea la posibilidad de emplear la fotocatalisis como una solución innovadora para el tratamiento de disoluciones poco concentradas de BrEt.

6.2. DEGRADACIÓN DE BROMURO DE ETIDIO EN EL LABORATORIO

Los resultados de fotoactividad llevados a cabo con el BrEt se han dividido en dos apartados. En primer lugar se mostrarán los resultados obtenidos en la degradación de BrEt en el laboratorio con alguno de los catalizadores analizados en el capítulo 3. Posteriormente, en el apartado 6.3 se mostrará los resultados obtenidos en reactores CPC de la Plataforma Solar de Almería llevada a cabo con la serie de catalizadores calcinados a 600 °C que demostraron ser activos en la degradación de fenol empleando aire como oxidante.

Los catalizadores seleccionados para llevar a cabo los experimentos de actividad con BrEt en el laboratorio fueron la serie de catalizadores calcinados a 450 °C (450-T0, 450-T0.5, 450-T1, 450-T2 y 450-T5), así como los catalizadores 450-T0A y 600-T0. El procedimiento seguido y las condiciones de operación seleccionadas en todos los experimentos se presentan en la Tabla 6.2. La concentración inicial de BrEt fue de 20 mg/L, debido a que las disoluciones stock de los laboratorios de ingeniería molecular nunca suelen sobrepasar éste valor.

Tabla 6.2. Condiciones de operación elegidas en los experimentos de fotocátalisis con BrEt.

[Cat] (mg/L)	Caudal O ₂ (Ncc/min)	[BrEt] (mg/L)	pH _{INICIAL}	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
500	100	20	6.5	~25	300

Para el seguimiento de la concentración de BrEt en el laboratorio se empleó un espectrómetro de UV-Vis de líquidos, debido a que la molécula de BrEt disuelta en agua produce una fuerte coloración anaranjada que pudo ser fácilmente seguida por esta técnica espectroscópica. El espectro UV-Vis de la molécula puede verse en la Figura 6.2, donde se observan cuatro transiciones: una banda en el visible centrada a 480 nm, una fuerte transición UV a 285 nm con un hombro a 318 nm y una notable transición a 214 nm. Para la determinación de la concentración de BrEt se siguió la disminución del área de la banda centrada a 480 nm, correspondiente al color, y la intensidad de la transición principal del ultravioleta a 285 nm. Del mismo modo, se midió también a lo largo de la reacción la concentración de Carbono Orgánico Total en el medio.

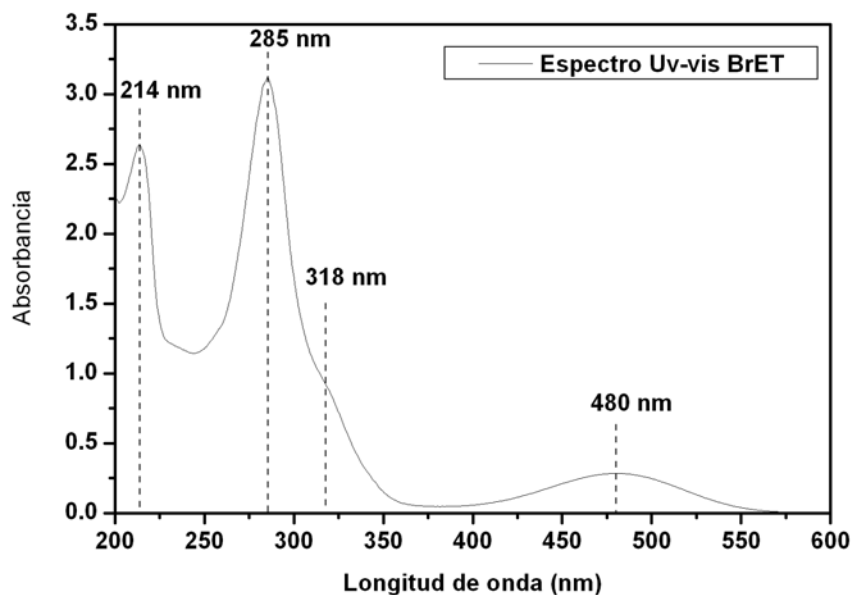


Fig. 6.2. – Espectro UV-Visible de 20 mg/L de bromuro de etidio disuelto en agua.

El análisis de compuestos coloreados por espectroscopía UV-visible de líquidos no es un método claramente cuantitativo dado que la posible existencia de intermedios de reacción podrían dar lugar a ciertas bandas de absorción que podrían solapar, interferir o incluso contribuir en la medida final del BrEt [16]. Por tanto en los análisis de las reacciones llevadas a cabo en el laboratorio, se ha medido la disminución semi-cuantitativa de las bandas de los espectros UV-visible correspondientes al BrEt. No obstante, en estudios posteriores realizadas en la PSA se ha podido comprobar que la disminución de dichas bandas por espectroscopía UV-visible coincide prácticamente con la disminución de la concentración de BrEt analizada por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) [17].

6.2.1. ADSORCIÓN DE BROMURO DE ETIDIO

En primer lugar, se llevo a cabo un estudio de la adsorción del BrEt con los catalizadores estudiados en este capítulo, para determinar la posible influencia que el fenómeno de la adsorción tiene en el proceso fotocatalítico final. Para ello, en ausencia de luz, se analizó a la variación de la adsorción con el tiempo, utilizando la misma concentración inicial de BrEt que la empleada en los experimentos de fotodegradación (20 mg/L), al pH natural que se

obtiene al diluir esta concentración de BrEt, pH=6.5. El equilibrio de adsorción se alcanza prácticamente en todos los catalizadores a los 5 minutos tal y como puede observarse en la Figura 6.3, en la que se representa el porcentaje de adsorción de BrEt con el tiempo para los catalizadores estudiados.

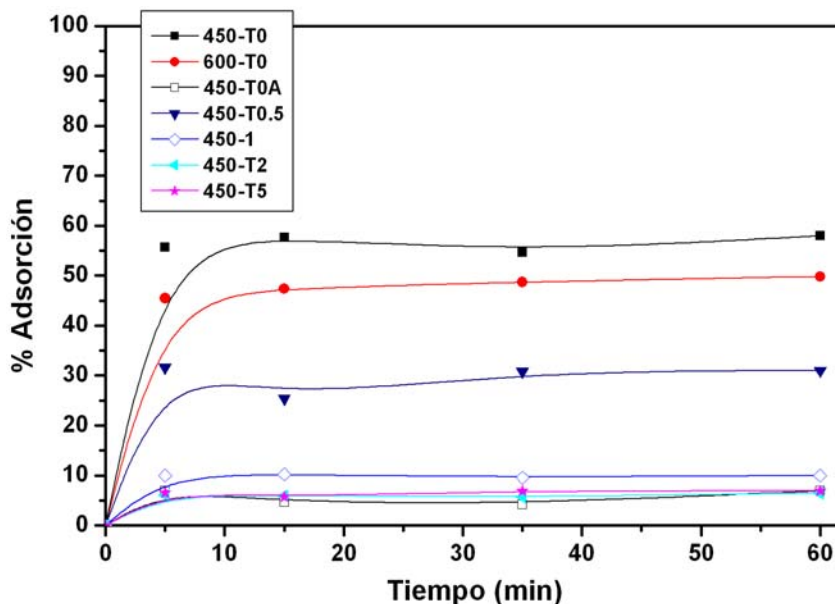


Fig. 6.3. – Cinéticas de adsorción con 20 mg/L de BrEt de los catalizadores calcinados a 450 °C

Se observa claramente que a medida que aumenta el porcentaje de hierro en el catalizador disminuye el porcentaje de BrEt adsorbido, siendo especialmente elevada en el caso de los TiO₂ sin dopar (450-T0 y 600-T0) que llegan a valores del 60 y del 48 %, lo que podría ser debido a la alteración en la densidad electrónica de la molécula o al tipo de interacción entre la molécula de BrEt y la superficie del catalizador, de acuerdo con lo observado con otros compuestos coloreados [18,19].

En primer lugar, habría que analizar el efecto que las propiedades texturales tienen en el comportamiento final de adsorción de BrEt, dado que tanto el S_{BET} como el volumen total de poros son los parámetros que pueden determinar, en principio, la mayor o menor capacidad de adsorción de un sólido poroso. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados observados en la Figura 3.21.b del capítulo 3, donde se vio que el área superficial aumentaba ligeramente, de 77.6 a 99.6 m²/g, en la serie 450 a medida que aumentaba el contenido de Fe,

parece que la estructura porosa de estos catalizadores no es el efecto predominante en la adsorción final del BrEt.

Sin embargo, al analizar el carácter básico o ácido superficial de los mismos, se observa que a medida que aumenta el contenido de Fe en la serie 450, disminuye el valor del $\text{pH}_{\text{slurry}}$. De este modo, la mayor adsorción de BrEt se obtiene con el catalizador con mayor carácter básico superficial, 450-T0 con $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de 8.4, mientras que la menor adsorción se alcanza con los catalizadores con mayores contenidos en Fe, que a su vez, presentan los menores valores de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de la serie y por tanto, con mayor carácter ácido superficial. Este mismo comportamiento se observa en el sistema 450-T0A, preparado a menor pH de síntesis y con carácter ácido superficial.

En este sentido, se ha observado que el valor experimental del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores puede ser modificado a través de la acidificación de la fase acuosa durante la síntesis de los mismos. En la Figura 6.4 se han representado la influencia del pH de síntesis sobre la adsorción final del BrEt y el $\text{pH}_{\text{slurry}}$. En esta figura se observa que a medida que el pH de síntesis es mayor aumentan tanto los valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ como la adsorción final del BrEt.

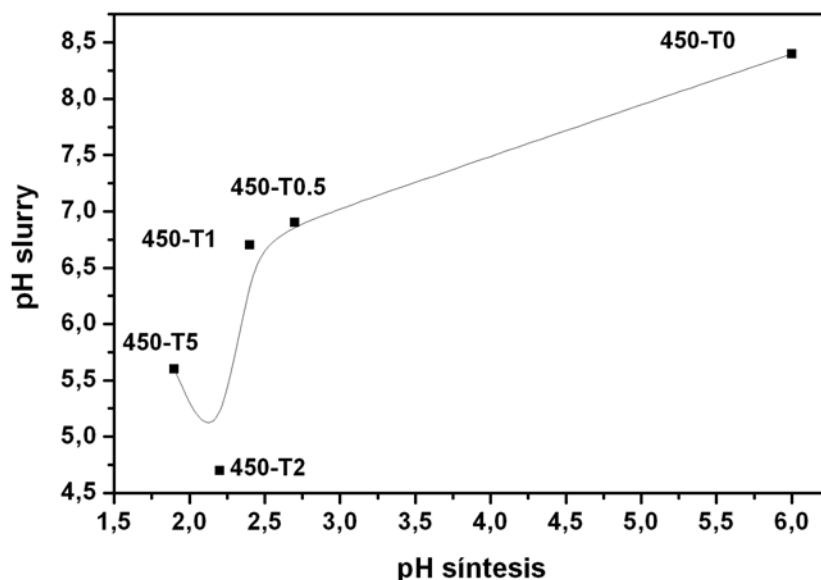


Fig. 6.4. – Relación entre el pH de síntesis y el pH slurry de los catalizadores.

Cabe destacar que el catalizador calcinado a mayor temperatura, 600-T0, alcanza menor grado de adsorción de BrEt que el 450-T0 a pesar de presentar una mayor superficie básica, con $\text{pH}_{\text{slurry}} = 10.2$, lo cual, en este caso, puede estar relacionado con la pérdida del área superficial, de $77.6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $15.4 \text{ m}^2/\text{g}$, que se observa al aumentar la temperatura de calcinación a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos puede decirse, como conclusión preliminar, que la adsorción del BrEt es más favorable sobre superficies con carácter básico, y que esta propiedad, más que la porosidad, determina principalmente el comportamiento de adsorción del BrEt con los catalizadores estudiados.

6.2.2. ACTIVIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES DE TiO_2

En primer lugar se analizó la influencia que el pH de síntesis y la temperatura de calcinación ejercían en la fotodegradación de BrEt con aire. Los resultados de los catalizadores 450-T0, 450-T0A y 600-T0, junto a la fotólisis de BrEt ($\text{UV}+\text{O}_2$, en ausencia de catalizador), se muestran en la Figura 6.5. La fotólisis de BrEt corrobora el comportamiento inestable de la molécula de BrEt frente a la radiación UV, sin embargo no se observa disminución alguna de la concentración de TOC durante el transcurso de esta reacción (ver Figura 6.6).

En general, se pueden observar diferencias en la actividad dependiendo del tipo de dióxido de titanio empleado en cada caso. Mientras que a los 60 minutos de tiempo de irradiación no se detecta concentración alguna de BrEt con los catalizadores 450-T0 y 600-T0, han sido necesarios 250 minutos de irradiación para la completa degradación de BrEt con el TiO_2 preparada a menor pH (450-T0A). No obstante, la importante adsorción de BrEt asociada a los catalizadores 450-T0 y 600-T0 durante la etapa de oscuridad es una de las principales razones del acusado descenso de la concentración de BrEt sobre estos catalizadores.

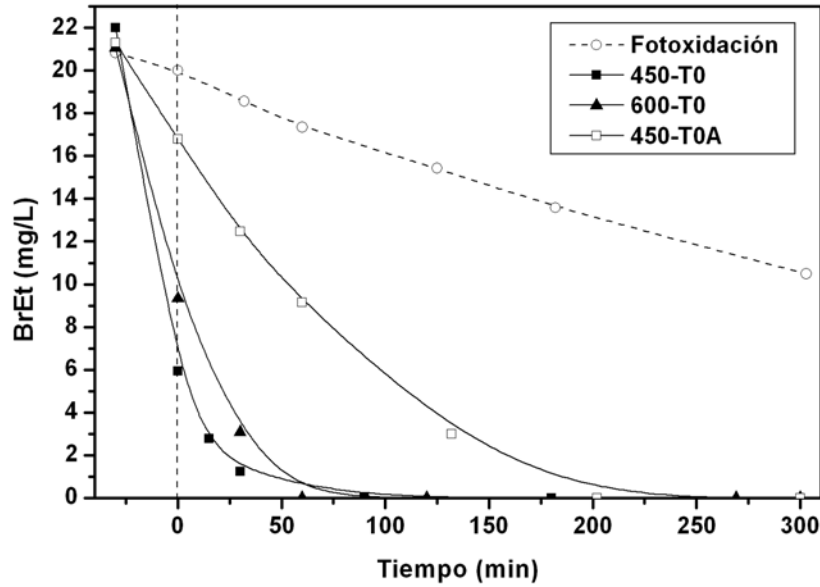


Fig.6.5 -- Evolución de la concentración de BrEt medido por UV-Visible con catalizadores de TiO₂.

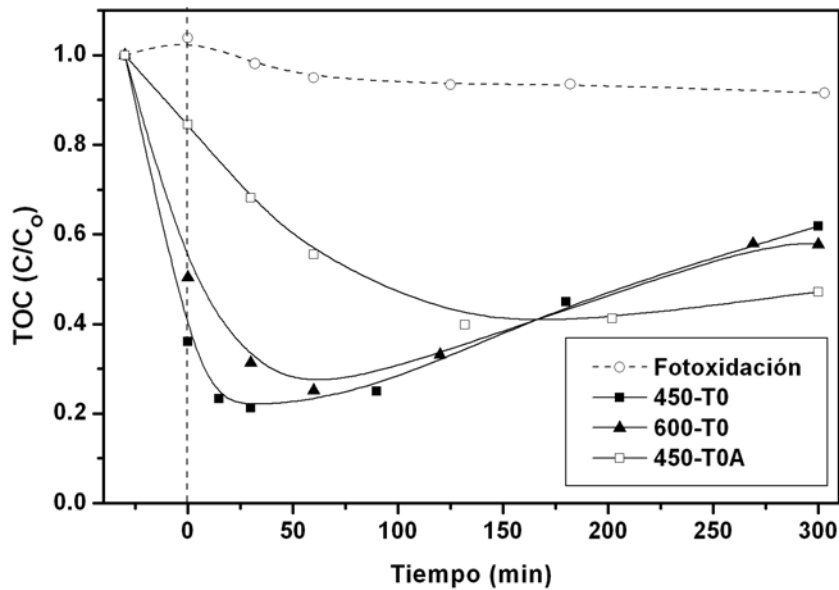


Fig.6.6 - Evolución de la concentración de TOC con catalizadores de TiO₂.

Las diferencias más significativas en la degradación de BrEt se deducen de los análisis de las medidas de Carbono Orgánico Total representados en la Figura 6.6. En este sentido se observa que mientras que el catalizador 450-T0A tiende a degradar progresivamente el TOC,

llegando a alcanzar conversiones de aproximadamente un 50%; los catalizadores 450-T0 y 600-T0 alcanzan un mínimo en la concentración de TOC (con una conversión del 80% entre los 30-60 minutos). Sin embargo, a tiempos de irradiación mayor la concentración de TOC aumenta de nuevo hasta alcanzar un valor final de conversión del 40% a los 300 minutos de irradiación. Esto hecho podría estar relacionado con posibles fenómenos de adsorción/desorción de distintos intermedios aromáticos o incluso del propio BrEt sobre la superficie de los catalizadores, lo que es consistente con el color amarillento que toma la solución al final de las reacciones y concuerda con la evolución de los espectros de UV-Visible observada en estos catalizadores.

La reducción o eliminación de compuestos orgánicos tiene lugar a través de la formación de especies radicálicas durante el proceso fotocatalítico, que atacan y degradan a la materia orgánica permitiendo en muchos casos su completa mineralización. Por otra parte, el mecanismo de degradación de algunas sustancias colorantes, como el bromuro de etidio estudiado aquí, en presencia de partículas de TiO₂ irradiadas con luz UV o visible puede, adicionalmente, incluir etapas en las cuales las moléculas adsorbidas son por sí solas excitadas por la radiación incidente originando una inyección de electrones desde el colorante excitado hacia la banda de conducción del semiconductor, dejando al compuesto colorante en su correspondiente forma catiónica [20]. Estos compuestos radicálicos pueden a su vez reaccionar de nuevo con las especies oxidantes fotogeneradas, dando lugar a través de este mecanismo a una mayor degradación de dicho colorante [21].

Teniendo en cuenta los fenómenos observados en este estudio puede considerarse que cualquiera de los dos mecanismos planteados podrían estar teniendo lugar simultáneamente durante la degradación de bromuro de etidio mediante fotocatalisis. No obstante, se debe tener en cuenta que la superficie del catalizador compite directamente con el proceso de recombinación del par e^-/h^+ , de manera que los posibles fenómenos de adsorción o quimisorción de estos sustratos sobre la superficie de los catalizadores podrían afectar negativamente al proceso de recombinación.

Por otro lado, se ha observado que el pH de reacción varía en función del óxido de titanio empleado, Figura 6.7. Estas observaciones validan las conclusiones referentes a la influencia de las propiedades ácido/base de los catalizadores con respecto a la quimisorción de BrEt. Mientras que una solución ligeramente ácida (pH 6.5) se observa durante el transcurso del

pH de reacción de la fotólisis en ausencia de catalizador, soluciones ácidas o básica pueden observarse al emplear los distintos catalizadores. Así, cuando el catalizador tiene un carácter básico (450-T0, $\text{pH}_{\text{slurry}}$ 8.4 y 600-T0, $\text{pH}_{\text{slurry}}$ 10.2) los valores de pH de reacción evolucionan hacia valores básicos, mientras que cuando el pH slurry de los catalizadores es ácido (450-T0A, $\text{pH}_{\text{slurry}}$ 5.6) los valores de pH de reacción tienden a ser ácidos.

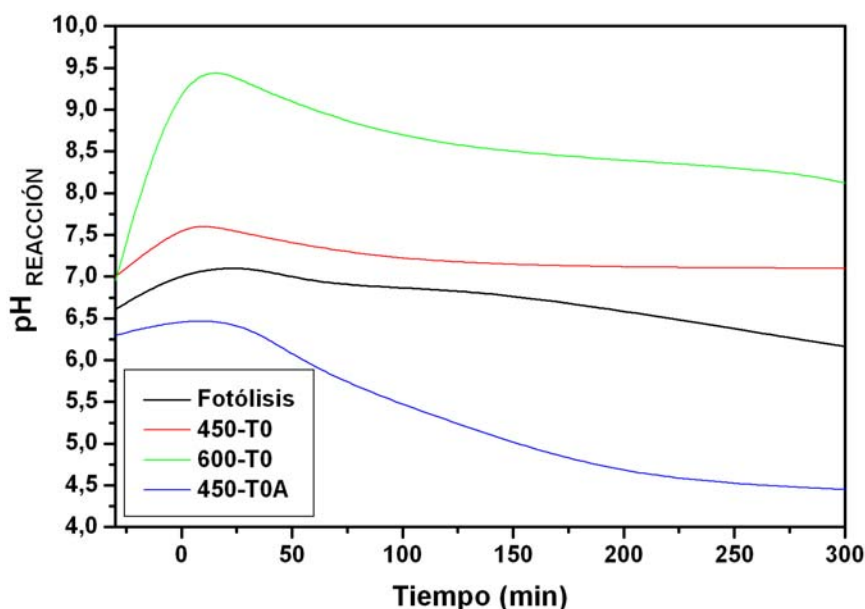


Fig.6.7 – Evolución del pH de la reacción con los catalizadores de TiO_2

Por otro lado, el que la quimisorción de BrEt esté favorecida sobre catalizadores con carácter superficial básico (450-T0 y 600-T0) podría también ser el responsable del comportamiento particular de este tipo de catalizadores observado en la evolución de TOC a 30-60 minutos de iluminación. Dicho perfil, podría ser el producto de las moléculas de BrEt adsorbidas, fragmentadas sobre la superficie del catalizador y posteriormente desorbidas al medio de reacción, lo que es consistente con el color amarillo observado en estas reacciones.

De este modo, considerando los elevados valores de adsorción encontrados con los catalizadores con mayor carácter básico en su superficie (450-T0 y 600-T0) parece razonable plantear que la adsorción o quimisorción del BrEt es una etapa importante en el proceso global de fotoreducción, como consecuencia de la importante disminución de las concentraciones de BrEt y TOC detectadas en el proceso fotocatalítico antes de encender la luz UV de la lámpara. Este hecho podría justificar el que existiese un mínimo de

concentración de TOC, detectado tiempos menores en la Figura 6.8, con los sistemas con superficies principalmente básicas. La presencia de distintos compuestos orgánicos adsorbidos sobre la superficie del catalizador en presencia de irradiación podrían, como se ha visto anteriormente, llegar a foto-excitarse generando compuestos radicálicos o intermedios que pasarían al medio líquido de reacción y que serían indudablemente los responsables del aumento del TOC detectado a tiempos mayores de irradiación. Este fenómeno no se observa con el catalizador 450-T0A, con superficie ligeramente ácida, lo que permite establecer que los fenómenos de adsorción del BrEt deben considerarse como una de las principales etapas en la eliminación de este contaminante en sistemas catalíticos con superficies con carácter básico en las condiciones estudiadas aquí.

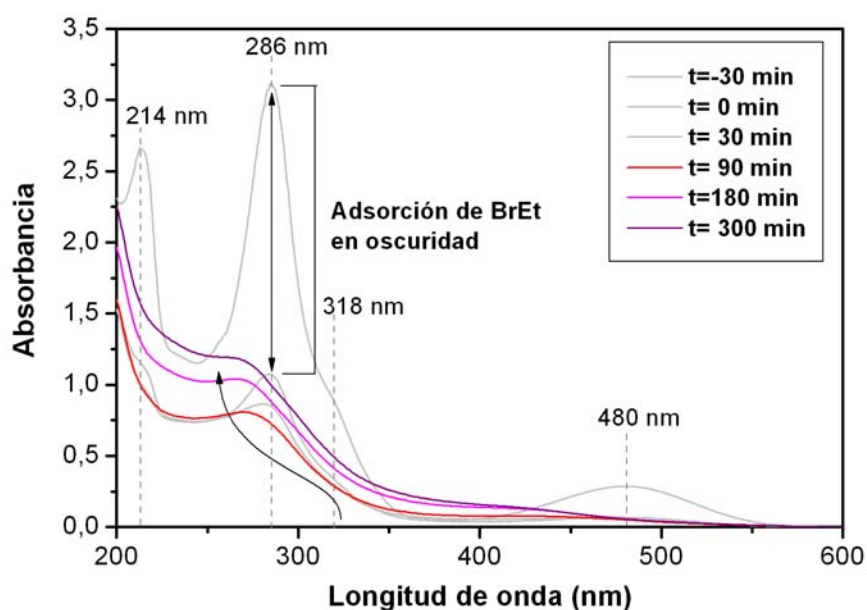


Fig.6.8 - Espectros de ultravioleta-visible de la reacción realizada con el catalizador 450-T0.

Teniendo en cuenta que la formación de distintos intermedios podrían solapar en la medida del BrEt por UV-Vis, en la Figura 6.6 se pueden ver que los cambios en la absorbancia son más significativos en la transición UV centrada a 286 nm para la reacción llevada a cabo con el catalizador 450-T0. Este máximo sufre un desplazamiento a longitudes de onda menores con el tiempo de iluminación, al contrario que la banda a 480 nm, cuya absorbancia después de 5 horas aun presenta valores mayores que cero que continúan aumentando con el tiempo (líneas en color). Esto indica que algunos de los intermedios formados durante el proceso

fotocatalítico todavía podrían absorber a esa longitud de onda, demostrando que posiblemente el BrEt adsorbido inicialmente en la superficie del catalizador se ha podido fotodegradar a distintos intermedios de reacción que justifican el TOC residual detectado.

En este sentido, Abramovic y col. han llevado a cabo la degradación fotocatalítica de la molécula de 3-amino-2-cloropiridina y han observado el mismo efecto en la disminución de una banda centrada a 235 nm y que se desplaza a longitudes de onda mayores a medida que aumenta el tiempo de iluminación, lo que ha sido atribuido a la formación de un intermedio de piridina [22].

Por otro lado, Hudson y Jacobs [23], estudiaron las transiciones electrónicas del BrEt y observaron una fuerte similitud, en términos de posición e intensidad, entre las bandas de esta molécula y las del fenantreno. Considerando, que ambas moléculas presentan una alta similitud estructural y teniendo en cuenta que la estructura de fenantridinio deriva del fenantreno cuando a éste último se le reemplaza un átomo de carbono por uno de nitrógeno, no es de extrañar que existan pocas variaciones en sus transiciones electrónicas [23]. Además, se ha observado, que la sustitución de grupos funcionales externos en el anillo de fenantreno o fenantridinio no produce tampoco variación de dichas transiciones [23]. Por lo que, la creciente disminución de la intensidad en las bandas del BrEt observado en las reacciones fotocatalíticas es probablemente debido a la ruptura del anillo de fenantridinio.

6.2.3. ACTIVIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES DE Fe-TiO₂

La actividad de los óxidos de titanio dopados con Fe y seleccionados para este estudio puede verse en la Figura 6.9. En primer lugar, a medida que aumenta el porcentaje de hierro en el catalizador se observa descenso importante en la eliminación del BrEt.

Por otro lado, se aprecia una adsorción de BrEt significativa solo en la superficie del catalizador con menor porcentaje de Fe (450-T0.5). Este catalizador alcanza conversión total de BrEt a menor tiempo de iluminación (200 minutos) que el resto de los sistemas Fe-TiO₂ como consecuencia de cierta contribución de la etapa de adsorción.. Los catalizadores 450-T1 y 450-T2 alcanzan una degradación del 91 y el 83% a 300 minutos de irradiación

respectivamente y el catalizador 450-T5, que muestra la menor actividad fotocatalítica alcanza únicamente conversión del 45% de BrEt a 300 minutos de tiempo de irradiación.

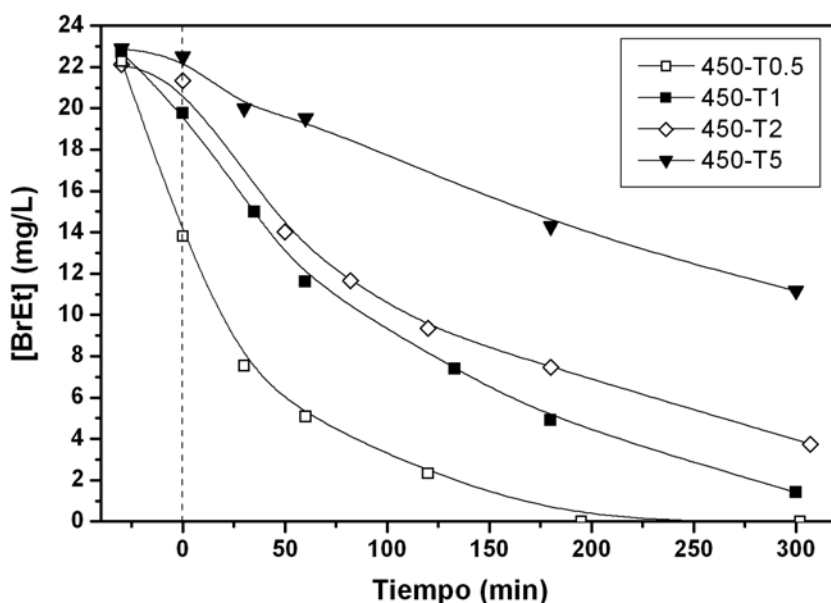
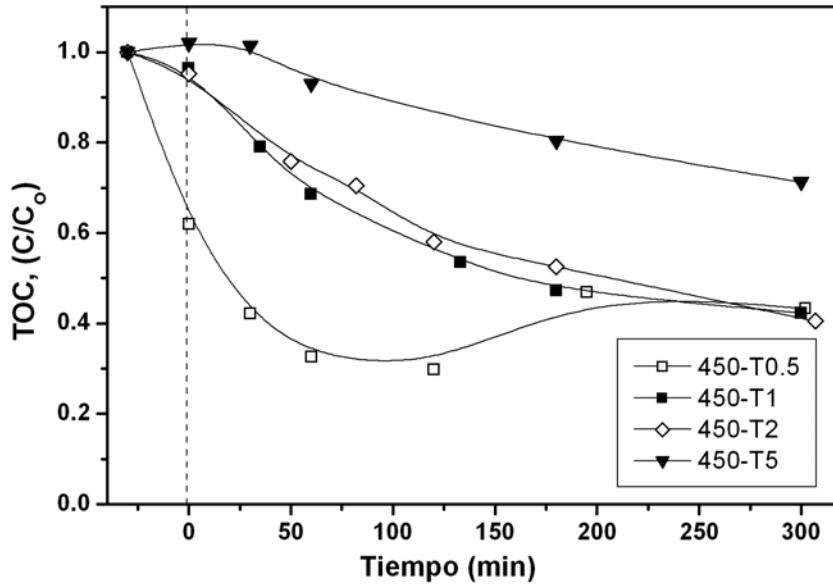
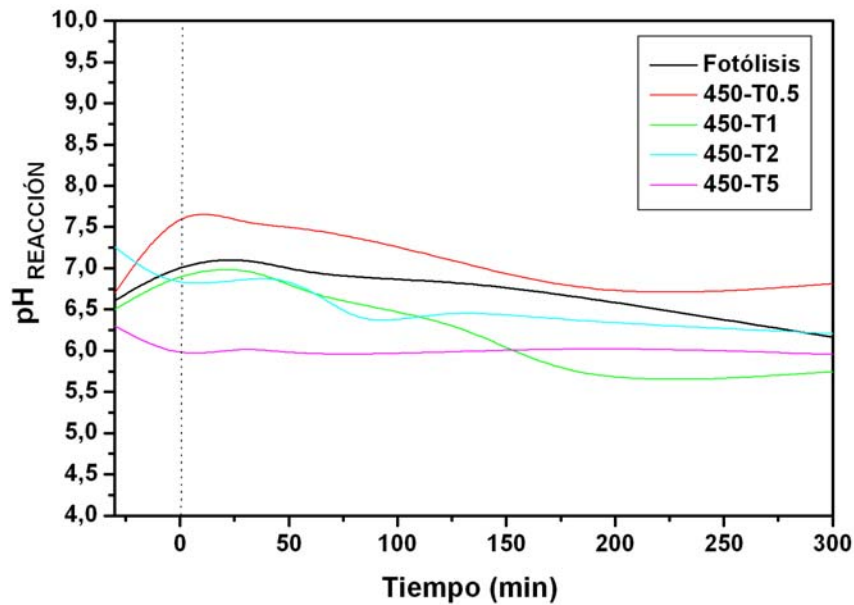


Fig.6.9 - Evolución de la concentración de BrEt medido por UV-Vis con catalizadores de TiO₂ dopados con Fe.

En la Figura 6.10 se han representado las medidas de TOC de estos cuatro catalizadores. El catalizador 450-T0.5 presenta un comportamiento muy parecido al de los óxidos de titanio 450-T0 y 600-T0, donde se observa un mínimo de concentración de TOC (con conversión del 70%) en los primeros 50-60 minutos de irradiación, que comienza a aumentar con el tiempo de irradiación alcanzando un conversión final de TOC del 50%.

Del mismo modo, el comportamiento de los catalizador dopados con un 0.7 y 1.3% de Fe en peso (450-T1 y 450-T2) es muy parecido al observado con el catalizador 450-T0A, donde se apreció un progresivo descenso del TOC hasta conversiones del 50%. Y finalmente el catalizador 450-T5, a pesar de no haber presentado prácticamente actividad en la degradación de BrEt disminuye ligeramente la concentración de TOC en un 20%.

De este modo la introducción de hierro en estos catalizadores de TiO₂, al no favorece la formación de etapas intermedias de adsorción en el proceso global de fotoreducción, da lugar en todos los casos a menor degradación.

Fig.6.10 - Evolución de la concentración de TOC con catalizadores de Fe-TiO₂.Fig.6.11 - Evolución del pH de la reacción con los catalizadores de Fe-TiO₂.

Por otro lado, en la Figura 6.11 se ha representado la evolución del pH de reacción de todos los catalizadores de dióxido de titanio dopados con Fe así como el pH de la fotólisis de BrEt (sin catalizador). La tendencia en la evolución del pH de reacción de los catalizadores dopados es la misma que la observa para los catalizadores sin dopar de la Figura 6.7. El catalizador 450-T0.5 con un pH slurry de 7.0 es el único que mantiene el pH de reacción por

encima del pH de la fotólisis (pH 6.5), lo que coincide con el comportamiento particular de estos óxidos en la degradación de TOC observada. Soluciones más ácidas se observan con el resto de los Fe-TiO₂ empleados.

Lo más significativo de los resultados de actividad obtenidos de todos los catalizadores es que la conversión final de TOC alcanza valores parecidos (~50-60%) independientemente de la adsorción inicial de BrEt, lo que sugiere que la eficiencia final en la reducción del TOC es bastante similar

6.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BrEt EN REACTORES CPC

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores calcinados a 600 °C, los cuales han sido analizados con en el capítulo 4 de esta memoria, se realizaron distintos experimentos en reactores CPC con luz solar en la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT). En la Tabla 6.3 vienen resumidas las condiciones de operación seleccionadas para estos estudios fotocatalíticos con aire.

Tabla 6.3. Condiciones de operación usadas en los experimentos de fotocátalisis llevados a acabo en los reactores CPC con un volumen total de 35L.

[Cat] (mg/L)	Caudal (L/min)	pH _{INICIAL}	[BrEt] (mg/L)	V _{REACTOR} (L)
200	20	6.5	20	35

En este caso en concreto el BrEt pudo ser medido mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), sin embargo la evolución de los espectros de UV del BrEt también se analizó en todos los puntos por espectroscopía UV-visible.

6.3.1. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE TiO₂ 600-T0.

La reacción de fotólisis de BrEt (sin catalizador) fue llevada a cabo bajo las mismas condiciones de operación, lo que revela que puede alcanzarse cierta degradación de BrEt en

presencia de luz solar, sin que el TOC se vea reducido en ningún momento al igual que se observó en la reacción de foto-oxidación del laboratorio.

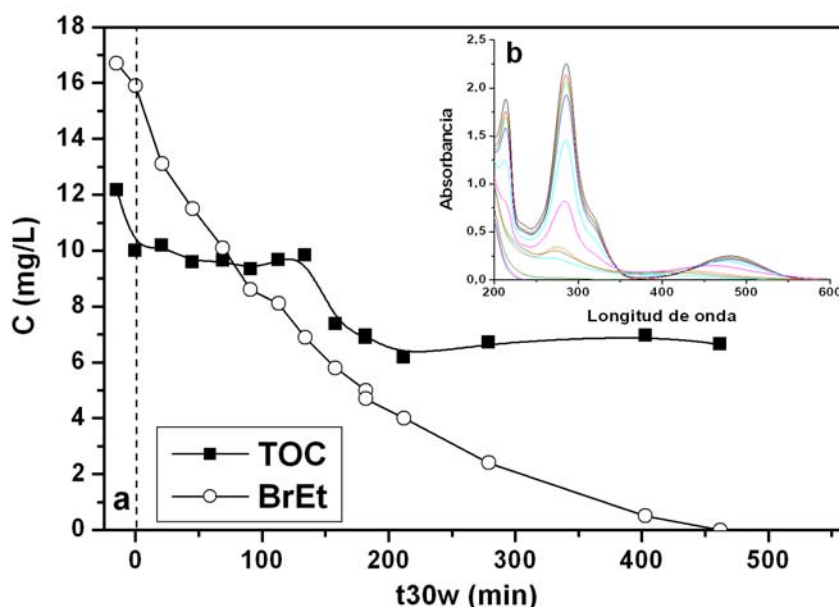


Fig 6.12.- a) Degradación de BrEt (HPLC) y TOC b) Evolución de las bandas UV-Vis del BrEt con el catalizador 600-T0

En la Figura 6.12 se muestra la degradación de BrEt y el TOC frente al tiempo de irradiación normalizado, así como la evolución de las transiciones de la molécula medidas por espectroscopia, para el catalizador 600-T0. En primer lugar, se puede observar una pequeña disminución de la concentración de BrEt y TOC detectada en oscuridad antes de la reacción. Esto sugiere que la desaparición preliminar de BrEt puede ocurrir debido a la interacción de este compuesto con la superficie del catalizador, lo que concuerda con lo observado en el laboratorio, a pesar de que el porcentaje de adsorción no es tan elevado debido a la disminución en la concentración de catalizador en estas reacciones (ver Tabla 6.3). La velocidad de degradación total de BrEt se alcanza únicamente después de pasados 400 minutos de tiempo de iluminación, en contraposición, se alcanza una moderada evolución de la conversión de TOC (entorno al 45%), lo que podría estar relacionado con la formación de determinados intermedios de reacción como se ha observado en los ensayos realizados en el laboratorio.

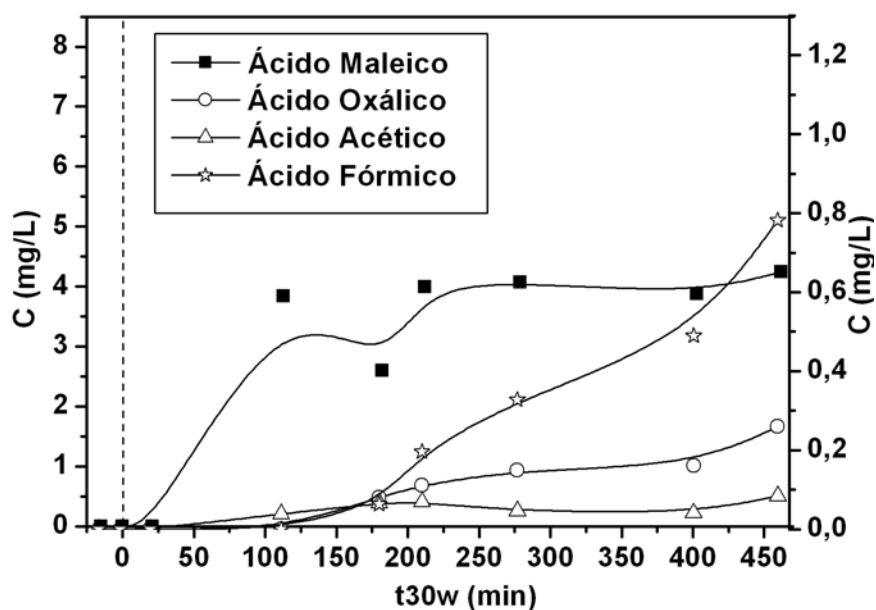


Fig 6.13.- Degradación de los ácidos de cadena corta con el catalizador 600-T0

En la Figura 6.13 se representa la evolución de los ácidos de cadena corta detectados para este catalizador. El ácido carboxílico detectado en mayor concentración es el ácido maleico, lo que coincide con lo observado durante la degradación de fenol para este catalizador (ver Figura 5.3.c.). También se detectaron trazas de oxálico, acético y ácido fórmico (nótese la escala). Los ácidos carboxílicos no son degradados por completo y permanecen en el sistema después de una irradiación prolongada, no obstante es fundamentalmente el ácido maleico el que presenta un carácter más refractario a su oxidación permaneciendo su concentración prácticamente constante a lo largo del proceso. En este sentido, el TOC residual después de 450 minutos de tiempo de iluminación encontrado en esta reacción ($TOC_{EXP} = 6.7 \text{ mg/L}$) no puede correlacionarse con la suma de la concentración de todos los ácidos de cadena corta ($\Sigma TOC_{ACIDOS} = 2.3 \text{ mg/L}$), estos resultados sugieren que existe otro tipo de subproductos que son más difíciles de degradar por fotocatalisis y que resultan complicados de detectar/identificar por las técnicas analíticas empleadas. En esta misma línea, a lo largo del transcurso de las reacciones se ha observado la aparición de picos pertenecientes a aminas orgánicas (detectados por Cromatografía iónica), así como la aparición de un pico a tiempos de retención, $t_R = 4.1$, detectado por HPLC y que no pudo ser identificado.

Por esta razón, se analizó el catalizador 600-T0 recuperado después de la reacción. Lo primero que se observa es el cambio de color mostrado en las fotografías de la Figura 6.14.

La fotografía de la izquierda pertenece al catalizador antes de la reacción, mientras que la fotografía de la derecha fue tomada al finalizar la reacción (a los 450 minutos de reacción). El notable cambio de color advierte de una posible deposición de materia orgánica sobre la superficie del catalizador.

En este sentido, mientras que el análisis de la estructura a través de la Difracción de Rayos X, el área superficial (15 y 16 m²/g) y el volumen de mesoporo (0.06 y 0.07 cc/g) del catalizador fresco y usado respectivamente no se vieron modificados después de la reacción, el análisis de los sólidos por otras técnicas dio lugar a ciertas diferencias.



Fig 6.14.-Izquierda: catalizador 600-T0 fresco, antes de reacción. Derecha: catalizador 600-T0 usado

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores fresco y usado (Figura 6.15) muestran la aparición de una banda ancha debida al cambio de color que se extiende hacia longitudes de onda mayores de 400 nm, y que presenta dos posibles bandas a 430 y 540 nm. La aparición de esta banda apunta a que la desactivación del catalizador podría deberse a problemas de interacción superficial entre la molécula de BrEt o a la formación de algún subproducto de reacción que queda fuertemente quimisorbido de forma permanente en la superficie o que dichos subproductos sean refractarios a su degradación, no permitiendo que la mineralización progrese. lo que impedirá que la degradación de materia orgánica progresara.

Una posible explicación podría ser atribuida a la formación de algún tipo de complejo de coordinación que se uniera a los átomos de titanio del óxido. Se sabe que algunos colorantes pueden anclarse con cierta facilidad en la superficie de los TiO₂, lo que beneficia la absorción de luz visible debido a la extensión del espectro hacia longitudes de onda mayores [24]. De esto modo, cuando un compuesto orgánico coloreado está presente en la superficie del

catalizador existe la posibilidad de que la molécula sea excitada por luz visible y sea capaz de actuar como un fotosensibilizador [25,26]. No obstante, este mecanismo de reacción podría verse afectado por el grado de adsorción del sustrato en la superficie de la muestra, el cual influye en los niveles de espaciado de carga en la superficie del catalizador que básicamente afecta al proceso de recombinación e^-/h^+ . [27].

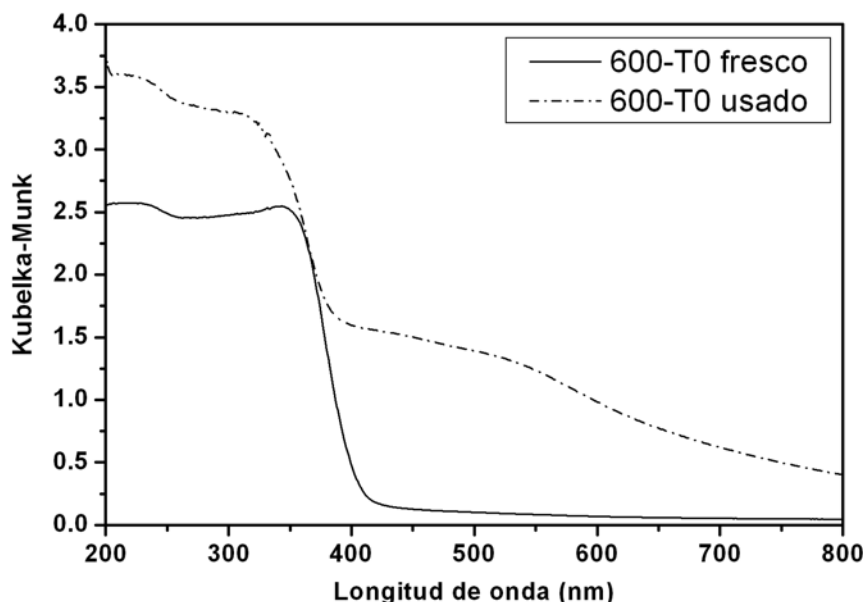


Fig 6.15.- Espectros de UV-Visible del catalizador 600-TiO₂ fresco y usado

En este sentido, M. Stylidi y col. han estudiado la degradación fotocatalítica del naranja ácido 7 (AO7) y han asignado las bandas de la región visible, centradas a 430 nm y 485 nm, del espectro UV-Vis de este compuesto a la zona cromófora del AO7 que contiene el enlace azo ($R_1-N=N-R_2$). Dichas bandas corresponden a las dos formas tautoméricas del AO7, la banda a 485 nm corresponde a la forma hidrazona ($R_1=N-N-R_2H$), mientras que el hombro a 430 nm corresponde a la forma azo del colorante [28,29]. Se ha observado que cuando el colorante se absorbe sobre la superficie del catalizador es la hidrazona la forma más estable [28]. Cuando se realiza un espectro ultravioleta del colorante sobre la superficie seca del TiO₂, se puede ver el pico centrado a 485 nm (correspondiente a la hidrazona) aunque prácticamente no se detecta el pico a 430 nm (correspondiente a la forma azo). Aparece una cola en la región roja del espectro visible que se extiende por encima de los 600 nm [28] y también un nuevo pico centrado a 520 nm, el cual indica la formación de un complejo aceptor-donador de electrones entre la superficie del semiconductor y el colorante [30]. Este

efecto podría ser muy parecido a lo observado en los catalizadores sintetizados en esta memoria.

La molécula de BrEt no posee ningún enlace de tipo azo ($R_1-N=N-R_2$), sin embargo se ha observado que una gran variedad de bases de Schiff, sustancias con grupos imina ($R_1H-C=N-R_2$) en su estructura orgánica, son capaces de formar complejos de coordinación con prácticamente todos los iones metálicos (como el Ti) a través del par de electrones del nitrógeno [31,32]. En el caso concreto del BrEt, el ataque de un radicales hidroxilo en la posiciones cercanas al nitrógeno heterocíclico podría dar lugar a la formación de una imina la cual podría enlazarse con los átomos de Ti superficial, lo que además provocaría la formación de un bifenilo aromático [33], los cuales son compuestos muy hidrofóbicos [19].

6.3.2. ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Fe-TiO₂ CALCINADOS A 600 °C

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las reacciones realizadas con tres de los catalizadores de Fe-TiO₂ calcinados a 600 °C. Los resultados obtenidos en la de degradación de TOC y BrEt medidos por HPLC y espectroscopia UV-Vis vienen representados en las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18.

La degradación de BrEt de los tres catalizadores dopados con Fe no presenta diferencias significativas. El Bromuro de Etidio es degradado a los 530 minutos de tiempo de iluminación en todos los casos, y el sistema con mayor contenido en Fe es el que da lugar a mayor reducción de TOC. No obstante, el TOC no se degrada completamente manteniendo en el medio de reacción concentraciones menores de 6 mg/L, al igual que se ha observado en la actividad del catalizador 600-T0. Estos resultados demuestran que aunque la degradación de BrEt puede ser llevada a cabo por estos catalizadores, el TOC permanece constante en disolución cuando se alcanzan conversiones de 52, 53 y 67% con los catalizadores 600-T1, 600-T2 y 600-T5 respectivamente.

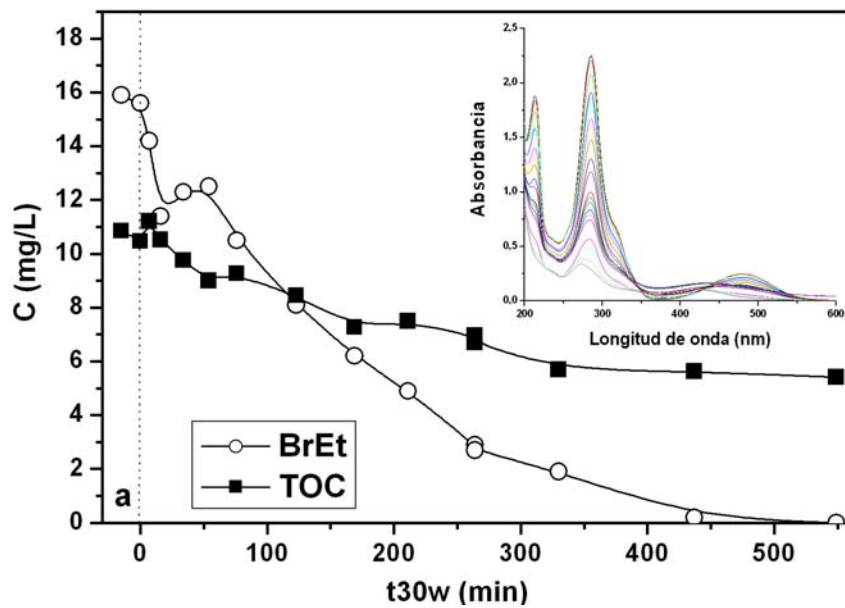


Fig 6.16.- Degradación de BrEt (HPLC) y TOC. b) evolución de las bandas UV-Vis del BrEt con el catalizador 600-T1.

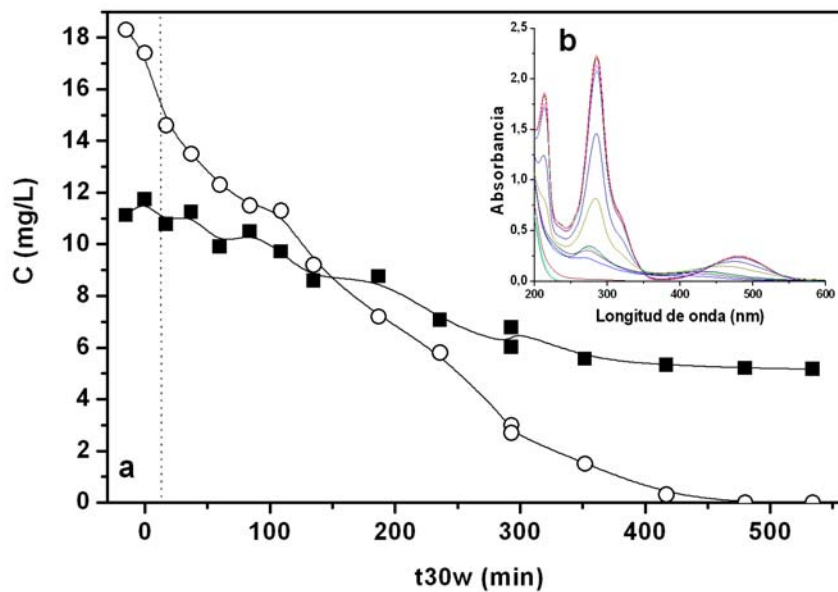


Fig 6.17.- Degradación de BrEt (HPLC) y TOC. b) evolución de las bandas UV-Vis del BrEt con el catalizador 600-T2

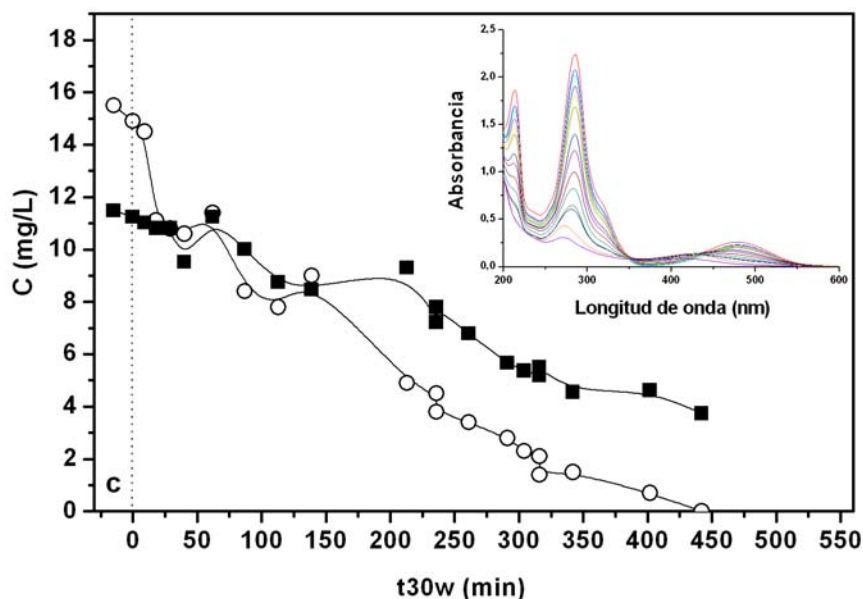


Fig 6.18.- Degradación de BrEt (HPLC) y TOC. b) evolución de las bandas UV-Vis del BrEt con el catalizador 600-T5

La evolución de la concentración de los ácidos de cadena corta es prácticamente igual que la observada para el catalizador 600-T0 de la Figura 6.13. En la Tabla 6.4 se han representado los valores final ($t = 530$ minutos) de los ácidos carboxílicos que quedan en el medio así como los valores de TOC en disolución y la suma del Carbono Orgánico correspondiente a la concentración final de los ácidos.

Tabla 6.4. Concentración de los ácidos carboxílicos formados, TOC experimental y suma del TOC de los ácidos a los 530 minutos.

Catalizador	Maleico (mg/L)	Oxálico (mg/L)	Fórmico (mg/L)	Acético (mg/L)	TOC _{EXP}	Σ TOC _{ACIDOS}
600-T1	4.3	0.03	0.01	0.11	5.5	2.0
600-T2	6.6	0.29	0.00	0.00	5.3	2.8
600-T5	4.9	0.10	0.00	0.00	3.8	2.1

De nuevo, es el ácido maleico el que se detecta en mayor concentración, mientras que los ácidos oxálico, acético y fórmico, sólo consiguen ser detectados y cuantificados en trazas. También en estos catalizadores el ácido maleico presenta un comportamiento refractario quedando una concentración constante a lo largo de la reacción. Se puede observar que la cantidad de TOC medido en el medio no corresponde en ninguno de los casos al sumatorio del TOC de los ácidos, lo que sucedía también en el catalizador sin dopar y que se atribuye a

la posible formación de aminas orgánicas o subproductos sin identificar. No obstante, a medida que aumenta el hierro en los catalizadores la diferencia entre el TOC_{EXP} y el $\Sigma\text{TOC}_{\text{ACIDOS}}$ disminuye, lo que podría estar relacionado con el aumento de Fe en el TiO_2 y por lo tanto con el ligero aumento en la acidez superficial.

El análisis de Fe lixiviado en estas reacciones se llevó a cabo mediante espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo (ICP-OES), ya que la coloración anaranjada del BrEt en disolución no permitía la medida exacta del Fe disuelto por espectroscopía UV-visible, tal y como se ha venido realizando en el caso de las reacciones con fenol. Según los resultados obtenidos de estos análisis, no se observó lixiviación de Fe al medio de reacción lo que en cierto modo, concuerda con los resultados observados en la degradación de fenol, donde las diferencias de actividad encontradas para estos tres catalizadores se debían principalmente a la concentración de Fe lixiviado en el medio que provocaba la fotoactivación de los ácidos carboxílicos para dar lugar a su descarboxilación. Por lo que, en este caso, al no existir lixiviación de Fe la actividad observada para estos tres catalizadores es prácticamente idéntica. Por otro lado, es posible que a pesar de observarse la formación de ácidos de cadena corta la extracción de Fe se vea impedida debido a la deposición o formación de complejos orgánicos quimisorbido sobre la superficie del catalizador, como se apuntó anteriormente.

6.3.3. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR COMERCIAL P25

Del mismo modo, se evaluó la actividad del catalizador comercial P25, utilizado ampliamente en fotocatalisis como referencia. Los resultados de actividad llevados a cabo con este catalizador se muestran a continuación en la Figura 6.19.

Se puede observar en primer lugar, una importante disminución de la concentración de BrEt desde el inicio de la reacción, alcanzando eliminación total de BrEt aproximadamente a los 50 minutos de tiempo de irradiación. En el caso de la evolución de TOC se observa una significativa reducción de aproximadamente el 80% después de 150 minutos de irradiación.

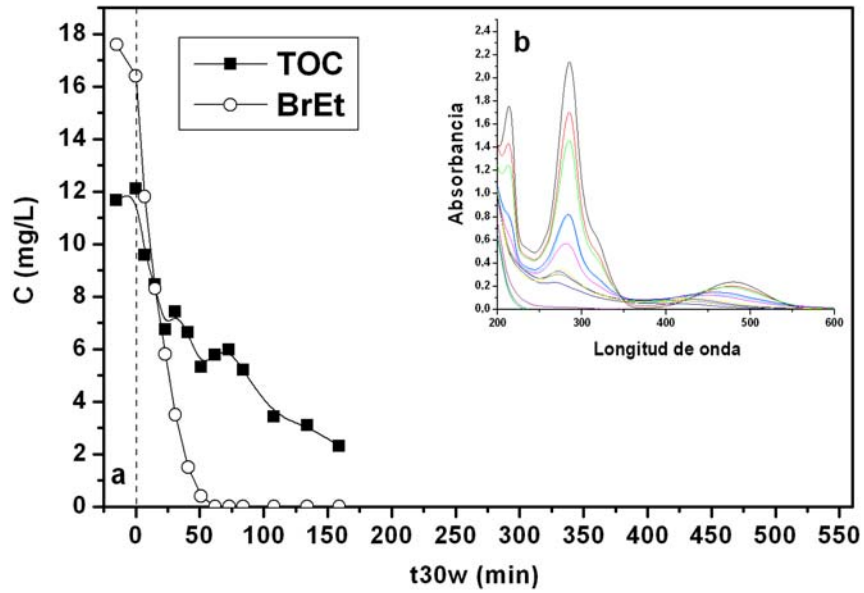


Fig 6.19.- Degradación de BrEt (HPLC) y TOC. b) evolución de las bandas UV-Vis del BrEt con el catalizador P25

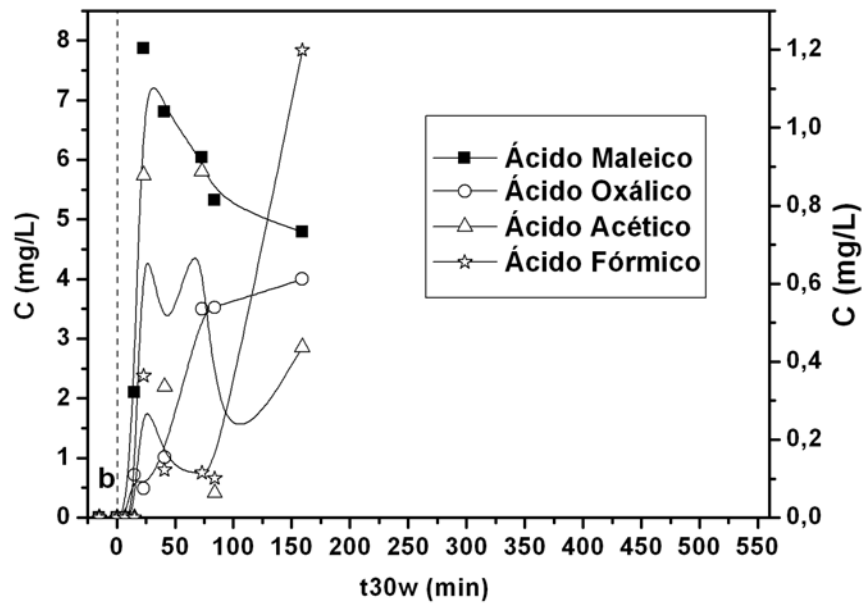


Fig 6.20.- Degradación de los ácidos de cadena corta con el catalizador P25

En la Figura 6.20 viene representada la evolución de la concentración de los ácidos de cadena corta en función del tiempo de irradiación. De nuevo, el ácido mayoritario es el ácido maleico, y también se detectan trazas de oxálico, acético y fórmico. En este sentido, el TOC

residual después de 150 minutos encontrado en la reacción llevada a cabo con P25 ($\text{TOC}_{\text{EXP}} = 2.3 \text{ mg/L}$) corresponde con la concentración de los ácidos de cadena corta en el medio que no han sido degradados por completo ($\Sigma\text{TOC}_{\text{ACIDOS}} = 2.6 \text{ mg/L}$), lo que confirma que al alcanzar el 80% de conversión todo el TOC residual son sólo ácidos de cadena corta, fundamentalmente ácido maleico, que también resultó ser refractario con el P25. En este sentido, no existen evidencias que apunten hacia una posible deposición o quimisorción de moléculas orgánicas, subproductos de la ruta de degradación de BrEt. El fuerte carácter ácido superficial (con $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de 3.9) ha confirmado que TiO_2 con superficies ácidas favorecen la degradación de BrEt.

Los resultados evidencian, en cualquier caso, que la molécula de BrEt puede ser prácticamente mineralizada con el catalizador P25, lo que demuestra que el empleo de la fotocatalisis en la degradación de BrEt puede ser una alternativa potencialmente interesante para la degradación total de este tipo de contaminante.

6.3.4. ANÁLISIS DE AMONIO Y BROMURO

Por último, por medio de la Cromatografía iónica se realizó un análisis de las especies catiónicas y aniónicas presentes durante las cinco reacciones de fotocatalisis llevadas a cabo con BrEt. En la Figura 6.21, se han representado los valores de NH_4^+ detectados en función del tiempo de irradiación. En primer lugar, se observa un ligero aumento de la concentración de amonio durante el proceso de degradación de BrEt en todos los catalizadores estudiados. Un incremento significativo de NH_4^+ fue detectado en el catalizador P25, llegándose a alcanzar casi 1.8 mg/L, concentración muy próxima a la concentración teórica estimada de amonio para una concentración de 20 mg/L de BrEt.

Es de destacar el hecho de que los catalizadores dopados con Fe llegan a alcanzar concentraciones de amonio de 1 mg/L en contraposición con el 600-T0, que solo alcanza 0.5 mg/L, por lo que parece que en este sentido, los catalizadores dopados con Fe son más eficientes a en la degradación de estas aminas orgánicas. En ninguno de los casos se detectó la formación de nitratos o nitritos procedentes del nitrógeno orgánico [22]. Por otro lado, la evolución de bromuro en disolución es prácticamente constante en todo momento, permaneciendo en concentraciones comprendidas entre los 3 y 4 mg/L (concentración

estimada 4mg/L). No obstante, aunque es sabido que el ión bromuro puede tener un efecto adverso en fotocatalisis ya que actúa como un atrapador de radicales $\bullet\text{OH}$ [34] nada evidencia en este caso que la desactivación de los catalizadores sea debido a este catión, ya que está presente en disolución desde el inicio de la reacción.

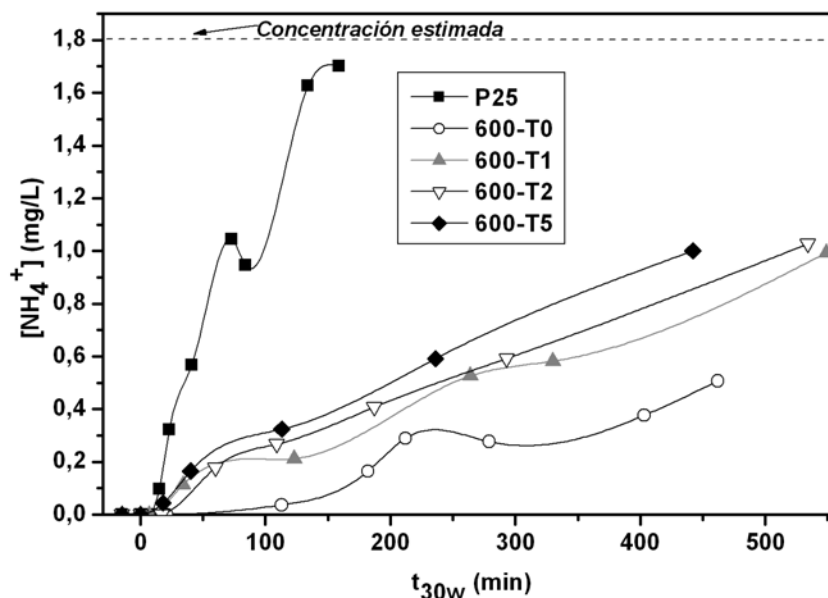


Fig 6.21.- a) Formación de amonio con todos los catalizadores.

Según estos resultados se puede afirmar que los átomos de nitrógeno de la molécula de BrEt pasan a degradarse en forma de amonio, mientras que el bromuro se disuelve y se detecta a lo largo de toda la reacción. Por lo que en base a los análisis realizados en este apartado se propone que los productos finales de la completa degradación fotocatalítica de la molécula de bromuro de etidio son: dióxido de carbono, agua, amonio y bromuro disuelto. No obstante, en los catalizadores empleados en estos ensayos, no se llega a alcanzar mineralización total de BrEt quedando en el medio principalmente ácido maleico como producto refractario.

Por otro lado, durante el transcurso de las reacciones se llevó a cabo un seguimiento en paralelo de las transiciones de los espectros UV de la molécula. En este caso, se realizó un espectro completo de cada una de las alícuotas extraídas de la reacción a diferentes tiempos. Es destacable el hecho de que tanto las transiciones electrónicas de la molécula de BrEt como la concentración medida por HPLC, desaparecieron al mismo tiempo en todas las

reacciones, demostrándose que el BrEt puede ser seguido a través de la espectroscopía UV-Vis.

En resumen, el BrEt ha resultado ser una molécula relativamente fácil de eliminar mediante fotocatalisis heterogénea con todos los catalizadores empleados. No obstante, la mineralización completa de TOC resulta ser un proceso lento y complicado, en donde las características superficiales de los catalizadores juegan un papel importante en los fenómenos de adsorción, y posterior desorción o fotodegradación de ciertos subproductos de reacción. En líneas generales, todos los catalizadores sintetizados en esta memoria han mostrado un comportamiento similar en cuanto a la reducción de TOC, si bien se han observado pequeñas diferencias en cuanto a la cantidad de Fe en los catalizadores. La posible formación de algún tipo de complejo de tipo amino y la formación de ácido maleico refractario inhiben la progresiva degradación de TOC, alcanzándose conversiones entre 50-70% en el caso de los catalizadores sintetizados. No obstante, se ha podido demostrar que cuando se utiliza el dióxido de titanio comercial P25 de Degussa, la fotocatalisis heterogénea constituye una buena alternativa en la degradación de soluciones acuosas diluídas de BrEt.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. T. MacGregor, I. J. Jonson, *Mutant Res.* **48** (1977) 103
- [2] J. Y. Luque, A. Herráez, *Texto ilustrado de Biología Molecular e Ingeniería Genética*. Editorial Harcourt.
- [3] <http://web.princeton.edu/sites/ehs/chemwaste/etbr.html>
- [4] <http://mtas.es/Inst./legislation/RD/etiquetado.htm>
- [5] <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l21276.htm>
- [6] Environmental health & Safety, University of California at Irvine (www.ehs.uci.edu/).
- [7] G. Lunn, E. Sansone, *Anal. Biochem.*, **162** (2) (1987) 453.
- [8] H. Joshua, *BioTécnicas* **4**(3) (1986) 207
- [9] M. Yamada, K. Kato, M. Nomizu, N. Sakairi, K. Ohkawa, H. Yamamoto, N. Nishi, *Chem. Eur. J.* **8** (6) (2002) 1407.
- [10] C. Zhao, S. Sun, K. Yang, M. Nomizu, N. Nishi, *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 1668.
- [11] C. Zhao, K. Yang, X. Wen, F. Li, B. Zheng, M. Nomizu, N. Nishi, *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (2005) 1674.
- [12] B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y. Lin, N. Terui, Y. Nodasaka, K. Sasa, K. Shimizu, *Environm. Sci. Technol.*, **38** (2004) 6890.
- [13] K. Iwata, T. Sawadaishi, S. Nishimura, S. Tokura, N. Nishi, *Inter.. J. Biol. Macromolecules* **18** (1996) 149.
- [14] R. Zocher, A. Billich, U. Keller, P. Messner, *Biol. Chem. Hoppe Seyler*, **369** (10) (1988) 1191.
- [15] M. Faisal, M. Abu Tariq, M. Muneer, *Dyes and Pigments* **72** (2007) 233.
- [16] B. Hundson, R. Jacobs. *Biopolymers*, **14** (6) (1995) 1309.
- [17] C. Adán, A. Bahamonde, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, L. A. Pérez-Estrada, S. Malato, *Catal. Today* **129** (2007) 79
- [18] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environm.*, **39** (2002) 75.
- [19] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Dyes Pigments* **49** (2001) 117
- [20] P. V. Kamat, S. Das, K. G. Thomas, M. V. George, *Chem. Phys. Lett.* **178** (1991) 75
- [21] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. J. Serpone, *Phys. Chem.* **103** (1999) 4862.
- [22] B. F. Abramovic, V. B. Anderluh, A. S. Topalov, F. F. Gaál, *Appl. Catal. B Environm.*, **48** (2004) 213.
- [23] B. Hundson, R. Jacobs, *Biopolymers*, **14** (&) (1995) 1309

- [24] G. Granados, C. A. Páez, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo, *Catal. Today* 107-108 (2005) 589
- [25] M. Styliadi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 271
- [26] M. S. Dieckmann, K. A. Gray, *Water Res.* 30 (1996) 1169
- [27] D. Bahenmann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizetti, P. Pichat, N. Serpone, in: G. R. Hetz, R. G. Zepp, D. G. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Boca Raton, FL, 1994, chapter 21, p.261.
- [28] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 140 (2001) 87.
- [29] N. Kawashima, N. Fujimoto, K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.* 103
- [30] D. Chatterjee, S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 6 (2005) 186
- [31] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (12) (2008) 1420
- [32] S. J. Coles, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, A. J. Tonor, *Polyhedron* 19 (2000) 177
- [33] C. X. Wang, A. Yediler, A. Peng, A. Kettrup, *Chemosphere*, 30 (3) (1995) 501
- [34] D. Zehavi, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 312.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha empleado un método sol-gel, si bien se ha añadido la modificación del empleo de microemulsiones inversas al objeto de incorporar los dominios de fase acuosa dispersos en ellas como microreactores de síntesis, para la preparación de sistemas catalíticos basados en TiO_2 y TiO_2 -dopados con hierro. Dicho método ha demostrado ser eficaz en la obtención de catalizadores nanocristalinos, siendo significativa la obtención de una proporción experimental de hierro algo menor de lo esperado únicamente, en catalizadores con contenidos de Fe mayores del 3.4% en peso.

Se ha puesto de manifiesto la necesidad del estudio combinado de distintas técnicas de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados, tales como análisis químico, estructural, textural, superficial y electrónico. Con la información obtenida en los estudios de caracterización se ha intentado establecer una correlación entre las propiedades catalíticas de los catalizadores y la actividad observada en las diferentes condiciones de operación. Para ello, los ensayos de actividad se han realizado tanto a nivel de laboratorio, mediante el empleo de una lámpara de inmersión de alta presión de Hg, como a nivel de planta piloto en reactores cilíndrico-parabólicos, CPC, adaptados para la utilización de la radiación solar. Por lo que, el objetivo general de este trabajo ha consistido en el estudio comparativo de distintos catalizadores de TiO_2 y/o Fe- TiO_2 en la oxidación fotocatalítica de disoluciones acuosas de fenol y bromuro de etidio en los diferentes sistemas de reacción.

Las principales conclusiones obtenidas a lo largo de esta memoria se exponen a continuación:

1. **Influencia de las propiedades químico-físicas.** Los resultados obtenidos en el estudio de las distintas variables relacionadas con la preparación de los catalizadores indicaron que:

1.1.- Todas las series de catalizadores estudiadas presentan fundamentalmente estructura cristalina tipo anatasa. En la serie de catalizadores acidificada, T0A, la transformación de fase anatasa a fase rutilo ha tenido lugar a menores temperaturas de calcinación que su análogo T0, lo que se ha podido relacionar con la reorganización de agregados superficiales amorfos, como pone de manifiesto el análisis comparativo entre los cristales de anatasa y la agregación de partículas catalíticas calculados a través del área superficial.

1.2.- En los catalizadores dopados no han podido observarse, en ninguno de los casos, otras fases cristalinas asignables a especies o fases de hierro, lo que indica que la segregación del hierro se produce en forma de partículas de pequeño tamaño o como fases amorfas no detectables por DRX.

1.3.- La introducción de hierro en los catalizadores dopados Fe-TiO₂ favorece la transición de la fase anatasa a la fase rutilo con la temperatura de calcinación, especialmente en los sistemas con bajos contenidos en Fe. Los catalizadores con porcentajes de 0.7-1.3 % de Fe, series T1 y T2 respectivamente, presentan mayor tamaño de cristal y menor microstrain que el resto de los catalizadores dopados a la misma temperatura de calcinación. Esto está relacionado con la obtención de una concentración óptima de hierro, donde los cationes Fe estarían mejor dispersos en la red formando (al menos, en una cantidad relativamente mayor que en los otros casos) una solución sólida homogénea.

1.4.- A medida que aumenta el contenido en hierro en los sistemas Fe-TiO₂, a una misma temperatura de calcinación, se observa un desplazamiento de la banda centrada a 380 nm hacia longitudes de onda mayores, que se traduce en una disminución progresiva del salto de banda (*band gap*) en el borde de adsorción de los catalizadores, haciéndolos en principio más aptos para aprovechar la energía solar y por tanto, potencialmente más eficaces en aplicaciones fotocatalíticas con luz solar.

1.5.- Los estudios específicos del hierro revelan la existencia de distintas configuraciones. Por un lado, el análisis de las señales paramagnéticas del Fe^{3+} , establece que el catión dopante puede encontrarse dentro del TiO_2 en posiciones sustitucionales, así como en un entorno ortorrómbico atribuido a la formación de vacantes en su entorno de coordinación. Por tanto, la presencia de cationes Fe^{3+} sustitucionales es compatible con la formación de una solución homogénea en catalizadores dopados hasta temperaturas de calcinación de 550 °C. Temperaturas superiores dan lugar a la deposición de Fe en la superficie catalítica, perdiendo su buena distribución en la estructura del TiO_2 , lo que se produce con mayor rapidez, y en mayor cantidad, con catalizadores con porcentajes superiores al 1.3 % en peso de Fe.

1.6.- A partir del análisis superficial se ha observado que la cantidad de OH libres y agua fisisorbida sobre la superficie de los catalizadores disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación, como consecuencia de la disminución del área superficial. Los óxidos de titanio sintetizados en este trabajo han presentado una superficie catalítica con carácter básico, en mayor o menor fortaleza dependiendo de las condiciones de preparación, tal y como se ha observado a partir de las medidas del $\text{pH}_{\text{slurry}}$. Por otro lado, el aumento del Fe en los catalizadores dopados, así como la acidificación del TiO_2 , provoca un menor grado de hidratación superficial y un ligero aumento de la acidez superficial.

2. Fotodegradación catalítica de fenol. Los resultados obtenidos en la degradación de fenol tanto a nivel de laboratorio como con el empleo de luz solar en los reactores CPC de la Plataforma Solar de Almería, han permitido obtener las siguientes conclusiones:

2.1.- Los estudios de actividad catalítica de fenol en el laboratorio han revelado que los catalizadores que poseen contenidos de $\text{Fe} \leq 1.3\%$ en peso y calcinados a temperaturas inferiores a 500 °C son los más eficaces en la fotodegradación de fenol en las condiciones de operación estudiadas. Los catalizadores dopados con Fe no consiguen mejorar la actividad de los TiO_2 sin dopar al trabajar a pH 6, no obstante a pH 3 existe un máximo de conversión con el catalizador 450-T1, debido probablemente a una mejora del aprovechamiento cuántico, inducido por el dopaje con hierro, que favorece la generación de radicales hidroxilo. Además, esta mayor fotoactividad está

relacionada con distintas propiedades de los mismos entre las que caben destacan: una buena estabilidad de los catalizadores Fe-TiO₂ al trabajar en condiciones de operación más ácidas. Lo que también se ha observado en el catalizador 450-T0A y que parece estar relacionado con el carácter ácido/básico superficial.

2.2.- Sin embargo, una de las razones más importantes por las que los catalizadores dopados con altos contenidos de hierro (< 3.4 % en peso de Fe) obtienen menor eficiencia fotocatalítica en los estudios del laboratorio, se debe fundamentalmente a un aumento considerable de la velocidad de recombinación del par electrón/hueco, que afecta negativamente a la foto-oxidación del fenol, como consecuencia de la existencia de distintos fenómenos de des-excitación de estos semiconductores en las condiciones de reacción estudiadas.

2.3.- El H₂O₂ ha resultado ser un oxidante mucho más efectivo que el oxígeno en la oxidación fotocatalítica de fenol en el laboratorio, alcanzado niveles de TOC de prácticamente el 100%, con el catalizador dopado 450-T1, al añadir la cantidad doble de la estequiométrica de peróxido de hidrógeno. El H₂O₂ mejora la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores dopados con hierro pero, produce efectos adversos en el óxido de titanio puro, disminuyendo su actividad incluso al ser comparada con las reacciones realizadas con oxígeno, lo que es debido a la formación de peroxocomplejos que envenenan la superficie del TiO₂, produciendo fenómenos de des-excitación en detrimento de la fotodegradación de la materia orgánica.

2.4.- Las medidas de actividad fotocatalítica mediante el empleo de luz solar realizadas en reactores CPC en general, muestran que los catalizadores calcinados a 600 °C, son más activos en la degradación de fenol con aire que los catalizadores calcinados a 450 °C, al contrario de lo observado en el laboratorio o cuando se emplea H₂O₂ como agente oxidante. Esto sugiere que los catalizadores calcinados a 450 °C son más eficientes en la formación de pares electrón/hueco pero disminuyen su actividad cuando disminuye la concentración de especies atraparoras de electrones en el medio, como ocurre en presencia de aire.

2.5.- Aunque el catalizador 600-T0 ha presentado los mejores resultados de fotodegradación de fenol con aire en las condiciones de operación estudiadas, el

aumento del contenido de Fe en los catalizadores dopados favorece la velocidad de degradación de la materia orgánica, como consecuencia del aumento en la degradación de ácidos carboxílicos, lo que parece estar relacionado con fenómenos de lixiviados de Fe al medio de reacción.

2.6.- La lixiviación del hierro del catalizador es directamente proporcional al tiempo de contacto del mismo con los ácidos de cadena corta, siendo por tanto los sistemas T5, con un 3.4% en peso de Fe los que más se lixivian al medio de reacción. La aparición de máximos de concentración de lixiviados de Fe durante el transcurso de la reacción ha puesto de manifiesto la existencia de un mecanismo secundario en la degradación de los ácidos carboxílicos, el cual parece ser el responsable del aumento detectado en la velocidad final de TOC a través de la formación de complejos de hierro fotoactivos.

2.7.- La oxidación fotocatalítica de fenol, independiente del tipo de agente oxidante utilizado, presenta una alta selectividad hacia la formación de catecol y hidroquinona. Por otro lado, aunque se observan siempre los mismos intermedios de reacción a lo largo de la ruta de degradación, la concentración de los mismos depende de la temperatura de calcinación de los catalizadores. Mientras que los catalizadores de la serie 600 no forman prácticamente p-benzoquinona, y su ácido mayoritario y más refractario es el maleico, los de la serie 450 forman pequeñas cantidades de p-benzoquinona y tienden a formar mayores concentraciones de ácido oxálico y fórmico.

2.8.- Los catalizadores usados en reacción en la PSA no sufren grandes variaciones desde el punto de vista estructural ni textural, lo que confirma la alta estabilidad de la fase cristalina anatasa en las condiciones de reacción. Aunque el contenido de hierro en los sistemas dopados no varía después de la reacción, sí se han observado variaciones superficiales importantes. Entre ellas cabe destacar las variaciones morfológicas y de cambio de color, electrónicas y superficiales debido a la extracción de Fe sufrida durante la interacción con los ácidos carboxílicos, lo que provoca la posterior deposición del Fe en la superficie una vez finalizada la reacción. En este sentido, se ha observado que los cambios superficiales son mayores en las reacciones de fotocátalisis realizadas con aire, debido por una parte, a la mayor lixiviación de los catalizadores en estas condiciones, y por otra, a la mayor abrasión sufrida en un sistema de reacción trifásico. Los resultados obtenidos con los estudios de caracterización de los sistemas usados en

reacción confirman el mecanismo propuesto para el Fe en el proceso fotocatalítico estudiado, tanto con aire como con H₂O₂.

2.9.- La mayor efectividad encontrada con el sistema 450-T5, superior incluso a la del dióxido de titanio comercial P25, durante la fotodegradación de fenol con agua oxigenada a escala de planta piloto en los reactores CPC de la PSA, apunta al gran potencial de este sistema catalítico en una posible aplicación a escala real para depurar efluentes acuosos contaminados con compuestos fenólicos

3. Eliminación de Bromuro de Etidio mediante fotocátalisis heterogénea. Los resultados obtenidos en la eliminación de bromuro de etidio tanto a nivel de laboratorio, como en planta piloto con el empleo de luz solar en la PSA, han permitido obtener las siguientes conclusiones:

3.1.- La adsorción del BrEt, en ausencia de luz, es más favorable sobre superficies catalíticas con carácter básico, y esta propiedad, más que la porosidad, determina principalmente el comportamiento de adsorción del BrEt con los catalizadores sintetizados.

3.2.- El BrEt ha resultado ser una molécula relativamente fácil de eliminar del medio de reacción, mediante fotocátalisis heterogénea con todos los catalizadores sintetizados en esta memoria, aunque el grado de reducción final de TOC alcanzado no fuese demasiado alto. Por tanto, la reducción de TOC, resulta ser un proceso lento y complicado, tanto en los estudios del laboratorio como en planta piloto, donde las características superficiales de los catalizadores juegan un papel importante en los fenómenos de adsorción, y posterior desorción o fotodegradación de ciertos subproductos. La posible formación de algún tipo de complejo de tipo amino y la formación de ácido maleico refractario inhiben la progresiva degradación de materia orgánica, alcanzándose conversiones de TOC en torno al 60 % en el mejor de los casos.

3.3.- El análisis de algunos intermedios procedentes de la ruta de degradación del bromuro de etidio ha puesto de manifiesto que la oxidación fotocatalítica total de la

esta molécula transcurre a través de la formación de ácido maleico, oxálico, fórmico y acético, y aminas orgánicas que completan su oxidación hasta la formación de amonio.

3.4.- El proceso de fotocatalisis heterogénea con el uso del dióxido de titanio comercial P25 de Degussa, aire y luz solar constituye una buena alternativa en la degradación de soluciones acuosas diluidas de BrEt. Este fotocatalizador alcanza conversión total de bromuro de etidio y reducciones del 80 % de TOC en torno a los 150 minutos de irradiación en las condiciones de reacción estudiadas, en contraste con otros métodos químicos o biológicos empleados en estudios de la bibliografía.