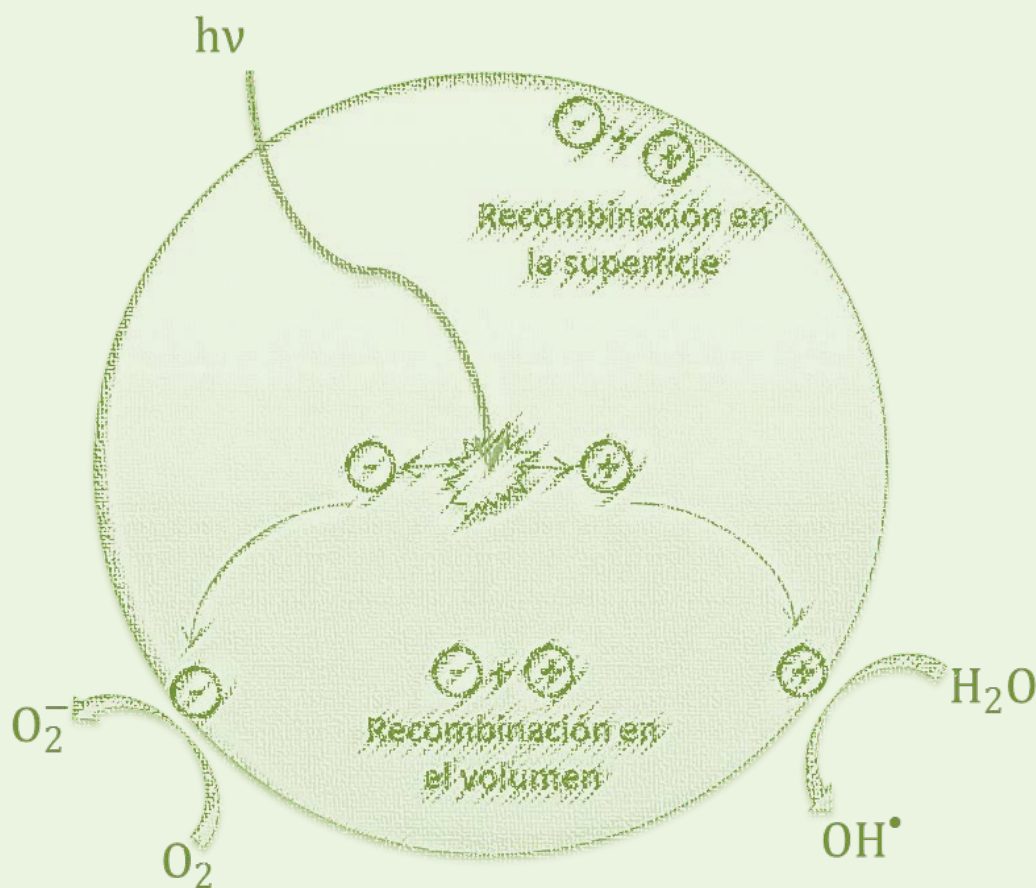




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS

Sistemas fotocatalíticos nanocompuestos basados en
TiO₂: estudios de actividad, caracterización y
modelado bajo iluminación UV y tipo solar

MARIO JESÚS MUÑOZ BATISTA



Tesis Doctoral
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sistemas fotocatalíticos nanocompuestos basados en
TiO₂: estudios de actividad, caracterización y
modelado bajo iluminación UV y tipo solar

Memoria presentada por Mario Jesús Muñoz Batista para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas.

Directores: Dra. Anna E. Kubacka y Prof. Marcos Fernández García



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
2015

Autor: Mario Jesús Muñoz Batista (Mario J. Muñoz-Batista)

Ingeniero Químico por el Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (CUJAE), La Habana, Cuba.

Master en Química Aplicada por la Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

A mi madre

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a mi director, el Prof. Marcos Fernández García, por la oportunidad de unirme a este gran grupo de trabajo. Por su confianza, apoyo y por transmitirme la pasión por la investigación y la ambición de ser cada día mejor.

Szczególne podziękowania składam mojemu promotorce dr. Annie Kubackiej za całą przekazaną mi przez te cztery lata wiedzę i wszelką pomoc oraz za szczęście jakie mnie spotkało, mogąc dzielić ten czas z kimś, kto tak jak ja stara się iść do przodu z dala od swojego ojczystego kraju.

A ambos, gracias por todo lo que me habéis aportado.

Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. David Tudela Moreno, por aceptar ser tutor de esta tesis doctoral y por estar disponible siempre que lo he necesitado.

Gracias al Ministerio de Economía y Competitividad y al antiguo Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de la beca FPI2011 (BES-2011-044753) asociada al proyecto CTQ2010-14872/BQU, que permitió la realización de esta tesis, así como por las ayudas recibidas para las dos estancias predoctorales que tuve la oportunidad de realizar en Santa Fe, Argentina (EEBB-I-13-06684) y Delft, Holanda (EEBB-I-14-08086).

Deseo destacar y agradecer de manera especial la labor de la Unidad de Apoyo, la biblioteca y el personal de mantenimiento y almacén del ICP, cuyo trabajo ha contribuido enormemente al desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Ana Belén Hungría, por la realización de las micrografías TEM y el análisis tomográfico asociado al estudio de la eficiencia cuántica.

A la Dra. Ana Iglesias Juez y el Dr. Marco Di Michel, por las medidas de difracción de rayos X realizadas en el sincrotrón europeo (ESRF) de Grenoble.

A Natividad Gómez Cerezo, por participar activamente en la síntesis de los primeros catalizadores ($\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$) que forman parte de los resultados de este trabajo.

Al Prof. Jorge Gascón, por el apoyo recibido durante mi estancia en TuDelft. Gracias por la oportunidad de incrementar mi formación en el grupo de Ingeniería Catalítica. I also appreciate the help of Prof. Freek Kapteijn. In addition, I would like to thank the people that assisted me during my experiment in TuDelft, particularly to Ruben D. Abellón,

Maxim Nasalevich, Dr. Francesc Sastre, Dr. Tom Savenije, Bart vd Linden and Willy Rook.

Gracias al Prof. Orlando M. Alfano y la Dra. María M. Ballari, por su apoyo durante la estancia realizada en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC-CONICET). Extender mi agradecimiento a todo el equipo del Prof. Alfano y en especial a Alberto C. Negro, por toda la ayuda que me brindó durante esos tres meses y por hacerme sentir como en casa.

Gracias a la Dra. Ana Belén Dongil y al Prof. Vizenzo Augugliaro por evaluar mi memoria de tesis antes de su presentación y por sus comentarios positivos.

Gracias también a los miembros del tribunal, por su interés y disposición para participar en la evaluación de esta tesis.

Quiero agradecer sinceramente a los compañeros del ICP que me han acompañado en esta aventura: Manuel, Natividad, Ana, Antonio, Raquel Reich, Raquel Portela, Fernando, Jaime, Patricia, Sergio, Lola, Luis, Cristina, Pablo, José Luis, Esteban, Laura, Ana Belén, Rafael, Olga, Arturo, Alba, Rosa, Kostas, Carlos, Diego, a los que están por corto tiempo o han pasado rápidamente: Abdel Hakim, Yakub, Fernando Tuler, Chen Hao, Carla, Fabrizio y a los que seguro he olvidado mencionar. Muchísimas gracias a todos por los ratos, cenas, fiestas, cafés y charlas que hemos compartido juntos.

A Alberto y Nuria, por todo lo que me han ayudado. Gracias por el apoyo y las múltiples gestiones que han hecho en mi nombre.

A los chicos de Santa Fe y de Delft, porque fueron, en ambos casos, 3 meses inolvidables. Gracias, thanks, dank, Grazas, gràcies, grazie, obrigado, Merci, धन्यवाद, благодаря, teşekkürler, dank, ευχαριστίες, завдяки, köszönöm, 谢谢, شكش. A José Luis y la colonia de hispanohablantes que me encontré en Delft y que me ayudaron tanto, mil gracias.

Quiero agradecer especialmente a mi madre Maritza y a mis hermanas Mónica y Mayumi, que son lo más grande que tengo. Gracias por ayudarme siempre y por creer en mí, en muchas ocasiones, incluso más que yo mismo.

Un agradecimiento especial a mi novia Yonhara, por su confianza, apoyo y por todo lo que hemos logrado juntos.

A Jenaro, por su amistad incondicional y toda la ayuda durante estos cuatro años ¡No hagas números!

A mis amigos de Cuba, los que siguen allá y todos los que están “regados” por el mundo. En especial a Isma, por estar siempre y ser como un hermano.

A José Ismael, porque comenzamos esta aventura juntos haciendo planes en el “súper diplomado”. Tener con quién compartir la experiencia ayuda y mucho. ¡Tampoco me olvido de tu ayuda con el Matlab!

A mi prima Lisandra y a toda su familia, por su apoyo desde el minuto uno.

A Carlos, por su amistad sincera y por preocuparte siempre.

A Ana María, porque desde La Habana y ahora desde Moscú, siempre he sentido su apoyo.

A mi cuñado y amigo Michael, porque sé que cuento contigo.

A Evelin, Jennifer, Michel Allegue, Annia y Liuba, por estar siempre que lo necesité.

A Elizabeth, por su cariño y por ayudarme a conocer a Ana, a la que le estaré siempre agradecido por la ayuda que me ha dado desde que nos conocimos, especialmente durante mis primeras semanas en Madrid. Gracias Ana por acogerme y ayudarme.

A los chicos del Máster en Química Aplicada, por todo lo compartido durante ese intenso curso. ¡Por las horas de estudio, cenas y fiestas! A Bárbara, Raquel, Leti, Elena, Beatriz, Adianez, María, Claudia, Noemí, Miguel y los que he olvidado mencionar.

A mis amigos y compañeros de la CUJAE, porque allí empezó todo. En especial a Alain, mi tutor de siempre.

Y a todos los que me han ayudado a terminar esta etapa.

Gracias...

RESUMEN

En este trabajo se muestra el desarrollo de varios fotocatalizadores con actividad catalítica mejorada respecto a la referencia TiO_2 obtenida en las mismas condiciones que los nuevos sistemas y la referencia comercial P25, durante la fotodegradación de tolueno en fase gas y utilizando tanto luz UV como tipo solar. Los sistemas desarrollados son: compuestos binarios $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, y compuestos ternarios $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$. Para alcanzar este objetivo se ha utilizado el método de microemulsión inversa para la obtención de los óxidos y el método de deposición por humedad incipiente para depositar los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ o $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ en la superficie del TiO_2 , o de la mezcla de óxidos $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$.

Utilizando la serie $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ se analizaron los principales factores que influyen en la definición y determinación de la eficiencia cuántica. Para esto se realizó un estudio que incluye un análisis morfológico utilizando porosimetría y microscopía y un modelado matemático de las propiedades químico-físicas más importantes que afectan la determinación de este observable. Estas propiedades están relacionadas con la interacción luz-materia así como con las propiedades químicas de la reacción. Se analizó el área catalítica real y se desarrolló una formulación detallada del modelo de radiación incluyendo los eventos principales de absorbancia, transmitancia y reflectancia. Respecto a las propiedades químicas, se tuvo en cuenta no solo la velocidad de reacción sino también la selectividad hacia los diferentes productos de la reacción. El estudio permitió realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes factores que influyen en la determinación de la eficiencia cuántica y sirve como guía para calibrar la exactitud de las simplificaciones comúnmente utilizadas para su obtención.

Las propiedades estructurales, texturales, ópticas y electrónicas de todos los materiales sintetizados se estudiaron utilizando espectroscopía de fluorescencia de reflexión total, espectroscopía de absorción atómica con plasma de acoplamiento inductivo, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, isothermas de adsorción-desorción de N_2 , porosimetría de mercurio, espectroscopía ultravioleta visible, espectroscopía de fotoluminiscencia y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.

Las propiedades fotocatalíticas se evaluaron a partir de la velocidad de reacción, selectividad y eficiencia cuántica determinada en su definición más estricta, encontrándose los mejores resultados para el compuesto ternario $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$. Esta muestra presenta una mayor selectividad hacia la obtención de CO_2 y factores de mejora respecto a la referencia TiO_2 de 4,9 y 4,3 en la velocidad de reacción bajo radiación UV y tipo solar, respectivamente y de 7,7 y 3,7 en la eficiencia cuántica bajo iluminación UV y tipo solar, respectivamente.

Se realizó un estudio cinético de la muestra más activa que contiene CeO_x y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ modificada con Mn en contacto con una fase anatasa altamente activa. Para esto se obtuvo una expresión cinética derivada de un esquema de reacción propuesto. Esta expresión incluye de manera explícita los efectos de los tres parámetros que controlan la velocidad de reacción: concentración inicial de tolueno, humedad relativa y nivel de irradiación y conduce a una ecuación matemática con tres parámetros cinéticos ajustables. El ajuste se realizó sobre 15 puntos experimentales para cada muestra estudiada de acuerdo a un diseño *Box-Behnken* obteniéndose un valor de la raíz del error cuadrático medio de 2,3 %.

Se presenta también el análisis de la fotoeliminación de tolueno sobre la muestra más activa utilizando un método espectro-cinético. Con la combinación de los resultados cinéticos y los obtenidos por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica de la muestra analizada y sus respectivas referencias binarias y ternarias, fue posible medir los efectos de cada componente en la generación de radicales hidroxilo y su influencia en la velocidad de reacción. Usando este método en combinación con los resultados de la caracterización realizada, fue posible identificar el rol de las diferentes especies sobre la fase anatasa dominante y en el caso de la muestra más activa, de la especie de Mn en la modificación del comportamiento del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Dicha modificación es un hecho que ocurre exclusivamente en el sistema ternario y no en las correspondientes referencias. El análisis revela la transformación del rol de las especies en la superficie en el compuesto ternario, de actuar como promotor a cocatalizador a través de la interacción cooperativa/sinérgica de todas las especies presentes en el material y establece un esquema general para medir e interpretar la interacción de los diferentes componentes en catalizadores multicomponentes.

ABSTRACT

In this work several photocatalysts, with activity higher than a TiO₂ reference obtained with the same preparation method and the P25 commercial reference, were studied during toluene gas phase photodegradation under UV and sunlight-type irradiation. The new samples are: CeO_x-TiO₂ and g-C₃N₄/TiO₂ binary composite systems and g-C₃N₄/CeO_x-TiO₂ and g-C₃N₄-MnO_xOH_y/CeO_x-TiO₂ ternary composite systems. To prepare these samples a combination of microemulsion (oxides) and impregnation (g-C₃N₄ or g-C₃N₄-MnO_xOH_y) preparative methods were used.

Using the CeO_x-TiO₂ system the main factors that concern the definition and calculation of the quantum efficiency observable were analyzed. To this end, UV-visible optical, and TEM tomography measurements together with mathematical modelling of the most significant physico-chemical factors influencing the quantum efficiency observable were carried out. Critical factors concern physical properties related to the light-matter interaction as well as the chemical properties defining the outcome of the reaction. Among the firsts, here it was analyzed the effective catalyst surface area illuminated and is provided a detailed formulation of the radiation model, including main absorbance, transmittance and reflectance events. With regard to chemical properties not only the activity but also the selectivity was considered. The work was carried with a dual aim. It allows a qualitative and quantitative analysis of the different factors influencing the quantum efficiency and can serve as a guide to calibrate current accuracy of quantum efficiency formulations.

A complete structural, textural, optic and electronic characterization was carried out for all samples included in this thesis using total reflection X-Ray fluorescence, Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, diffuse reflectance infrared Fourier transform X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, adsorption-desorption isotherm, mercury porosimetry, ultraviolet-visible spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and electron paramagnetic resonance.

The photocatalytic properties were evaluated using the reaction rate, selectivity and the strictest approximation of the quantum efficiency. The most active sample was the g-C₃N₄-MnO_xOH_y/CeO_x-TiO₂ composite sample. This sample shows greater selectivity

towards CO₂ and outperforms titania single-phase references by a factor of 4.9 and 4.3 as measured by the reaction rate under UV and sunlight-type irradiation, respectively, and 7.7 and 3.7 in the quantum efficiency, under UV and sunlight-type illumination, respectively.

A kinetic study of the most active sample which contains CeO_x and g-C₃N₄-MnO_xOH_y supported on a high active anatase is presented. To this end, intrinsic expressions to represent the kinetics of toluene photo-degradation were derived from a proposed reaction scheme. These expressions explicitly included the effect of the three parameters which control the reaction rate: initial toluene concentration, relative humidity and irradiation level. 15 experimental runs for each according with the *Box-Behnken* procedure were used for the fitting process. Good agreement was obtained between model predictions and experimental data, with a root mean square error of 2.3 %.

Photo-elimination analysis of toluene on the most active sample using a spectrum-kinetic method is also presented. With a combination of kinetic and spectroscopic tools applied to the ternary system and corresponding binary/single references, it was possible to analyze the reaction rate through a strict measurement of the effect of each component of the ternary system in the generation of the active radical species of the reaction. Using this procedure, in combination with the characterization results, the study allows spotting out the role and significance of the surface species in the reaction and, in particular, the important and unique role of a cationic Mn species in modifying the behaviour of the carbon-containing species, a fact exclusively occurring in the ternary system and not in the corresponding parent binary/single ones. The method unveils a transformation of such surface species role from that of a promoter to that of a co-catalyst through the synergistic/cooperative interaction of all present phases at the catalyst, and establishes a general scheme to measure and interpret the interaction of components in multi-component photocatalysts.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Métodos de descontaminación. Fotocatálisis heterogénea	5
1.2. Eliminación de tolueno por fotocatálisis heterogénea	8
1.3. Fotocatalizadores semiconductores	9
1.4. Dióxido de Titanio	11
1.4.1. Modificaciones del TiO ₂	12
1.4.1.1. Modificaciones estructurales del TiO ₂	12
1.4.1.2. Dopado del dióxido del TiO ₂	14
1.4.1.3. Modificaciones superficiales del TiO ₂	15
1.5. Materiales compuestos basados en TiO ₂ . Componentes estudiados	17
1.5.1. CeO _x y sistemas binarios CeO _x -TiO ₂	17
1.5.2. g-C ₃ N ₄ y sistemas binarios g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	18
1.5.3. Funcionalización del g-C ₃ N ₄	19
1.5.4. Sistemas multicomponentes	20
1.6. Modelado de reactores	21
1.6.1. Eficiencias fotocatalíticas	21
1.6.2. Modelado cinético	23
1.6.3. Modelado del campo de radiación	24
1.6.3.1. Determinación del flujo de radiación emitido por la fuente	24
1.6.3.2. Determinación de la velocidad local de absorción de fotones	25
1.6.4. Modelado espectro-cinético	25
Referencias Bibliográficas	27
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	47
2.1. Síntesis de catalizadores	47
2.1.1. Materiales empleados	47
2.1.2. Métodos de síntesis	48
2.1.2.1. Microemulsiones inversas	48
2.1.2.2. Impregnación por humedad incipiente	52
2.2. Caracterización químico-física de los catalizadores	53
2.2.1. Análisis químico elemental	54
2.2.1.1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total	55
2.2.1.2. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo	55
2.2.2. Difracción de rayos X	57
2.2.3. Espectroscopia Raman	59
2.2.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	60
2.2.5. Microscopia electrónica de transmisión	61
2.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	64
2.2.7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	67

2.2.8.	Porosimetría de mercurio.....	68
2.2.9.	Espectroscopia ultravioleta visible	69
2.2.10.	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	70
2.2.11.	Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.....	72
2.3.	Actividad catalítica	73
2.3.1.	Esquema del sistema de degradación de tolueno.....	73
2.3.1.1.	Sistema de generación de la mezcla reactante	75
2.3.1.2.	Fotorreactor anular multi-lámpara	75
2.3.1.3.	Sistema analítico	77
2.3.2.	Condiciones de operación	77
2.3.3.	Procedimiento experimental	78
2.3.4.	Velocidad de reacción y selectividad.....	79
2.4.	Modelado matemático y espectro-cinético	79
2.4.1.	Eficiencia cuántica	79
2.4.2.	Eficiencia cuántica aparente	80
2.4.3.	Modelado del campo radiante.....	82
2.4.3.1.	Modelo de emisión de la lámpara	83
2.4.3.2.	Determinación del flujo neto de radiación.....	88
2.4.3.3.	Velocidad local de absorción de fotones	89
2.4.3.4.	Determinación de propiedades ópticas	91
2.4.4.	Estudio cinético.....	91
2.4.4.1.	Balance de materia	91
2.4.4.2.	Ecuación cinética con inclusión explícita de la radiación	93
2.4.4.3.	Procedimiento experimental	94
2.4.4.4.	Comprobación del régimen cinético	96
2.4.4.5.	Estimación de los parámetros cinéticos	98
2.4.5.	Estudio de las velocidad de generación de OH [•] por EPR	100
2.4.5.1.	Sistema de reacción acoplado al EPR.....	100
2.4.5.2.	Procedimiento experimental	100
2.4.5.3.	Velocidad de generación de OH [•]	101
2.4.5.4.	Velocidad local de absorción de fotones	101
2.4.5.5.	Propiedades ópticas.....	102
2.4.5.6.	Modelo espectro-cinético.....	102
	Referencias Bibliográficas	106
CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA Y ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES		113
3.1.	Sistema binario óxido de cerio-dióxido de titanio	113
3.1.1.	Análisis elemental.....	113
3.1.2.	Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N ₂	114
3.1.3.	Difracción de rayos X y espectroscopia Raman	115
3.1.4.	Microscopia electrónica de transmisión.....	118
3.1.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	120

3.1.6.	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	123
3.1.7.	Actividad y selectividad.....	124
3.2.	Sistema binario nitruro de carbono grafitico/dióxido de titanio	126
3.2.1.	Análisis elemental.....	126
3.2.2.	Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N ₂	126
3.2.3.	Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	128
3.2.4.	Microscopia electrónica de transmisión.....	131
3.2.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	132
3.2.6.	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	134
3.2.7.	Actividad y selectividad.....	135
3.3.	Sistema ternario nitruro de carbono grafitico/óxido de cerio-dióxido de titanio	136
3.3.1.	Análisis elemental.....	136
3.3.2.	Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N ₂	137
3.3.3.	Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	139
3.3.4.	Microscopia electrónica de transmisión.....	140
3.3.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	141
3.3.6.	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	144
3.3.7.	Actividad y selectividad.....	145
3.4.	Sistema ternario nitruro de carbono grafitico modificado/óxido de cerio-dióxido de titanio	146
3.4.1.	Análisis elemental.....	146
3.4.2.	Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N ₂	147
3.4.3.	Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	149
3.4.4.	Microscopia electrónica de transmisión.....	151
3.4.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y resonancia paramagnética electrónica.....	152
3.4.6.	Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	155
3.4.7.	Actividad y selectividad.....	157
3.5.	Caracterización post-reacción.....	158
	Referencias Bibliográficas	162
CAPÍTULO 4. MODELADO MATEMÁTICO Y ESPECTRO-CINÉTICO.....		165
4.1.	Eficiencia cuántica. Interacción luz-materia y efectos químicos.....	165
4.1.1.	Área real iluminada.....	166
4.1.2.	Velocidad local de absorción de fotones	167
4.1.3.	Selectividad.....	177
4.2.	Eficiencia cuántica. Caso de estudio: sistema binario óxido de cerio-dióxido de titanio.....	178
4.2.1.	Área real iluminada.....	178
4.2.2.	Velocidad local de absorción de fotones	185

4.2.3.	Factor selectividad	191
4.2.4.	Eficiencia cuántica	191
4.3.	Velocidad de reacción (normalizadas por área iluminada).....	195
4.4.	Velocidad local de absorción de fotones	196
4.5.	Eficiencia cuántica	205
4.6.	Modelado espectro-cinético	206
4.6.1.	Ecuación cinética con inclusión explícita de la radiación	206
4.6.2.	Resultados cinéticos.....	209
4.6.3.	Parámetro cinético	212
4.6.4.	Sistema de reacción acoplado al EPR.....	212
4.6.5.	Velocidad local de absorción de fotones (Sistema acoplado al EPR)...	213
4.6.6.	Velocidad de generación de OH [•]	214
4.6.7.	Parámetro EPR.....	216
	Referencias bibliográficas.....	217
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN		221
5.1.	Sistema binario óxido de cerio-dióxido de titanio	221
5.1.1.	Análisis estructural y electrónico.....	221
5.1.2.	Actividad fotocatalítica.....	225
5.1.3.	Estudio del rendimiento cuántico.....	226
5.1.3.1.	Factor β	227
5.1.3.2.	Velocidad local de absorción de fotones	228
5.1.3.3.	Factor selectividad	229
5.1.3.4.	Análisis multifactorial.....	230
5.1.4.	Propiedades fotocatalíticas. Interpretación general	233
5.2.	Sistema binario nitruro de carbono grafítico/dióxido de titanio	237
5.2.1.	Análisis estructural y electrónico.....	237
5.2.2.	Actividad fotocatalítica. Interpretación general.....	240
5.3.	Sistema ternario nitruro de carbono grafítico/óxido de cerio-dióxido de titanio	243
5.3.1.	Análisis estructural y electrónico.....	243
5.3.2.	Actividad fotocatalítica. Interpretación general.....	246
5.4.	Sistema ternario nitruro de carbono grafítico modificado/óxido de cerio-dióxido de titanio	248
5.4.1.	Análisis estructural y electrónico.....	248
5.4.2.	Actividad fotocatalítica. Interpretación general.....	251
5.5.	Análisis espectro-cinético	253
5.6.	Caracterización post-reacción.....	257
	Referencias Bibliográficas	259
CONCLUSIONES		265
CONCLUSIONS.....		271
APÉNDICE 1. PARÁMETROS GEOMÉTRICOS DE LOS REACTORES Y MODELOS DE RADIACIÓN		I

APÉNDICE 2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	IX
APÉNDICE 3. DETERMINACIÓN DE ERRORES	XXIII
LISTA DE PUBLICACIONES	XXIX

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Procesos fotocatalíticos iniciales tras absorción de luz en una partícula de semiconductor.	6
Figura 1.2 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.	11
Figura 1.3 Estructura cristalina de la fase anatasa (A) y rutilo (B).....	12
Figura 1.4 Morfología de nanocristales de anatasa.....	13
Figura 1.5 Representación esquemática de los posibles defectos que pueden existir en la estructura del TiO ₂ . Ti ⁴⁺ : ion de titanio en la red, O ²⁻ : ion de oxígeno en la red. M ⁿ⁺ : cationes en la red o intersticial, A ⁿ⁻ : aniones en la red o intersticial, V _O : vacantes de oxígeno, V _{Ti} : vacantes de titanio.	14
Figura 1.6 Representación esquemática de sistemas binarios compuestos. (A) MO _x -MS _x -TiO ₂ . (B) M-TiO ₂ . C.B. y V.B son la banda de conducción y la banda de valencia. E _f es la energía de Fermi. M hace referencia al metal correspondiente.	17
Figura 1.7 Estructura atómica de una lámina perfecta de g-C ₃ N ₄	19
Figura 1.8 Fenómenos de intercambio de radiación.	22
Figura 2.1 Representación esquemática de las estructuras más comunes que pueden encontrarse en microemulsiones. (A) Microemulsión aceite en agua (directa). (B) Microemulsión bicontinua. (C) Microemulsión agua en aceite (inversa).....	49
Figura 2.2 Esquema de la preparación de nanopartículas utilizando microemulsiones inversas.	50
Figura 2.3 Esquema de la preparación de materiales utilizando el método de impregnación por humedad incipiente.....	52
Figura 2.4 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material. Descripción geométrica de la ley de Bragg.	58
Figura 2.5 (A) Transiciones posibles. (B) Representación esquemática de un espectro Raman.	60
Figura 2.6 Formación de la imagen en modo STEM en función de los distintos detectores disponibles.	63

Figura 2.7 Esquema del sistema de reacción. (1) Bala de N ₂ , (2) bala de O ₂ , (3) controladores de flujo, (4) saturador, (5) sistema de refrigeración (recirculación representada en líneas discontinuas), (6) controladores de temperatura, (7) inyección de agua, (8) mezclador, (9) fotorreactor y (10) cromatógrafo de gases.	74
Figura 2.8 (A) Esquema del reactor anular multi-lámpara. (B) Vista lateral. (1) Entrada de mezcla gases, (2) salida de gases, (3) lámparas, (4) película de catalizador	76
Figura 2.9 Emisión espectral relativa de las lámparas UV y tipo solar.	77
Figura 2.10 Esquemas de los reactores secundarios (vistas laterales). (A) Fotorreactor plano. (B) Fotorreactor anular. (1) lámparas y (2) catalizador depositado sobre la placa plana de vidrio para el reactor plano y sobre la superficie anular en el caso del reactor anular.....	81
Figura 2.11 Esquema de emisión de la lámpara.	84
Figura 2.12 Sistema de coordenadas.....	85
Figura 2.13 Representación de los límites de integración del ángulo azimutal φ para un punto situado en la superficie del catalizador.	86
Figura 2.14 Representación de los límites de integración del ángulo polar θ para un punto situado en la superficie del catalizador.	88
Figura 2.15 Algoritmo de cálculo para la determinación del flujo neto de radiación.	90
Figura 2.16 Diseño de experimentos. (A) Diseño factorial completo de tres factores con tres niveles (3^3). (B) Diseño <i>Box-Behnken</i> . RH: humedad relativa, IL: nivel de irradiación y C: concentración inicial de tolueno.....	95
Figura 2.17 Emisión espectral relativa de la lámpara UV y transmitancia de los filtros utilizados en los estudios cinéticos.	96
Figura 2.18 Algoritmo de cálculo para la determinación de los parámetros cinéticos.....	99
Figura 2.19 (A) Esquema del sistema de reacción acoplado al EPR. (1) Celda EPR, (2) lámparas. (B) Celda EPR.	100
Figura 2.20 Posibles resultados del método espectro-cinético gráfico(detalles en el texto).	104

Figura 3.1 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xCeTi y la referencia Ti.	114
Figura 3.2 Isotermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras xCeTi y la referencia Ti.	115
Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de las muestras xCeTi y las referencias Ce y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.....	116
Figura 3.4 (A) Difractogramas de rayos X de las muestras xCeTi y la referencia Ti. (B) Detalle del pico más intenso del componente CeO _x de las muestras 0,05CeTi y 0,1CeTi. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.....	117
Figura 3.5 (A) Espectros Raman de las muestras xCeTi y referencias Ce y Ti. (B) Detalle de la zona del pico más intenso de CeO _x . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	118
Figura 3.6 Imágenes de microscopia de transmisión para las muestras 0,05CeTi (A,B), 0,1CeTi (C) y 0,25CeTi (D-F).	119
Figura 3.7 Análisis EDX de la relación atómica Ce/Ti en varias posiciones para las muestras 0,05CeTi, 0,1CeTi y 0,25CeTi.	119
Figura 3.8 Espectros XPS Ce3d de la serie xCeTi. Se han señalado las zonas donde las contribuciones Ce ³⁺ y Ce ⁴⁺ son dominantes con color azul y rojo, respectivamente. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.....	120
Figura 3.9 Ejemplo del procedimiento de ajuste de la región XPS Ce3d para la muestra 0,25CeTi.....	121
Figura 3.10 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	123
Figura 3.11(A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	124
Figura 3.12 Velocidad de reacción de las muestras xCeTi y las referencias P25 y Ti irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).	125
Figura 3.13 Selectividad de las muestras xCeTi y las referencias P25 y Ti irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).	125

Figura 3.14 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti.....	127
Figura 3.15 Isotermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras xg/Ti y la referencia g y Ti.	128
Figura 3.16 Difractogramas de rayos X de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.....	129
Figura 3.17 Espectros infrarrojo de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	130
Figura 3.18 Imágenes de microscopia para las muestras g (A,B), 1g/Ti (C) y 4g/Ti (D).	131
Figura 3.19 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones XPS C1s (A) y N1s (B) para la muestra 1g/Ti.	132
Figura 3.20 Resultados del ajuste de la región XPS C1s para las muestras 1g/0,025CeTi, 4g/0,025CeTi y la referencia g.....	133
Figura 3.21 Resultados del ajuste de la región XPS N1s para las muestras 1g/0,025CeTi, 4g/0,025CeTi y la referencia g.....	133
Figura 3.22 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xg/Ti y la referencia Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	134
Figura 3.23 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xg/Ti y la referencia Ti bajo excitación de 420 nm. (B). Detalle de la zona de baja intensidad.	135
Figura 3.24 Velocidad de reacción de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).	135
Figura 3.25 Selectividad de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).....	136
Figura 3.26 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xg/0,025CeTi y referencias g, 0,025CeTi y Ti.	137
Figura 3.27 Isotermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras xg/0,025CeTi y referencias g, 0,025CeTi y Ti.....	138

Figura 3.28 Difractogramas de rayos X de las muestras $xg/0,025CeTi$ y referencias g , $0,025CeTi$ y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	139
Figura 3.29 Espectros infrarrojo de las muestras $xg/0,025CeTi$ y referencias g , $0,025CeTi$ y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	140
Figura 3.30 Imágenes de microscopia de transmisión para las muestras $1g/0,025CeTi$ (A,B) y $4g/0,025CeTi$ (C,D).	141
Figura 3.31 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones $C1s$ (A) y $N1s$ (B) para la muestra $1g/0,025CeTi$	142
Figura 3.32 Resultados del ajuste de la región XPS $C1s$ para las muestras $1g/0,025CeTi$ y $4g/0,025CeTi$ y las referencias $1g/Ti$, $4g/Ti$ y g	143
Figura 3.33 Resultados del ajuste de la región XPS $N1s$ para las muestras $1g/0,025CeTi$ y $4g/0,025CeTi$ y las referencias $1g/Ti$, $4g/Ti$ y g	143
Figura 3.34 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias g , $0,025CeTi$ y Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	144
Figura 3.35 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias g , $0,025CeTi$ y Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	145
Figura 3.36 Velocidad de reacción de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g , irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).	146
Figura 3.37 Selectividad de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g , irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).	146
Figura 3.38 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$ y las referencias g , $g-Mn$, $1g/0,025CeTi$, $0,025CeTi$, $1g/Ti$ y Ti	148
Figura 3.39 Isotermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$ y las referencias g , $g-Mn$, $1g/0,025CeTi$, $0,025CeTi$, $1g/Ti$ y Ti	148
Figura 3.40 Difractogramas de rayos X de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$, y las referencias $1g/0,025CeTi$, $0,025CeTi$, $1g/Ti$ y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	150

Figura 3.41 Espectros infrarrojo de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	151
Figura 3.42 Imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución para las muestras g-Mn (A), 1g-Mn/Ti (B) y 1g-Mn/0,025CeTi (C,D).....	152
Figura 3.43 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones XPS C1s (A), N1s (B) y Mn2p (C) para la referencia g-Mn.	153
Figura 3.44 Resultados del ajuste de la región XPS C1s para las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/Ti y 1g/0,025CeTi.	153
Figura 3.45 Resultados del ajuste de la región XPS N1s para las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/Ti y 1g/0,025CeTi.	154
Figura 3.46 Espectros EPR de las referencias g y g-Mn.....	154
Figura 3.47 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	156
Figura 3.48 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.	156
Figura 3.49 Velocidad de reacción de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias correspondientes irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).....	157
Figura 3.50 Selectividad de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias correspondientes irradiadas luz UV (A) y tipo solar (B).	157
Figura 3.51 Difractogramas de rayos X de las muestras xCeTi. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). (B) Detalle del pico más intenso del componente CeO _x para las muestras 0,05CeTi y 0,1CeTi. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	158
Figura 3.52 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.	159

- Figura 3.53 Espectros infrarrojo de las muestras 4g/0,025CeTi, 1g-Mn/0,025CeTi y la referencia g. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización. 160
- Figura 3.54 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas) correspondientes a las series xg/Ti (A), xg/0,025CeTi (B) y 1g-Mn/0,025CeTi (C). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización. 160
- Figura 4.1 (A) Representación esquemática del reactor anular multi-lámpara y la componente de los vectores q_i . (B). Representación de las zonas A y B y convenio de signos \uparrow/\downarrow y $-/+$ para las coordenadas y/x. Código de colores: vidrio (azul), catalizador (naranja), pares de lámpara L_A (rojo), pares de lámpara L_B (gris). En la Figura A, las flechas indican la fracción de luz transmitida (línea continua) y reflejada (línea discontinua) en cada interfase. 169
- Figura 4.2 Representación esquemática de la contribución de la reflectancia en diferentes puntos para las dos zonas simuladas. Líneas continuas: radiación incidente, líneas discontinuas radiación reflejada. Código de colores: vidrio (azul) y catalizador (naranja). 174
- Figura 4.3 Representación esquemática de las geometrías de los reactores y ecuaciones para la determinación del flujo neto de radiación sobre la película de catalizador. De arriba hacia abajo: reactor anular multi-lámpara, reactor plano y reactor anular. En las figuras: vidrio (subíndice g) presentado en azul y muestra de catalizador (subíndice s) presentado en naranja. Las flechas indican la fracción de luz transmitida (línea continua) y reflejada (línea discontinua) en cada interfase. 176
- Figura 4.4 Imágenes HAADF-STEM de algunos aglomerados de las muestras 0,025CeTi, 0,25CeTi y la referencia Ti. 178
- Figura 4.5 Distribución y valor promedio (línea negra) de las dimensiones a y b de los aglomerados analizados. Ti (A) dimensión a, (B) dimensión b; 0,01CeTi (C) dimensión a, (D) dimensión b; 0,025CeTi (E) dimensión a, (F) dimensión b; 0,05CeTi (G) dimensión a, (H) dimensión b; 0,1CeTi (I) dimensión a, (J) dimensión b y 0,25CeTi (K) dimensión a, (L) dimensión b. 180
- Figura 4.6 Imagen HAADF-STEM (A) y reconstrucción tomográfica (B,C) de un aglomerado de la muestra 0,025CeTi. 181

Figura 4.7 Imagen HAADF-STEM (A) y reconstrucción tomográfica (B,C) de un aglomerado de la muestra 0,25CeTi.	181
Figura 4.8 Coeficiente de absorción para la muestras de la serie xCeTi y la referencia Ti y emisión espectral relativa de las lámpara UV y tipo solar.	183
Figura 4.9 Representación esquemática de la determinación del volumen iluminado para un aglomerado de la muestra 0,025CeTi bajo irradiación UV. (A) y (B) Representación en dos dimensiones del aglomerado y el elipsoide simulado. (B) y (C) Simulación de la superficie iluminada (rojo) y oscura (azul).	184
Figura 4.10 Transmitancia y reflectancia de las muestras xCeTi, la referencia Ti y el vidrio del reactor, y emisión espectral relativa de las lámparas UV y tipo solar. (B) Detalle de la zona de reflectancia.	185
Figura 4.11 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) para la referencia Ti bajo irradiación UV. Reactor anular multi-lámpara (A) Modelo T, (B) Modelo T-R, reactor plano (C) Modelo T, (D) Modelo T-R y reactor anular modelo T, y modelo T-R (E).	186
Figura 4.12 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).	187
Figura 4.13 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).	188
Figura 4.14 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).	189
Figura 4.15 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).	190
Figura 4.16 Velocidad de reacción (normalizadas por área iluminada) para las series de catalizadores estudiados y sus correspondientes referencias. Serie xCeTi; (A) UV, (B) tipo solar. Serie xg/Ti; (C) UV, (D) tipo solar. Serie xg/0,025CeTi; (E) UV, (F) tipo solar. Serie 1g-Mn/0,025CeTi; (G) UV, (H) tipo solar.	196

Figura 4.17 Transmitancia y reflectancia de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g . (B) Detalle de la zona de la reflectancia. 197

Figura 4.18 Transmitancia y reflectancia de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g . (B) Detalle de la zona de la reflectancia..... 197

Figura 4.19 Transmitancia y reflectancia de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$ y las referencias correspondientes. (B) Detalle de la zona de la reflectancia. 198

Figura 4.20 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g . (A) Ti , (B) $0,25g/Ti$, (C) $0,5g/Ti$, (D) $1g/Ti$, (E) $2g/Ti$, (F) $4g/Ti$ y (G) g 199

Figura 4.21 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g . (A) Ti , (B) $0,25g/Ti$, (C) $0,5g/Ti$, (D) $1g/Ti$, (E) $2g/Ti$, (F) $4g/Ti$ y (G) g 200

Figura 4.22 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g . (A) Ti , (B) $0,025CeTi$, (C) $0,5g/0,025CeTi$, (D) $1/0,025CeTi$, (E) $2g/0,025CeTi$, (F) $4g/0,025CeTi$ y (H) g 201

Figura 4.23 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g . (A) Ti , (B) $0,025CeTi$, (C) $0,5g/0,025CeTi$, (D) $1/0,025CeTi$, (E) $2g/0,025CeTi$, (F) $4g/0,025CeTi$ y (H) g 202

Figura 4.24 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$ y las referencias correspondientes. (A) Ti , (B) $1g/Ti$, (C) $1g-Mn/Ti$, (D) $0,025CeTi$, $1g/0,025CeTi$, (F) $1g-Mn/0,025CeTi$, (G) g e (H) $g-Mn$ 203

Figura 4.25 Velocidad local de absorción de fotones ($Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $1g-Mn/Ti$ y $1g-Mn/0,025CeTi$ y las referencias correspondientes. (A) Ti , (B) $1g/Ti$, (C) $1g-Mn/Ti$, (D) $0,025CeTi$, (E) $1g/0,025CeTi$, (F) $1g-Mn/0,025CeTi$, (G) g e (H) $g-Mn$ 204

Figura 4.26 Eficiencia cuántica para las series de catalizadores estudiados y sus correspondientes referencias. Serie $xCeTi$; (A) UV, (B) tipo solar. Serie xg/Ti ; (C) UV,

(D) tipo solar. Serie xg/0,025CeTi; (E) UV, (F) tipo solar. Serie 1g-Mn/0,025CeTi; (G) UV, (H) tipo solar.	206
Figura 4.27 Resultados del ajuste cinético. (B,C,D) Modelo (superficie) y resultados experimentales (puntos) para la muestra 1g-Mn/0,025CeTi. IL: nivel de irradiación, RH: humedad relativa, $C_{C_6H_5CH_3,0}$, $C_{C_6H_5CH_3,f}$: concentración de tolueno inicial y final, respectivamente, mod y exp: denotan valores simulados y experimentales, respectivamente.....	210
Figura 4.28 Transmitancia de las suspensiones catalíticas de las muestras Ti, 1g-Mn/Ti, 0,025CeTi, 1g-Mn/0,025CeTi y el vidrio de la celda EPR.....	213
Figura 4.29 Espectros EPR del aducto DMPO-OH [*] obtenido en presencia de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi para diferentes tiempos de irradiación con luz UV.....	214
Figura 4.30 Evolución en el tiempo del aducto DMPO-OH [*] bajo radiación UV en presencia de los catalizadores Ti, 1g-Mn/Ti, 0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi.....	215
Figura 5.1 Valores de eficiencia cuántica de las muestras seleccionadas para las condiciones estudiadas. (A) Variación del área catalítica utilizada para la determinación de la velocidad de reacción. (B) Variación del modelo de radiación que describe la interacción luz-catalizador. (C) Incluyendo o no la selectividad al contar las cargas que se requieren para transformar una molécula de tolueno en los respectivos productos.	231
Figura 5.2 Correlación entre la velocidad de reacción y la fracción de Ce ³⁺ detectada por XPS. (A) UV y (B) tipo solar.....	234
Figura 5.3 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xCeTi reales y las correspondientes mezclas físicas (MF) bajo excitación de 420 nm.....	236
Figura 5.4 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos CeO _x -TiO ₂ . En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.....	237
Figura 5.5 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ . En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.....	242
Figura 5.6 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂ . En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.	248

Figura 5.7 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$. En la Figura la B, los asteriscos representan los sitios activos en superficie.....253

Figura 5.8 Correlación de los parámetros α_k y α_{EPR} en función de la velocidad de reacción para las muestras seleccionadas. Los símbolos en el recuadro muestran el valor para el sistema ternario teórico 1g-Mn/0,025CeTi.255

Figura A1.1 Esquema del fotorreactor anular multi-lámpara. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación. II

Figura A1.2 Sistema de coordenadas para definir los límites de integración en el modelo de radiación para el reactor plano. Representación de los ángulos límites para un punto sobre el catalizador. (A) φ_{\min} y φ_{\max} y (B) θ_{\min} y θ_{\max}IV

Figura A1.3 Esquema del fotorreactor plano. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación. V

Figura A1.4 Sistema de coordenadas para definir los límites de integración en el modelo de radiación para el reactor anular. Representación de los ángulos límites para un punto sobre el catalizador. (A) φ_{\min} y φ_{\max} y (B) θ_{\min} y θ_{\max} VII

Figura A1.5 Esquema del fotorreactor anular. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación. VIII

Figura A2.1 Ajuste de la región XPS Ce3d (Puntos: espectro experimental, línea negra: modelo, línea roja: línea base “Shirley”, línea discontinua azul: especies asociadas a Ce^{3+} ; línea azul continua: especies asociadas a Ce^{4+}). Muestra 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E). XII

Figura A2.2 Ajuste de las regiones XPS C1s, N1s y Mn2p (para la referencia g-Mn) de las muestras sintetizadas que presentan el componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ o $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ (Puntos: espectro experimental, línea negra: modelo, línea roja: línea base “Shirley”, línea azul: especies simuladas). Muestras 1g/Ti, C1s (A), N1s (B); 4g/Ti, C1s (C), N1s (D); 1g/0,025CeTi, C1s (E), N1s (F); 4g/0,025CeTi, C1s (G), N1s (H); 1g-Mn/Ti, C1s (I), N1s (J); 1g-Mn/0,025CeTi, C1s (K), N1s (L); g, C1s (M), N1s (N) y g-Mn C1s (Ñ), N1s (O) Mn2p (P). XV

Figura A2.3 Zona del espectro correspondiente a la región XPS Ti2p de las muestras sintetizadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y

0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J) y 1g-Mn/0,025CeTi (K)..... XVII

Figura A2.4 Zona del espectro correspondiente a la región O1s de las muestras sintetizadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J) y 1g-Mn/0,025CeTi (K).....XIX

Figura A2.5 Espectros completos para las muestras estudiadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J); 1g-Mn/0,025CeTi (K); g (L) y g-Mn (M). XXII

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores.....	47
Tabla 2.2 Propiedades del TiO ₂ P25 suministradas por el fabricante.....	48
Tabla 2.3 Técnicas de caracterización químico-físicas utilizadas para el estudio de los catalizadores sintetizados.....	54
Tabla 2.4 Condiciones de operación.....	78
Tabla 2.5 Experimentos realizados para el estudio cinético (Diseño <i>Box-Behnken</i>).....	95
Tabla 3.1 Serie de catalizadores xCeTi.....	113
Tabla 3.2 Relación atómica Ce/Ti, energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras xCeTi y la referencia Ti.	115
Tabla 3.3 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red de las muestras xCeTi y las referencias Ti y P25.....	117
Tabla 3.4 Resultados del ajuste de la región XPS Ce3d para la serie xCeTi. ^a	122
Tabla 3.5 Serie de catalizadores xg/Ti.....	126
Tabla 3.6 Energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras xg/Ti y las referencias g y Ti.	128
Tabla 3.7 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras xg/Ti y la referencia Ti.	129
Tabla 3.8 Serie de catalizadores xg/CeTi.	136
Tabla 3.9 Análisis elemental, energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras xg/0,025CeTi y las referencias g, 0,025CeTi y Ti.	138
Tabla 3.10 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras xg/0,025CeTi y las referencias 0,025CeTi y Ti.....	140
Tabla 3.11 Análisis elemental de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.....	147
Tabla 3.12 Energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.	149

Tabla 3.13 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.	150
Tabla 3.14 Energía de banda prohibida (fase anatasa) de las muestras xCeTi y la referencia Ti iniciales y post-reacción.	158
Tabla 3.15 Energía de banda prohibida de las muestras iniciales y post-reacción para las series xg/Ti, xg/0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi.....	161
Tabla 4.1 Etapas y sistema de ecuaciones de la fotogeneración de benzaldehído y dióxido de carbono a partir de tolueno.....	177
Tabla 4.2 Tamaño secundario promedio de partícula para la serie xCeTi y la referencia Ti.	182
Tabla 4.3 Camino libre efectivo de fotones para las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo radiación UV y tipo solar.....	182
Tabla 4.4 Factor β para películas de catalizador formada por 2 o 3 agregados y valor promedio.	184
Tabla 4.5 Área de reactor, área total y área iluminada para las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo irradiación UV y tipo solar.....	184
Tabla 4.6 Flujo de radiación sobre la superficie del catalizador y velocidad de absorción de fotones promedio.....	186
Tabla 4.7 Valores del factor $(1/n_i s_{ei})$ y factor S (Ecuación 4.36) de los dos productos de la reacción (benzaldehído (Bz) y CO_2) bajo irradiación UV y tipo solar.....	191
Tabla 4.8 Eficiencia cuántica o cuántica aparente de los catalizadores Ti, 0,01CeTi y 0,025CeTi.....	193
Tabla 4.9 Eficiencia cuántica o cuántica aparente de los catalizadores 0,05CeTi, 0,1CeTi y 0,25CeTi.....	194
Tabla 4.10 Mecanismo de reacción simplificado de la fotodegradación de tolueno.	207
Tabla 4.11 Constantes cinéticas.....	211
Tabla 4.12 Criterios de Mears (C_M) y Weisz-Prater (C_{WP}) para la muestra 1g-Mn/0,025CeTi.....	211

Tabla 4.13 Parámetro cinético.	212
Tabla 4.14 Velocidad promedio de absorción de fotones bajo irradiación UV en el sistema de reacción EPR.	214
Tabla 4.15 Velocidad de generación de OH [•] determinada por EPR.	215
Tabla 4.16 Parámetro EPR.	216
Tabla 5.1 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de las muestras 0,025CeTi y 0,05CeTi respecto a la referencia Ti.	226
Tabla 5.2 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de las muestras 0,5g/Ti y 1g/Ti respecto a la referencia Ti.	240
Tabla 5.3 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de la muestra 0,5g/0,025CeTi y 1g/0,025CeTi respecto a la referencia Ti.	246
Tabla 5.4 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi respecto a la referencia Ti.	251
Tabla A1.1 Principales parámetros geométricos y relacionados con la Fuente de radiación de los reactores analizados.	I
Tabla A1.2 Sistema de ecuaciones para el reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T.	II
Tabla A1.3 Sistema de ecuaciones en la zona A del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada y.	III
Tabla A1.4 Sistema de ecuaciones en la zona B del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada y.	III
Tabla A1.5 Sistema de ecuaciones del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada x.	III
Tabla A1.6 Sistema de ecuaciones para el reactor plano y el modelo de radiación T.	VI
Tabla A1.7 Sistema de ecuaciones para el reactor plano y el modelo de radiación T-R.	VI
Tabla A1.8 Sistema de ecuaciones para el reactor anular y el modelo de radiación T.	VIII
Tabla A1.9 Sistema de ecuaciones para el reactor anular y el modelo de radiación T-R.	VIII

Tabla A2.1 Resultados del ajuste de las especies Mn, Ce, Ti y O (eV). X

Tabla A2.2 Energía de ligadura de la región XPS C1s (eV) y porcentaje de las diferentes especies químicas detectadas para las muestras estudiadas.XI

Tabla A2.3 Energías de ligadura de la región N1s (eV) y porcentaje de las diferentes especies químicas detectadas para las muestras estudiadas.XI

Tabla A3.1 Desviación estándar promedio de los parámetros determinados. XXVIII

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles tóxicos (VOCs) se emiten por la combustión de gasolina, madera, carbón o gas natural. También son liberados por disolventes, pinturas y otros productos comúnmente empleados por un gran número de industrias. Los daños medioambientales y a la salud asociados a los VOCs¹ así como las regulaciones cada vez más estrictas de las emisiones industriales² provocan que los métodos de tratamiento o eliminación adquieran cada vez más interés.

En este contexto, los procesos avanzados de oxidación y específicamente la fotocatalisis heterogénea se muestran como técnicas emergentes para el tratamiento de VOCs.³ El potencial de la fotocatalisis heterogénea está definido en gran medida por la utilización de un buen catalizador. Hasta la fecha y de manera general, el TiO₂ es el fotocatalizador más utilizado debido a su estabilidad y relativamente alta actividad en muchas de las reacciones estudiadas. De manera especial, el fotocatalizador conocido comercialmente como TiO₂ P25 Evonik-Degussa es el material más utilizado a escala superior a la de laboratorio.⁴⁻⁷ No obstante, debido principalmente a que absorbe energía en la zona del espectro electromagnético correspondiente a la luz UV, su explotación está considerablemente limitada. Otra limitación importante es la extremadamente baja eficiencia energética de los procesos fotocatalíticos, por lo que el consumo de energía necesario para generar los procesos de degradación fotocatalítica es en la mayoría de los casos insostenible. De esta forma, el potencial de la fotocatalisis como método de descontaminación pasa por la utilización de la luz solar como fuente de energía renovable para la iniciación de los procesos fotocatalíticos.

Un objetivo básico consiste en incrementar la actividad catalítica y la absorción de energía en la región del espectro correspondiente a la luz visible. Para lograr esto han sido utilizadas multitud de estrategias entre las que se encuentran por ejemplo, las modificaciones estructurales relacionadas con el tamaño o forma de partícula,⁸⁻¹⁸ dopado tanto catiónico como aniónico^{15,18-27} y modificaciones superficiales^{18,28-33} al TiO₂.

A pesar de ser una línea de investigación con amplia trayectoria, la creciente actividad científica en la búsqueda de un catalizador altamente activo bajo luz solar continúa siendo una de las áreas más estudiadas del tema, lo cual se debe a que este es el principal

impedimento para que la fotocatalisis se convierta en una técnica de uso común, eficiente y rentable para la degradación de contaminantes.

Otro de los puntos importantes para el estudio de la fotocatalisis heterogénea consiste en poder medir correctamente la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. La complejidad de estos ha provocado disparidad de opiniones en la forma correcta de medir el potencial de un sistema de reacción o de los catalizadores utilizados. Sin embargo, de manera general y apoyado por la mayoría de los grupos especializados, se acepta el uso de la eficiencia cuántica o rendimiento cuántico como descriptor por excelencia.³⁴⁻⁴²

En ausencia de limitaciones provocadas por la transferencia de masa, la eficiencia fotocatalítica intrínseca de una reacción puede ser determinada por la relación entre la velocidad de la fotorreacción y la velocidad de absorción de fotones. Además, si se obtiene más de un producto durante la reacción, debe tenerse en cuenta un tercer factor relacionado con la selectividad hacia cada uno de los productos que mida las cargas consumidas durante la reacción para su obtención. En este sentido, la determinación de cada uno de los parámetros puede estar sujeta a determinadas simplificaciones que afectan en mayor o menor medida el resultado del cálculo final.

La velocidad de reacción suele presentarse normalizada por unidad de superficie catalítica. Sin embargo, en reacciones fotocatalíticas, el área catalítica real iluminada no es sencilla de determinar por lo que la mayoría de los autores utilizan el área superficial del reactor en la cual se ha depositado el sólido catalítico o el área superficial total del catalizador determinada por métodos como el área BET (*Brunauer-Emmett-Teller*).

Por otro lado, la dificultad para determinar la velocidad local de absorción de fotones ha provocado el uso de formulaciones alternativas basadas en diferentes niveles de simplificación, siendo en muchos casos utilizada la eficiencia cuántica aparente o fotónica; la cual considera todos los fotones emitidos que llegan a la pared del reactor en lugar de los absorbidos por el catalizador.^{34,38,40,43-47}

Finalmente, el parámetro asociado a la selectividad suele no tenerse en cuenta durante los cálculos, lo cual puede ser especialmente significativo cuando se obtienen productos de diferente naturaleza, como un intermedio orgánico producido por las reacciones de oxidación parcial y CO₂ producto de la mineralización completa del contaminante orgánico.

Más allá de la posible aplicación que puede tener una aproximación u otra, existe un problema claro en la definición de las ecuaciones que permiten determinar la eficiencia cuántica, lo que provoca que los valores obtenidos en muchos casos difieran considerablemente de los reales.

La comprensión de los complicados procesos que ocurren durante una reacción fotocatalítica es otro de los objetivos principalmente abordados en la literatura especializada del tema. Entender los fenómenos que ocurren en el sistema contaminante-catalizador-radiación es la base para optimizar las propiedades fotocatalíticas de los materiales y avanzar en la búsqueda de nuevos sistemas con mejores propiedades estructurales, ópticas y electrónicas.

Un estudio cinético completo permite obtener información química relevante. Combinando estos resultados con información obtenida por métodos espectroscópicos es posible realizar el análisis a un nivel más elevado a los tradicionalmente utilizados. En los últimos años los modelos matemáticos han alcanzado un alto nivel de complejidad y exactitud,^{5,40,41,48-59} pero la combinación de estos estudios con resultados espectroscópicos continúa siendo una línea de investigación abierta.

No obstante, varias contribuciones utilizan la combinación de estudios cinéticos y espectroscópicos, poniendo de manifiesto el potencial de analizar estos resultados de manera global.^{27,60-62} Esta combinación puede aportar información nueva o confirmar un resultado obtenido y puede resultar de especial interés en el estudio de sistemas complejos como pueden ser catalizadores multifásicos. Sin embargo, un vistazo a las contribuciones especializadas del tema indica que la utilización combinada de estos métodos continúa siendo pobre, lo que limita el análisis de los sistemas.

De acuerdo a este análisis, el problema científico que motiva el estudio realizado en esta tesis es:

La fotocatalisis heterogénea es una técnica de descontaminación con potencial para la utilización de luz solar como fuente de energía alternativa, pero no se cuenta con un catalizador lo suficientemente eficiente para su explotación.

La obtención de nuevos materiales con actividad bajo luz UV y de manera especial bajo luz tipo solar, y su estudio utilizando varias técnicas de caracterización, modelado cinético y espectro-cinético, permitirá avanzar en la búsqueda de un catalizador más

eficiente para la explotación de la fotocatalisis heterogénea como tecnología de descontaminación.

Basado en esta hipótesis se plantea el objetivo general y objetivos específicos siguientes:

Objetivo general:

Estudiar nuevos sistemas fotocatalíticos durante la degradación de tolueno en fase gas utilizando radiación UV y tipo solar.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar nuevos materiales nanoestructurados basados en dióxido de titanio modificado con óxido de cerio o nitruro de carbono grafitico, con actividad fotocatalítica en la degradación de tolueno en fase gas bajo radiación UV y tipo solar.
2. Caracterizar los materiales obtenidos utilizando diferentes técnicas químico-físicas que aporten información química, morfológica, estructural y electrónica para explicar el comportamiento catalítico de los sistemas.
3. Estudiar los principales factores que influyen en la definición y determinación de la eficiencia cuántica; área catalítica, modelo de radiación y selectividad.
4. Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos bajo radiación UV y tipo solar durante la fotodegradación de tolueno en fase gas teniendo en cuenta la velocidad de reacción, selectividad y la eficiencia cuántica calculada en su definición más estricta.
5. Realizar un estudio cinético durante la fotodegradación de tolueno en fase gas que tenga en cuenta los principales factores que influyen sobre la velocidad de reacción: nivel de irradiación, concentración de tolueno y concentración de agua.
6. Desarrollar una metodología de análisis sencilla que combine el potencial de los estudios cinéticos con inclusión explícita de la radiación y los estudios espectroscópicos realizados utilizando espectroscopia paramagnética electrónica.

Para alcanzar estos objetivos a continuación se presenta el estado del arte en cada uno de los campos o subcampos científicos relacionados con la investigación a realizar.

1.1. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Existen varios métodos convencionales para el tratamiento de VOCs. Entre los más utilizados se encuentran la adsorción utilizando zeolitas o carbón activado, que básicamente capturan las moléculas del contaminante sin eliminarlas; la biofiltración, que es un proceso generalmente lento y relativamente inestable, y la oxidación térmica, proceso que requiere altas temperaturas, entre 200-1200 °C, para trabajar eficientemente, siendo considerablemente caro.⁶³ Entre otras limitaciones, la mayoría de estas tecnologías no alcanzan los niveles de pureza del efluente requeridos por la normativa correspondiente o su coste económico o ambiental no es el más adecuado.

Debido a esto resulta de gran interés el estudio de otros métodos modernos de descontaminación, entre los que se encuentran los llamados procesos avanzados de oxidación. Las técnicas avanzadas de oxidación son un tema abierto de investigación y de creciente utilización para la eliminación de contaminantes. En general los procesos avanzados de oxidación han demostrado ser aplicables tanto a mediana como pequeña escala, en muchos casos siendo usados en combinación con otras técnicas convencionales. Dicha combinación es especialmente interesante cuando se requiere obtener el fluido con un elevado nivel de pureza. La base de los procesos avanzados de oxidación son los cambios físico-químicos capaces de producir modificaciones importantes en la estructura química de los contaminantes.⁶⁴ En el estudio realizado por Glaze y colaboradores definieron estos procesos como aquellos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente reactivas.⁶⁵ Entre los procesos avanzados de oxidación más estudiados y aplicados se encuentran entre otros: la ozonización en medio alcalino (O_3/OH),⁶⁶ oxidación electroquímica,⁶⁷ ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2),⁶⁸ los cuales son procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos como la fotólisis de agua,⁶⁹ reacciones Foto-Fenton y relacionadas^{55,67,70} y fotocatalisis heterogénea.^{4,5,18,71-77}

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante en el intervalo UV-visible-infrarrojo, por un sólido fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la Figura 1.1 se muestran los principales procesos

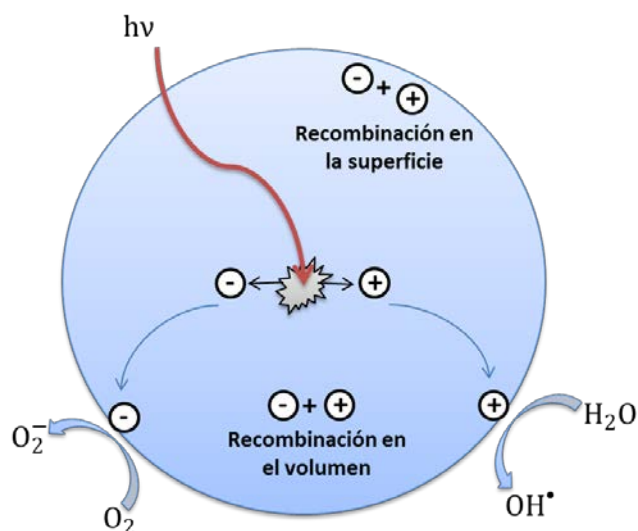


Figura 1.1 Procesos fotocatalíticos iniciales tras absorción de luz en una partícula de semiconductor.

que ocurren cuando una partícula de catalizador es irradiada con energía igual o superior a la energía de banda prohibida. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco que pueden migrar a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas. El semiconductor puede donar electrones a una especie aceptor, reduciéndola, mientras que los huecos generados pueden combinarse con electrones de una especie dadora, de modo que esta quede en su forma oxidada.^{4,5,18,71-77} Para que esto ocurra, al igual que en cualquier otra reacción de oxidación-reducción, las posiciones relativas de los potenciales de reducción de las especies oxidantes y reductoras deben ser las adecuadas. En el caso de los electrones y huecos fotogenerados, sus potenciales de reducción están determinados por la energía de las bandas de valencia y de conducción.

La fotocatalísis heterogénea es una técnica que abarca un gran número de aplicaciones que van desde la purificación de aire, donde además de degradación de VOCs como se ha comentado, se ha utilizado en procesos de desodorización y eliminación de NO_x entre otros.⁷⁸⁻⁸⁰ También ha sido utilizada para la purificación de aguas, lo cual incluye procesos de degradaciones de contaminantes orgánicos y emergentes, desinfección de aguas y remoción de metales, descontaminación de suelos y obtención de materiales autolimpiables, antibacteriales, antimicrobiales, fungicidas, entre otros.^{5,8,18,41,44,50,52,64,72,76,77,81-84} Otra de las líneas más investigadas están relacionadas a la producción de H_2 por reacciones de desdoblamiento de agua o reformado.^{30,47,61,85-88}

Algunos autores indican el potencial de la fotocatalísis heterogénea como método de síntesis.^{72,89,90} Esta aplicación, aunque menos habitual permite la obtención de determinados materiales de interés industrial a partir de reacciones que no necesitan

reactivos en muchos casos altamente nocivos o caros. Generalmente la estrategia de síntesis está basada en oxidaciones parciales de moléculas orgánicas fotocatalizadas por TiO_2 u otros fotocatalizadores, aunque también pueden llevarse a cabo reacciones de reducción.

El uso de los procesos fotocatalíticos puede presentar varias ventajas frente a otros métodos convencionales de descontaminación de efluentes. A continuación se presentan algunas de estas:⁷²⁻⁷⁴

1. En algunos procesos convencionales como los de adsorción y absorción, el contaminante no se destruye. Los contaminantes tratados utilizando fotocatalisis heterogénea permiten la eliminación de estos a partir de una degradación química.
2. Como consecuencia de este proceso de degradación no se generan residuos como en el caso de los procesos de oxidación térmica o biofiltración, en los cuales es necesario un post-tratamiento con los costes medioambientales y económicos que esto supone.
3. En muchos casos, se consigue la mineralización completa del contaminante. Esto está asociado a que, en presencia de agua, el proceso está dominado por la fotodegradación iniciada por los radicales hidroxilo que son altamente reactivos a diferencia de otros procesos en los cuales, al utilizarse especies menos oxidantes, puede obtenerse varios subproductos en muchos casos indeseables.
4. Los procesos fotocatalíticos son muy útiles para eliminar contaminantes no biodegradables o biocidas, para los cuales algunos tratamientos convencionales como los biológicos resultan inadecuados.
5. Las ventajas comparativas de los métodos fotocatalíticos aumentan cuando éstos se emplean para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes peligrosos, debido a que se aprovecha su característica de presentar escasa o nula selectividad.
6. En determinadas condiciones, los métodos de descontaminación basados en reacciones fotocatalíticas pueden consumir menos energía que otros métodos convencionales como la incineración. Esto está asociado principalmente a la capacidad de operar a temperatura y presión atmosférica. Si los procesos se realizan utilizando luz solar, los consumos energéticos pueden ser mínimos convirtiendo el proceso en una tecnología verde para el tratamiento de residuales.

7. Suelen ser procesos que permiten una relativamente fácil adaptación a diferentes condiciones de operación lo cual permite adicionalmente combinarlos con otras técnicas de depuración.

Entre las principales desventajas se encuentran:

1. Presenta baja eficiencia, lo cual está asociado a la ausencia de un material que pueda ser utilizado de manera eficiente bajo luz solar.
2. En dependencia de la potencial aplicación, pueden generarse productos intermedios indeseables. Esto es bastante común en los procesos de fotodegradación de moléculas orgánicas.
3. Como en todo proceso catalítico, existe la posibilidad de desactivación del catalizador.
4. Los procesos de degradación fotocatalítica son eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o intermedia. Si bien este límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente cuando las concentraciones superan los 1000 ppm.
5. Este tipo de procesos no resultan aptos para tratar grandes caudales. Los reactores fotocatalíticos generalmente requieren mayores costes de instalación y operación que los asociados a varias alternativas convencionales.

1.2. ELIMINACIÓN DE TOLUENO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Entre los VOCs más estudiados utilizando fotocatalisis heterogénea se encuentra el tolueno.^{10,19,20,24-26,91-135} Esta molécula se encuentra presente en la mayoría de las emisiones y es considerablemente estable, lo que la convierte en un contaminante modelo para medir el potencial del fotocatalizador estudiado. Como consecuencia existen multitud de contribuciones relacionadas con la fotorreacción de tolueno tanto en fase gas como líquida. A modo de ejemplo a continuación se comentan algunos de los estudios realizados. Maira y colaboradores estudiaron la fotooxidación de tolueno en fase gas utilizando nanopartículas de TiO₂ con tamaños primarios de aproximadamente 6-20 nm, obteniendo los mejores resultados para los nanocatalizadores con tamaños de partícula primario de 6 nm.¹⁰ Un interesante estudio realizado por Pengyi y colaboradores muestra como la combinación de los procesos de ozonación y fotocatalisis utilizando como catalizador TiO₂ (O₃/UV/TiO₂) incrementa considerablemente la velocidad de remoción

de tolueno en fase gas, respecto a los procesos de referencia (O_3/TiO_2 y UV/TiO_2) disminuyendo además los procesos de desactivación del catalizador.¹²⁷ También han sido estudiados los procesos de degradación de tolueno en fase gas utilizando luz visible. Algunos estudios indican el incremento de la actividad respecto a los materiales de referencia (TiO_2 o P25) utilizando fotocatalizadores dopados como $N-TiO_2$ ^{25,99} o $C-TiO_2$.²⁴ Otros materiales codopados como $N-W-TiO_2$ ^{19,136}, $N-F-TiO_2$ ²⁶ y $Fe-S-TiO_2$ ¹¹¹ han mostrado buenos resultados durante la fotodegradación de tolueno utilizando luz UV, visible o tipo solar.

Desde el punto de vista mecanístico, Larson y colaboradores observaron que la degradación de tolueno sobre TiO_2 ocurría rápidamente, mientras que los procesos que producían la mineralización completa a partir de los intermedios detectados (benzaldehído o alcohol bencílico) ocurrían más lentamente.¹³⁷ Algunos autores indican que la velocidad de degradación de tolueno disminuye al progresar la reacción en ausencia de agua y atribuyen esta disminución en la actividad a la desactivación del catalizador.¹²⁶ Estos procesos se asocian en general a la presencia de ácido benzoico que envenena los sitios activos de los fotocatalizadores.¹²⁰ También se ha detectado la ausencia de desactivación y su relación con la concentración de agua en la mezcla, lo cual según algunos autores sugiere que la presencia de agua en el sistema retarda la formación de ácido benzoico disminuyendo los procesos de envenenamiento.¹²⁶ Agugliaro y colaboradores muestran la presencia de benzaldehído, benceno, alcohol bencílico, dióxido de carbono, trazas de ácido benzoico y fenol durante la fotodegradación de tolueno en un reactor de flujo continuo.⁹⁸ Sleiman y colaboradores indican la existencia de dos caminos de reacción. Uno de estos asociado a una concentración baja de agua, donde la reacción es iniciada por la transferencia de un electrón desde el tolueno hacia el TiO_2 con la consecuente formación del catión radical aromático y un radical bencílico. El segundo camino, ocurre en presencia de una concentración elevada de agua, donde posiblemente ocurre una adición de los radicales hidroxilo al anillo y la formación de cresoles (o, m, p-cresol).¹¹⁹

1.3. FOTOCATALIZADORES SEMICONDUCTORES

Como se ha comentado anteriormente, el proceso fotocatalítico está basado en la transferencia de carga a través de la interfase entre el fotocatalizador (generalmente un semiconductor) y el fluido. La naturaleza de los portadores de carga en semiconductores,

la descripción de los niveles de energía y las leyes que gobiernan su movimiento han sido establecidas y detalladas en varios libros especializados sobre el estado sólido.¹³⁸ El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste en grupos de estados de energía llenos (banda de valencia) y estados de energía vacíos (banda de conducción). Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía; denominada banda prohibida. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material. Si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana (semejante a la energía térmica, KT) o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor.

La Figura 1.2 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y la de conducción para distintos semiconductores, los cuales pueden ser expresados en eV o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, (ENH). Se muestran también los potenciales redox de los pares ($H^+/1/2H_2$) y O_2/H_2O respecto al potencial del ENH. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

El fotocatalizador, en dependencia de la reacción que se quiere llevar a cabo, deberá ser seleccionado en primera instancia de acuerdo al potencial químico necesario. De esta forma para la oxidación y reducción de H_2O , los materiales presentados en la Figura 1.2, pueden dividirse en tres grupos:

Reductivos: pueden producir la reducción de las moléculas de H_2O y generar H_2 . Los ejemplos incluidos en la Figura 1.2 son: CdTe, CdSe y Si.

Redox: pueden oxidar y reducir las moléculas de H_2O , generando H_2 y O_2 , respectivamente. Como ejemplos se presentan el CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO y Nb₂O₅.

Oxidativos: pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. A modo de ejemplo se han incluido los materiales MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

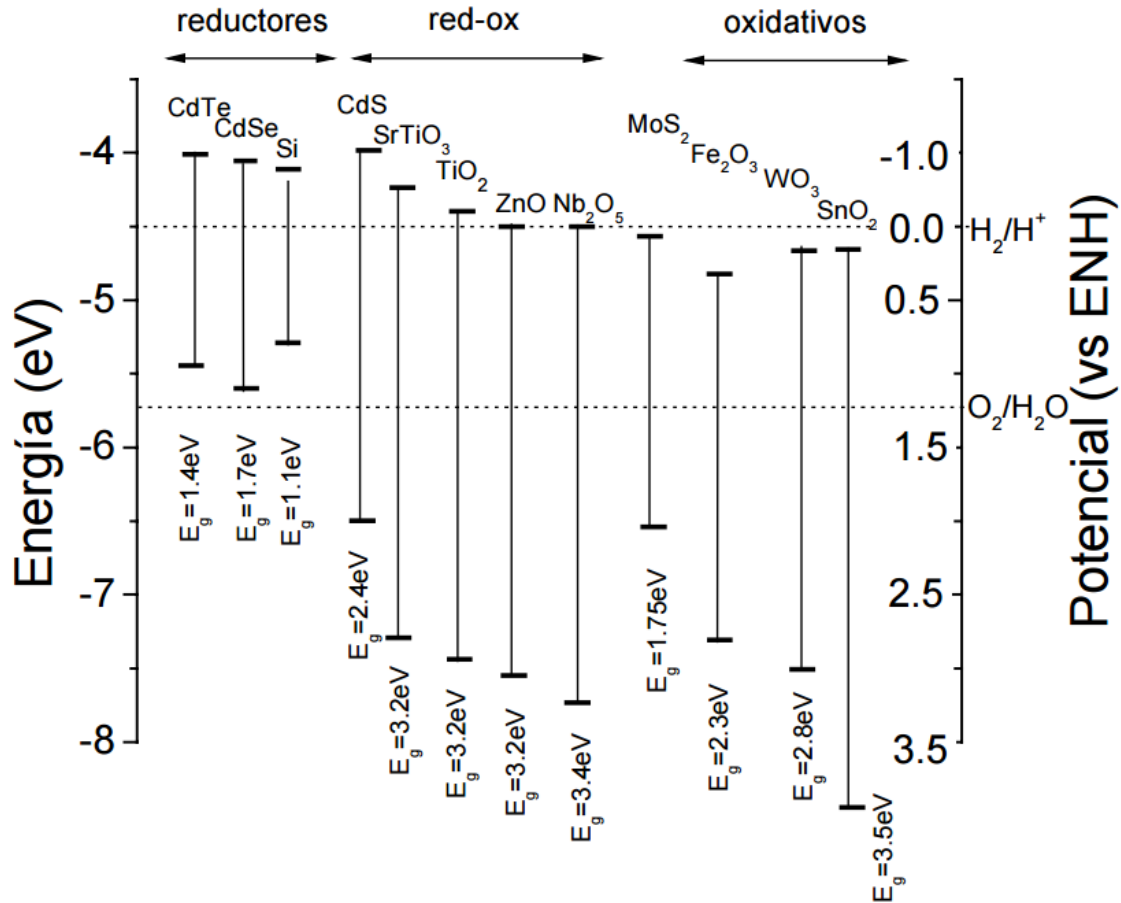


Figura 1.2 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

1.4. DIÓXIDO DE TITANIO

Como es de esperar, el fotocatalizador define en gran medida la eficiencia de la reacción. Sin dudas, el más utilizado ha sido el TiO₂. Uno de los trabajos pioneros fue realizado por Fujishima y Honda en 1972 donde estudiaron la disociación fotocatalítica del agua sobre electrodos de TiO₂.¹³⁹ El TiO₂ es un óxido con marcado carácter iónico, de forma que se puede considerar la presencia de Ti⁴⁺ (configuración electrónica 3s²p⁶3d⁰) y O²⁻ (2s²p⁶). Los orbitales 3d del Ti⁴⁺ contribuyen principalmente a la banda de conducción y los orbitales p del O²⁻ a la banda de valencia del semiconductor. Este material puede presentarse en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Las fases más utilizadas como fotocatalizadores son las fases rutilo y anatasa (Figura 1.3). Ambas estructuras contienen un octaedro de TiO₆ ligeramente distorsionado. Las longitudes de enlace del rutilo y la anatasa son similares pero el octaedro de la anatasa presenta una distorsión más grande en sus ángulos de enlace. Consecuentemente la anatasa presenta una estructura más abierta y una densidad más baja. Es un material que absorbe energía principalmente

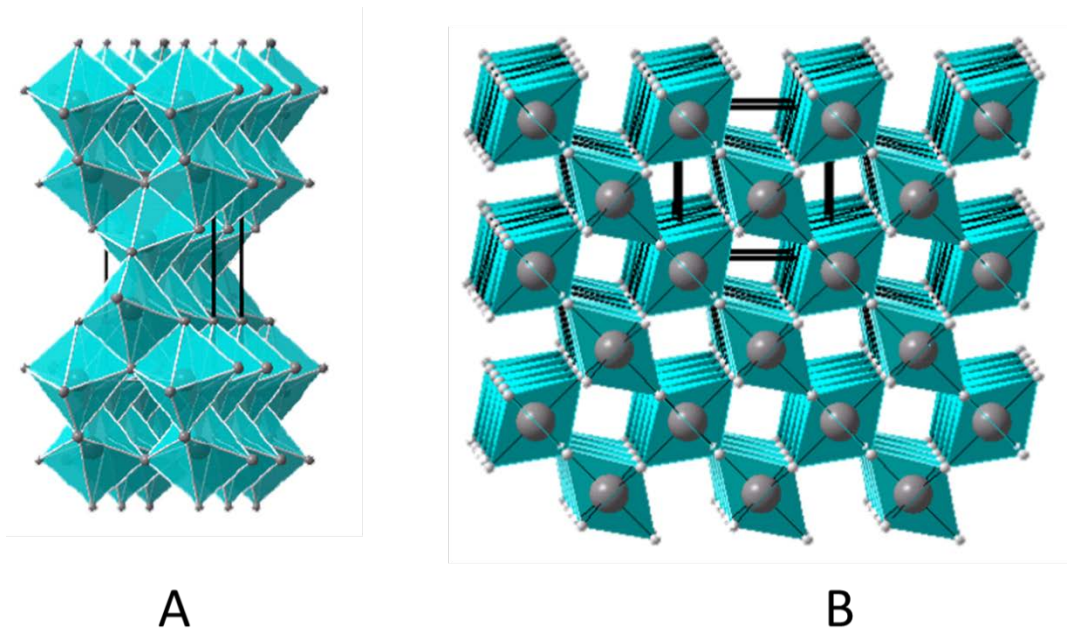


Figura 1.3 Estructura cristalina de la fase anatasa (A) y rutilo (B).

en la región correspondiente a la radiación UV y presenta un valor de energía de banda prohibida entre 3-3,4 eV que depende de varios parámetros físico-químicos como el tamaño y forma de partícula primario, propiedades superficiales, entre otros.¹⁸

1.4.1. Modificaciones del TiO₂

Debido a sus propiedades electrónicas y de movilidad de carga y a los buenos resultados catalíticos que muestra, gran parte de los esfuerzos por incrementar la actividad de los sistemas se basan en la modificación de la fase anatasa del TiO₂.^{15,17,18,33,44,83,90,131,140-142}

En este contexto, el TiO₂ puede modificarse para incrementar la actividad catalítica en alguna reacción específica o más importante aún, mejorar sus propiedades catalíticas para utilizar la luz solar. Para esto, tres estrategias han sido frecuentemente utilizadas: modificaciones estructurales, dopado y sensibilización estructural.

1.4.1.1. Modificaciones estructurales del TiO₂

Los fotocatalizadores modernos presentan generalmente altas áreas superficiales y tamaños de partícula menor a 100 nm, siendo común la obtención de sistemas altamente activos con tamaños de partícula alrededor de 5-20 nm.¹⁸ Además, la relación entre los tamaños de partícula y los defectos inherentes a los óxidos metálicos juega un papel determinante para entender el comportamiento de los sistemas catalíticos bajo excitación de luz.^{4,14,18,82,143} En el intervalo de tamaños comúnmente utilizado, una nanopartícula de

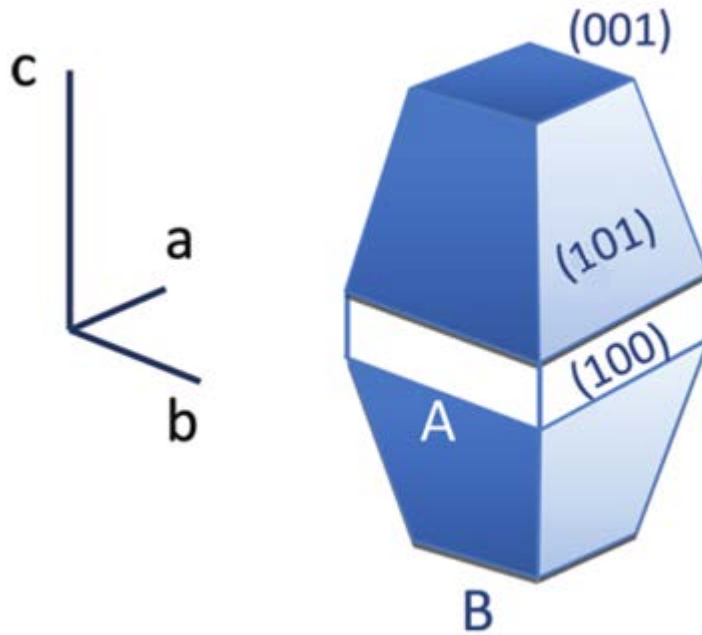


Figura 1.4 Morfología de nanocristales de anatasa.

anatasa se muestra como una bipirámide truncada según se observa en la Figura 1.4,¹⁸ donde la cara más estable es la (101), seguida de la (100) y la (001). Existen dos extremos posibles relacionados con su morfología. Una de ellas dominada por las caras (101) y (100) presentándose una elongación en la coordenada correspondiente a la dimensión c de la celda cristalográfica ($A > B$) y la segunda isotrópica ($A \approx B$), que presenta una contribución adicional de la cara (001). La relación B/A se encuentra típicamente entre 0,3-0,4 encontrándose su límite máximo en 0,57 según indican Barnard y colaboradores.¹² Esto sin embargo no se cumple en sistemas con formas distintas a las nanopartículas.¹⁸

En este contexto, la modificación de la estructura electrónica del TiO_2 por el cambio de tamaño provoca la transformación de las bandas electrónicas en niveles energéticos discretos, lo que se traduce en un aumento de la anchura de banda del semiconductor. Este incremento conduciría a un mayor potencial redox de las especies fotogeneradas, incrementando la eficiencia del proceso de transferencia de carga.⁷¹ Estos fenómenos continúan siendo objeto de discusión y aunque se está lejos de obtener una conclusión definitiva, las contribuciones más completas sugieren que este efecto ocurre principalmente en partículas de TiO_2 con tamaños muy pequeños; por debajo de 2-3 nm.^{13,14,144}

Por otro lado, aunque estrechamente relacionado con el tamaño de partícula, se encuentran las modificaciones electrónicas asociadas a los defectos presentes en la red

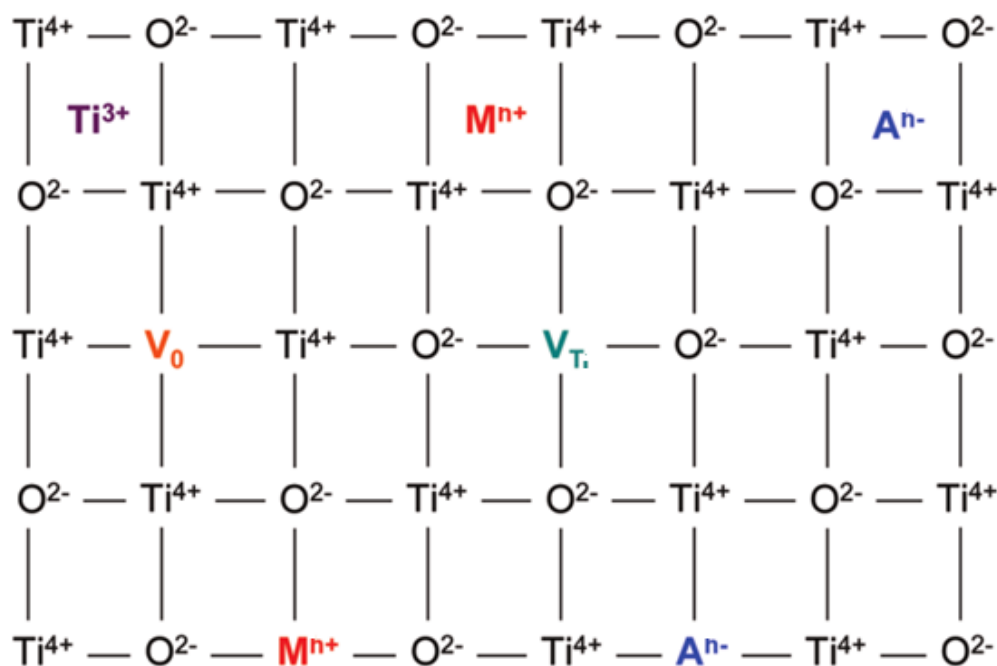


Figura 1.5 Representación esquemática de los posibles defectos que pueden existir en la estructura del TiO_2 . Ti^{4+} : ion de titanio en la red, O^{2-} : ion de oxígeno en la red. M^{n+} : cationes en la red o intersticial, A^{n-} : aniones en la red o intersticial, V_0 : vacantes de oxígeno, V_{Ti} : vacantes de titanio.

cristalina. Estos también han sido ampliamente estudiados debido a su directa relación con los procesos de movilidad de carga y recombinación. En la Figura 1.5 se muestra una representación esquemática de los posibles defectos que pueden presentarse en la estructura de la fase anatasa.¹⁸ Estudios teóricos y experimentales sugieren que los más frecuentes son las vacantes de oxígeno y titanio, los cuales pueden presentarse tanto en la superficie como en la parte interna de la estructura.^{15-18,145-148} Las modificaciones que provoca son complejas de analizar, pero de acuerdo a los resultados recientes y al análisis realizado por Kubacka y colaboradores, dichos cambios pueden entenderse de una manera simple por la participación de nuevos niveles que son energéticamente cercanos o por debajo de la banda de conducción (dador) o por encima de la banda de valencia (aceptor).¹⁸ Estos niveles modifican los fenómenos que ocurren en el catalizador, principalmente los relacionados con las propiedades electrónicas.

1.4.1.2. Dopado del dióxido del TiO_2

Como se ha comentado anteriormente, el dopado ha sido ampliamente investigado para incrementar la actividad catalítica del TiO_2 . Muy interesante a modo de resumen resulta el exhaustivo estudio de dopado de la fase anatasa utilizando 20 cationes bajo irradiación UV realizado por Choi y colaboradores.²² Sus resultados indican que las muestras con

Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} incrementan su actividad respecto a la referencia TiO_2 . Utilizando luz tipo solar, Fuerte y colaboradores estudiaron 9 cationes obteniendo un incremento de la actividad respecto al TiO_2 de referencia y a la referencia comercial P25 en presencia de cationes dopantes de V^{4+} , Mo^{6+} y W^{6+} .^{20,21} Otro ejemplo es TiO_2 dopado con N y W presentado por Kubacka y colaboradores, en el cual se correlaciona los resultados de actividad con las modificaciones en la estructura electrónica y superficial provocadas bajo diferentes tratamientos de calcinación.¹³⁶ En reacciones de degradación de bacterias como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* también han sido estudiados catalizadores dopados.¹⁴⁹ En este estudio, los mejores resultados se obtuvieron en los fotocatalizadores de base TiO_2 con 0,5 % molar de Cu y 1,5 % molar de Ag.

Dichos cambios son complejos, pero un resumen sencillo indica que los dopantes con resultados beneficiosos para la actividad catalítica pueden actuar de tres maneras diferentes.¹⁸ (1) Facilitando la estabilización de la fase anatasa y el control de defectos adversos como la existencia de Ti^{3+} en la estructura, (2) modificando los bordes de banda para optimizar el uso de luz en función de la fuente de iluminación y (3) modificando las propiedades de superficie (acidez/basicidad, propiedades de los radicales hidroxilo, entre otras).

1.4.1.3. Modificaciones superficiales del TiO_2

Varios materiales han sido utilizados para inducir modificaciones estructurales y electrónicas por sensibilización estrictamente superficial o determinada interacción en la superficie de la fase anatasa. Estos incluyen óxidos, fosfatos, calcogenuros, grafeno, nitruros de carbono, entre otros. Entre los sistemas compuestos se encuentran TiO_2 - (diferentes fases), SnO_2 -, WO_3 -, ZnO -, ZrO_2 -, Bi_2O_3 -, Fe_2O_3 -, Fe_3O_4 -, Cu_2O -, Bi_2S_3 -, PbS -, CdS -, y CdSe-TiO_2 .^{18,25,32,86,90,150-156} Esta lista se reduce considerablemente si se consideran los niveles de actividad y estabilidad en reacciones bajo irradiación tipo solar. En este caso, los sistemas más prometedores parecen ser WO_3 -, Fe_2O_3 -, CeO_2 - Cu_2O -, CdS -, CdSe-TiO_2 . Recientemente, algunos nuevos materiales como el FeTiO_3 ,¹⁵⁷ NiTiO_3 ,¹⁵⁸ LaVO_4 ,¹⁵⁹ grafeno,¹⁶⁰ nanotubos de carbono^{44,83,161} o nitruro de carbono grafitico^{28,30,87,162,163} han sido estudiados en contacto con el TiO_2 . En el caso de los sistemas metal-anatasa han sido comúnmente investigados elementos como Cu, Zn, Ag, Pt, Pd, Ru y Au.^{4,18,33,164-167}

En la Figura 1.6 se muestra una representación esquemática de los procesos fotocatalíticos en estos sistemas. Entre los sistemas óxido-óxido, la interfase anatasa/rutilo ha sido la más estudiada teniendo en cuenta que es el caso del catalizador más común, TiO_2 P25. En este material, nanopartículas de la fase rutilo con tamaños de aproximadamente 5 nm están sobre nanopartículas de la fase anatasa con tamaños entre 20-30 nm,¹⁶⁸ aunque no puede descartarse la presencia de estructuras amorfas. Algunos estudios indican que el contenido óptimo de anatasa se encuentra cercano a 20 %. Desafortunadamente los estudios sobre las estructuras y las modificaciones electrónicas en la interfase de los componentes son complejos, lo que provoca que existan pocas contribuciones abordando el tema. El caso del WO_3 muestra el nivel de dificultad para comprender los fenómenos en presencia de sistemas óxido-óxido. La presencia de varios estados de oxidación, vacantes aniónicas y fases amorfas complica la obtención de conclusiones, más aún cuando los tamaños de partícula se encuentran por debajo de 20 nm.¹⁸ Otros óxidos como el Fe_2O_3 pueden existir en tres fases ($\gamma/\alpha/\epsilon$) existiendo en algunos casos combinación de estas.

Un punto crítico en sistemas compuestos parece estar asociado a la modificación de las propiedades superficiales, en particular la acidez, teniendo en cuenta que la mayoría de los contaminantes requieren de unos sitios moderadamente ácidos, siendo proporcional la existencia de estos con la actividad catalítica bajo luz UV.^{169,170} Adicionalmente, los óxidos como el CeO_2 y Bi_2O_4 , aunque mucho menos estudiados, podrían favorecer al mismo tiempo la absorción de fotones en la zona del espectro correspondiente a la luz visible.^{92,171}

En el caso de los calcogenuros, aunque no existen detalles conclusivos sobre la estructura de la interfase, si se ha estudiado ampliamente la influencia del tamaño de partícula y otras propiedades morfológicas sobre la actividad. En este sentido, es conocido que los sulfuros y específicamente el CdS, que es el más utilizado, se desactiva por fotocorrosión bajo irradiación disminuyendo la actividad de los sistemas. Este fenómeno puede limitarse utilizando Au o Rh como sistema de drenaje electrónico.¹⁷² En el caso de los sistemas M- TiO_2 (M: metal), la mayoría de los estudios indican que los metales tienden a formar islas y en muchas ocasiones ocurren modificaciones en la morfología, incluyendo cambios de tamaño de partículas luego de prolongados tiempos bajo irradiación. Los avances en la comprensión de las propiedades catalíticas y electrónicas de estos dos sistemas (MS_x - y M- TiO_2) se encuentran descritos en contribuciones especializadas.¹⁸

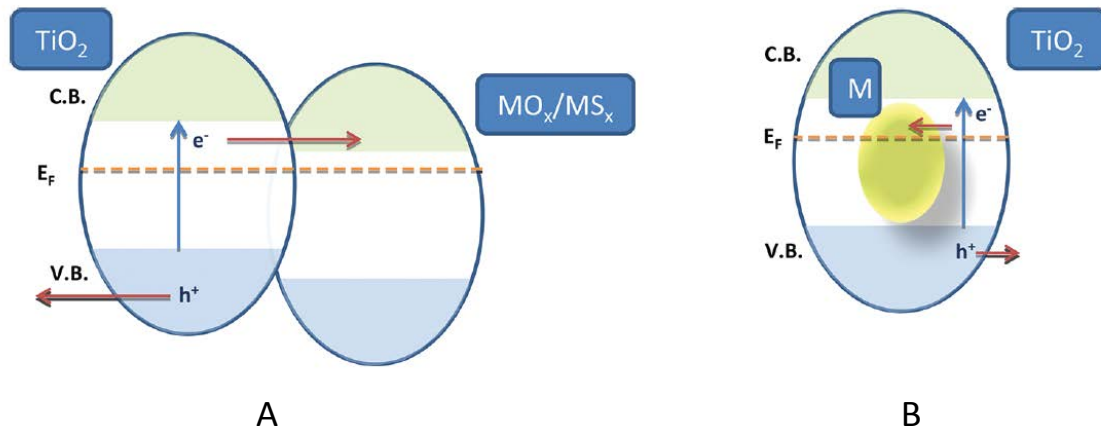


Figura 1.6 Representación esquemática de sistemas binarios compuestos. (A) $\text{MO}_x\text{-MS}_x\text{-TiO}_2$. (B) M-TiO_2 . C.B. y V.B son la banda de conducción y la banda de valencia. E_f es la energía de Fermi. M hace referencia al metal correspondiente.

1.5. MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN TiO_2 . COMPONENTES ESTUDIADOS

1.5.1. CeO_x y sistemas binarios $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$

El óxido de cerio ha atraído la atención debido a sus propiedades ópticas y catalíticas asociadas principalmente con el par redox $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{4+}$ y a la capacidad de absorber energía en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente a la luz visible (energía de banda prohibida $\sim 2,5$ eV). Teniendo esto en cuenta, varios autores han estudiado el óxido de cerio puro en fotorreacciones de degradación de contaminantes.^{135,173-176} En cualquier caso, sus niveles de actividad son bastante menores a los obtenidos utilizando TiO_2 .

Más potencialidad parece tener este compuesto en contacto con una fase activa de TiO_2 .^{45,131,142,177-189} Li y colaboradores estudiaron el rol del CeO_2 en sistemas $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (fase rutilo) en el incremento de la actividad durante la reacción de fenol.¹⁷⁷ Los autores proponen que el CeO_2 actúa como promotor de oxígeno favoreciendo los procesos de degradación. Karunakaran y colaboradores estudiaron, utilizando sistemas $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, la fotodegradación de cianuro utilizando luz visible.¹⁸¹ Ghodsi y colaboradores estudiaron la influencia del pH durante la síntesis sobre las propiedades ópticas y estructurales¹⁸⁷ mientras Li y colaboradores discuten un posible mecanismo de degradación sobre películas delgadas de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.¹⁷⁹ Reddy y colaboradores estudiaron en detalle la estructura de sistemas compuestos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ con una relación atómica 1:1,^{182,183,190}

detectando que los materiales compuestos presentaban un incremento en la estabilidad térmica respecto a los componentes de referencia y un aumento de la cristalinidad y la actividad al aumentar la temperatura de calcinación desde 500 hasta 800 °C. Dauscher, Rynkowski y colaboradores estudiaron el comportamiento redox de compuestos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ los cuales se interpretaron a raíz de la formación y estabilidad de varios sistemas compuestos como CeTiO_3 , $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.^{184,188}

En cualquier caso y a pesar del creciente interés por los materiales que contienen óxido de cerio, la comprensión de la dependencia de la estructura interna de los sistemas compuestos con el contenido de este óxido y los procesos fotocatalíticos que ocurren en el sistema compuesto no están completamente aclarados.

1.5.2. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y sistemas binarios $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

De entre los nanopolímeros compuestos por C y N, el nitruro de carbono gráfico (ver Figura 1.7) es su alótropo más estable y presenta interesantes propiedades fotocatalíticas y una relativamente buena estabilidad química y térmica.¹⁹¹ Además, el bajo coste que supone su obtención y la posibilidad de utilizar un catalizador sin presencia de metales en su estructura lo han situado en el centro de las investigaciones para un amplio número de aplicaciones. Debido a su estructura y propiedades electrónicas el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cumple los requisitos para ser utilizado como fotocatalizador. Su valor de energía de banda prohibida situada aproximadamente en 2,7 eV, corresponde a un borde de absorción situado alrededor de 460 nm y confirma su potencial como fotocatalizador bajo luz visible. Inspirados por estas excelentes propiedades, varios autores han investigado este material sin modificaciones en reacciones de desdoblamiento de agua, reacciones de oxidación de olefinas, alcoholes, alcanos, etc, reducción de oxígeno y fotodegradación de contaminantes orgánicos, entre otras.¹⁹¹

Por otra parte, como ha sido comentado, el TiO_2 presenta excelentes propiedades fotocatalíticas pero su aplicabilidad está limitada por su valor de energía de banda prohibida, absorbiendo principalmente energía UV. Por su parte, el semiconductor orgánico, a pesar de sus excelentes propiedades químicas, ópticas y electrónicas respecto a otros compuestos orgánicos, brinda en general resultados fotocatalíticos pobres en la mayor parte de las reacciones estudiadas bajo radiación solar. Debido a esto, en los últimos años se ha incrementado los estudios de sistemas binarios $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, los cuales han mostrado interesantes propiedades fotocatalíticas en un amplio número de

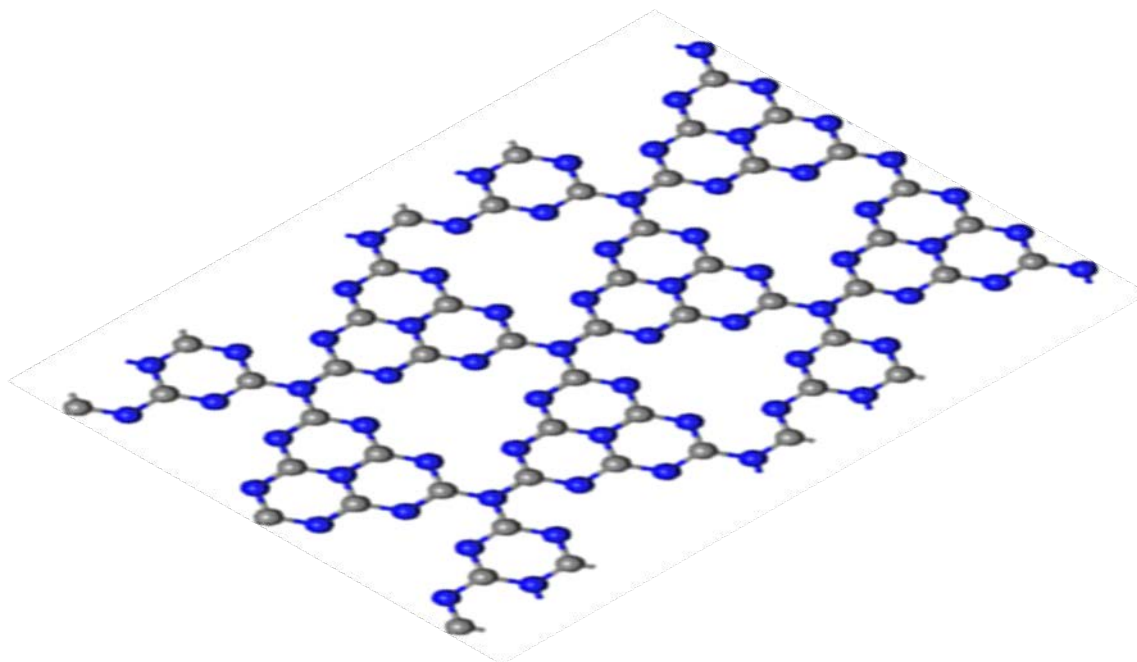


Figura 1.7 Estructura atómica de una lámina perfecta de g-C₃N₄.

reacciones que van desde la producción de hidrógeno, hasta reacciones de degradación de contaminantes como formaldehído, acetaldehído e incluso la reducción Cr⁴⁺.^{28,30,87,162,192–194}

1.5.3. Funcionalización del g-C₃N₄

Para modular sus propiedades físico-químicas y con esto las potenciales aplicaciones, varios estudios plantean la posible funcionalización de este material. Por ejemplo, Cheng y colaboradores sintetizaron el g-C₃N₄ dopado con sulfuro.¹⁹⁵ De esta forma, por sustitución de átomos de sulfuro por átomos de nitrógeno, detectaron modificaciones en el área superficial y morfología de estos materiales, lo cual es potencialmente relevante para aplicaciones catalíticas. También se han presentado trabajos donde el g-C₃N₄ ha sido dopado con flúor y boro.^{196,197} En el caso del material dopado con flúor, los estudios espectroscópicos realizados por los autores indican la formación de enlaces C-F, lo que resulta en una modificación parcial de los C sp² en C sp³ y una disminución de la estructura ordenada respecto al material sin modificar. Sin embargo, los materiales dopados con boro, mantienen la estructura inicial ordenada en planos, estando el boro dentro de la matriz C/N.

Otro enfoque consiste en la modificación de la estructura del g-C₃N₄ por polimerización utilizando otros compuestos orgánicos como la diciandiamida.¹⁹⁸ En estos casos se

detecta un claro desplazamiento hacia la zona roja del espectro de absorción desde 470 hasta 750 nm. Además del dopado con átomos covalentes, existen varias contribuciones en las que ha sido estudiada la modificación de la estructura utilizando metales o compuestos metálicos. Tal es el caso del trabajo realizado por Kawaguchi y colaboradores donde incluyeron en la estructura átomos de Al y Zn utilizando AlCl_3 y ZnCl_2 ¹⁹⁹ y de Wang y colaboradores²⁰⁰ que incluyeron en la estructura del componente polimérico átomos de Fe. En ambos casos se detectaron modificaciones destacables en sus propiedades ópticas y electrónicas.

1.5.4. Sistemas multicomponentes

Un nivel superior en la síntesis de nuevos materiales constituye la preparación de sistemas ternarios o multicomponentes. Obviamente, en estos casos la complejidad en la obtención de los materiales es mayor, presentándose frecuentemente interacciones que son difíciles de explicar. Uno de los posibles caminos dentro de este campo es la combinación de componentes de diferente naturaleza. Basado en esto, Obregón y colaboradores muestran el incremento en la fotoproducción de hidrógeno utilizando un material que contenía en su estructura TiO_2 , Pt, g- C_3N_4 y MnO_x .³⁰ En este trabajo los autores indican un ligero incremento de la actividad de los sistemas binarios y ternarios $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x$, respectivamente y un valor máximo de actividad para el sistema multicomponente Pt- $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x$. Otro interesante trabajo fue presentado por Zeng y colaboradores.²⁰¹ En este estudian los sistemas M-grafeno-CdS, siendo M los cationes Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} en reacciones de oxidación selectiva de alcohol bencílico y reducción de 4-nitroanilina bajo radiación visible. En todos los casos obtuvieron un incremento de la actividad respecto al compuesto binario de referencia grafeno-CdS, siendo destacable la alta actividad para las dos reacciones de los sistemas ternarios Ca^{2+} - y Zn^{2+} -grafeno-CdS. Otro ejemplo de sistemas multicomponente es el estudio realizado por Vignesh y colaboradores,²⁰² quienes incrementaron la actividad del TiO_2 P25 por impregnación de MnFe_2O_4 y g- C_3N_4 en su superficie durante la degradación de naranja de metilo. Materiales que contenían en su estructura N, S, TiO_2 y g- C_3N_4 se sintetizaron y estudiaron para la fotoproducción de hidrógeno bajo luz visible.²⁰³ La combinación de estos componentes provocó, de acuerdo a las conclusiones de los autores, un incremento de la actividad, de la absorción de luz visible, del área superficial específica y de la capacidad de separación de cargas en los nuevos materiales. Otros materiales como g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{óxido de grafeno}$,²⁰⁴ g-

$C_3N_4/Ag/TiO_2$,²⁰⁵ $RuO_2/TiO_2/Pt$ ²⁰⁶ y $Ag/SiO_2/g-C_3N_4$ ²⁰⁷ han mostrado incrementos de actividad en las respectivas reacciones estudiadas.

1.6. MODELADO DE REACTORES

La comprensión y estudio de los procesos que ocurren en un reactor químico fotocatalítico puede ser apoyada de manera especial por el modelado matemático de estos sistemas. De esta forma, el análisis del proceso desde su etapa inicial; la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una fuente (lámpara o energía solar), hasta el fin de la reacción puede simularse utilizando modelos y conceptos que vinculan varias áreas tales como: física del estado sólido, procesos físico-químicos, electroquímica y fenómenos de transporte, entre otros.

1.6.1. Eficiencias fotocatalíticas

Como se ha comentado anteriormente, la determinación de la eficiencia cuántica en su forma más estricta implica la determinación de la velocidad de absorción de fotones, la velocidad de reacción normalizada por el área real iluminada y el número de cargas necesario para generar un mol de cada producto.

Para obtener el valor de la velocidad local de absorción de fotones es necesario modelar la interacción luz-catalizador. Este fenómeno está gobernado por las propiedades ópticas y electrónicas del semiconductor catalítico y su determinación analítica requiere la solución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE), expresada en su forma general por la Ecuación 1.1 y descrita por la Figura 1.8.⁷⁴

$$\underbrace{\frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega})}{\partial t}}_{\text{Variación en el tiempo}} + \underbrace{\nabla \cdot I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Variación en la dirección } \underline{\Omega}} = \underbrace{-W_\lambda^{absorción}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por absorción}} - \underbrace{W_\lambda^{dispersión}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por dispersión}} + \underbrace{W_\lambda^{emisión}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Emisión interna}} + \underbrace{W_\lambda^{dispersión}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Ganancia por dispersión}} \quad 1.1$$

Donde I_λ es la intensidad de la radiación, c la velocidad de la luz y $\underline{\Omega}$ es la dirección de propagación.

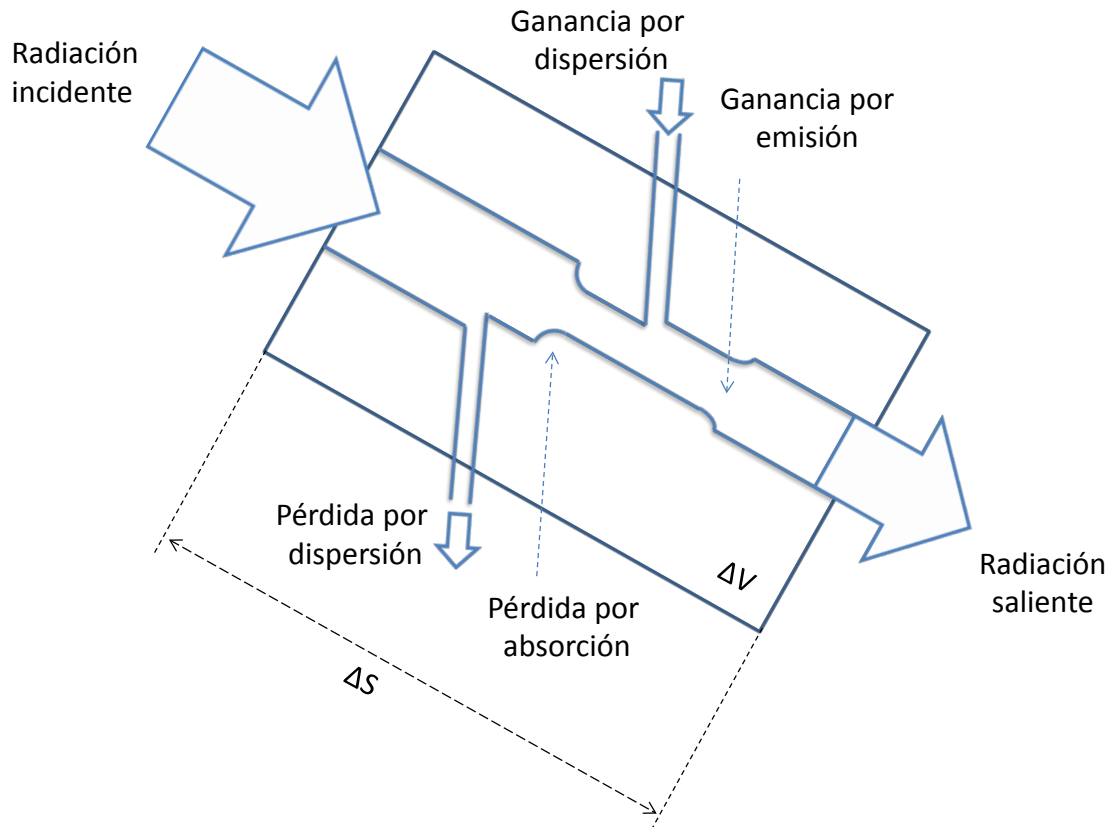


Figura 1.8 Fenómenos de intercambio de radiación.

La solución de esta ecuación se puede realizar a partir de modelos desacoplados de materia y energía. En este caso se asume que la absorción de la radiación está asociada exclusivamente al fotocatalizador manteniéndose constante en estado estacionario. Cuando alguna de las especies involucradas de concentración variable participa en la definición del campo de radiación, es necesario resolver los balances de materia y energía al unísono lo cual complica aún más la solución siendo necesario la utilización de métodos iterativos y complejos algoritmos de cálculos.⁷⁴ En reacciones en fase gas, la solución de esta ecuación lleva a la obtención de la velocidad local de absorción de fotones.^{49,59,208} Este parámetro puede ser obtenido con diferentes niveles de aproximación y necesita el conocimiento de la fracción absorbida, transmitida y reflejada por cada punto del catalizador y de los medios que conforman el fotorreactor, estando definida por una ecuación integral compleja que incluye todo el sistema de reacción (reactor y catalizador).

El segundo efecto para la determinación de la eficiencia cuántica está relacionado con la interacción luz-materia y afecta directamente a la determinación de la velocidad de reacción. Es conocido que, incluso en materiales nanoestructurados, la presencia de los efectos de sombreado entre partículas puede determinar la cantidad de material que está

siendo excitado y por tanto participará en las reacciones fotocatalíticas. Este efecto depende de las propiedades morfológicas de las muestras y está relacionado principalmente con los tamaños y la porosidad de los aglomerados. Incluso en un análisis simplificado, el modelado de los efectos de sombreado requiere un adecuado conocimiento de la morfología de las muestras que puede ser determinado por microscopía. Este efecto no ha sido usualmente considerado en la literatura.^{5,34-36,40,41,209}

Finalmente, debe tenerse en cuenta la selectividad de la reacción. Como las diferentes moléculas obtenidas en procesos fotocatalíticos requieren diferente número de cargas para ser generadas, los efectos químicos influyen de manera significativa en la determinación de la eficiencia cuántica. Este parámetro tampoco es usualmente utilizado para la determinación de la eficiencia cuántica.^{5,34-36,40,41,209}

1.6.2. Modelado cinético

Un modelado cinético completo puede ser realizado a partir de una expresión cinética expresada en términos de las propiedades físico-químicas de los compuestos involucrados. De esta forma, dicha expresión cinética puede permitir obtener constantes cinéticas que son independientes del fotorreactor donde fueron obtenidas y por tanto, ser utilizadas para escalar los sistemas de reacción o para extraer información químico-física relevante. Para esto es necesario tener en cuenta los procesos iniciales que ocurren en la reacción fotocatalítica y de manera especial los relacionados con los huecos y electrones fotogenerados. La concentración de estas especies dependerá de la velocidad local de absorción de fotones del catalizador que se determina a partir de la solución de la RTE según se comentó en el apartado anterior. Una vez conocida la velocidad local de absorción de fotones que describe el campo radiante, pueden resolverse los modelos que describen la fluidodinámica del sistema y la cinética de la reacción (Ecuación de continuidad, balance de cantidad de movimiento y balance de energía) cuyas expresiones generales pueden encontrarse en la mayoría de los libros de Ingeniería Química detalladamente descritas.^{210,211}

En cualquier caso, el procedimiento es complejo y la inclusión explícita de la interacción luz-catalizador en el modelado cinético de fotorreactores no siempre se ha llevado a cabo. La mayor parte de los estudios cinéticos disponibles en la bibliografía apuntan al conocimiento de la funcionalidad de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos utilizando expresiones empíricas sencillas, como modelos de primer orden o

modelos tipo Langmuir-Hinshelwood; lo que le confiere validez puntual al análisis y limita el estudio de los procesos que ocurren durante la fotorreacción.

1.6.3. Modelado del campo de radiación

En esta sección se analizan los métodos más comunes utilizados para la obtención de la velocidad local de absorción de fotones necesaria para la determinación de la eficiencia cuántica y los estudios cinéticos con inclusión explícita de la radiación. Su determinación puede dividirse en dos partes: la determinación del flujo de radiación emitido por la fuente y la cuantificación de la absorción de radiación por parte del catalizador.

1.6.3.1. Determinación del flujo de radiación emitido por la fuente

Para la determinación del flujo de fotones que incide sobre la película de catalizador se han utilizado varias alternativas. En este sentido, los más estrictos son los modelos de emisión analíticos. Cuando la fuente de emisión son lámparas, los más rigurosos son los modelos de emisión superficiales y volumétricos.⁵⁰ Una vez definido el modelo de emisión de la lámpara, puede determinarse de forma analítica el flujo de radiación que ingresa al reactor utilizando el método de trazado de rayos,^{212,213} el cual permite obtener el flujo espectral de energía radiante sobre las paredes del reactor.

Otro método utilizado son los modelos de emisión estocásticos.²¹⁴ Estos métodos permiten descomponer un problema complejo en otros de menor complejidad. Los parámetros ópticos, tales como reflectancia y absorbancia, se utilizan como parámetros estadísticos. El método consiste en trazar la trayectoria de un gran número de fotones que cumplen con las distribuciones estadísticas mencionadas anteriormente, con lo que se determina la fracción de fotones que llegan al reactor en relación a los fotones emitidos por la lámpara.

Finalmente, también suele determinarse el flujo de fotones que llega al reactor por mediciones experimentales utilizando un fotodetector, lo cual puede constituir además una técnica de validación para los modelos más complejos.

En fase líquida es también común el uso de actinómetros con los que puede determinarse experimentalmente el flujo de radiación sobre el reactor fotocatalítico.^{81,215} Este método consiste en evaluar la velocidad de desaparición o de aparición de un compuesto que reacciona fotoquímicamente con una cinética y rendimiento cuántico primario conocido. Mediante la cuantificación de la velocidad de reacción, es posible determinar el flujo de

fotones que ingresa al reactor. Cabe aclarar que se obtiene el flujo total de radiación y no es posible la determinación de flujos locales o su distribución espectral.

1.6.3.2. Determinación de la velocidad local de absorción de fotones

Una vez determinado el flujo de radiación, puede determinarse la velocidad local de absorción de fotones.

La forma más estricta de determinar su valor son los modelos analíticos obtenidos de resolver la ecuación integro diferencial ETR (Ecuación 1.1). Para esto se han utilizado varios métodos numéricos como el de la ordenada discreta, el cual permite resolver problemas en los que los niveles de dispersión son altos.

También ha sido utilizado el método de Monte Carlo. En estos casos, al igual que en el cálculo del flujo de radiación, se analiza la trayectoria de un gran número de fotones. Con esta información y utilizando convenientemente un modelado matemático y estadístico, es posible obtener la distribución y perfil de la velocidad de absorción de fotones.²¹⁴

1.6.4. Modelado espectro-cinético

En un enfoque convencional, el análisis espectroscópico y cinético se realiza separadamente. En este sentido, las propiedades catalíticas de los materiales se intentan explicar a partir de diferentes técnicas que aportan información química, morfológica, electrónica, etc. Por otro lado, es común que se realicen estudios cinéticos con un nivel más o menos complejo según se ha descrito en secciones anteriores. Sin embargo, es difícil encontrar ejemplos en los cuales la combinación de los resultados espectroscópicos y cinéticos permita obtener nuevas conclusiones o confirmar determinados supuestos.

Algunos autores muestran el potencial de este enfoque. Goguet y colaboradores realizaron un estudio donde analizaron al unísono la cinética de la reacción y las propiedades del catalizador utilizando espectroscopia infrarroja y de masas.⁶¹ La combinación de los resultados obtenidos permitió identificar las especies activas de las que actuaban como espectadores durante la fotorreacción de desdoblamiento de agua. Carlsson y colaboradores realizaron un estudio espectro-cinético durante la reacción de oxidación de CO utilizando un catalizador de Pt soportado sobre Al_2O_3 .⁶⁰ Para esto, realizaron un análisis donde por la utilización combinada de espectroscopia infrarroja, absorción de rayos X y un estudio cinético en el tiempo, concluyeron que la expresión convencional de Langmuir-Hinshelwood frecuentemente utilizada para describir la cinética de la

oxidación de CO sobre superficies de Pt debe ser complementada por un mecanismo de oxidación y reducción. Además, los datos obtenidos por infrarrojo indican que la superficie de Pt parcialmente oxidada se reduce en contacto con el CO, etapa que debe ser explícitamente incluida en el mecanismo de reacción. Otro estudio analiza la cinética de los procesos de adsorción y posterior fotodegradación de acetaldehído sobre catalizadores de TiO_2 y $\text{SO}_4\text{-TiO}_2$ utilizando espectroscopia infrarroja.⁶² El estudio muestra la aparición de crotonaldehído al utilizar TiO_2 mientras la ausencia de este intermedio estaba relacionado directamente con los procesos de desorción del acetaldehído en la superficie del TiO_2 sulfatado. Los mismos autores muestran, utilizando espectroscopia infrarroja en línea, que los procesos de desorción en sistemas Bi- TiO_2 , estaban directamente relacionados con la concentración de Bi dopado en la estructura del TiO_2 , encontrándose una relación directa entre la fotoactividad y concentraciones de Bi dopada menor al 3%.²⁷

Estos ejemplos muestran el potencial efecto sinérgico entre las dos metodologías de aproximación a un problema catalítico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. US EPA, O. I. E. D. An Introduction to Indoor Air Quality: Volatile Organic Compounds (VOCs). En: <<http://www.epa.gov/iaq/voc.html>> Consulta: 15/4/2015.
2. Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. En: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0013&from=EN>> Consulta: 15/4/2015.
3. Parmar, G. R. & Rao, N. N. Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 41-78 (2008).
4. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69-96 (1995).
5. Lasa, H. de, Serrano, B. & Salaces, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*. (Springer Science & Business Media, 2006).
6. Ballari, M. M. & Brouwers, H. J. H. Full scale demonstration of air-purifying pavement. *J. Hazard. Mater.* 254-255, 406-14 (2013).
7. Feitz, A. J., Boyden, B. H. & Waite, T. D. Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors. *Water Res.* 34, 3927-3932 (2000).
8. Silva, C. G. *et al.* Photochemical and photocatalytic degradation of trans-resveratrol. *Photochem. Photobiol. Sci.* 12, 638-44 (2013).
9. Li, Y.-F. & Liu, Z.-P. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15743-52 (2011).
10. Maira, A. J. *et al.* Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 29, 327-336 (2001).
11. Qiu, J., Zhang, S. & Zhao, H. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sensors Actuators B Chem.* 160, 875-890 (2011).
12. Barnard, A. S. & Curtiss, L. A. Prediction of TiO₂ Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Lett.* 5, 1261-1266 (2005).

13. Enyashin, A. N. & Seifert, G. Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. *Phys. status solidi* 242, 1361-1370 (2005).
14. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 107, 2891-959 (2007).
15. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53-229 (2003).
16. Martyanov, I. N., Uma, S., Rodrigues, S. & Klabunde, K. J. Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light. *Chem. Commun. (Camb)*. 2476-7 (2004).
17. Grey, I. E. & Wilson, N. C. Titanium vacancy defects in sol-gel prepared anatase. *J. Solid State Chem.* 180, 670-678 (2007).
18. Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* 112, 1555-614 (2012).
19. Kubacka, A., Colón, G. & Fernández-García, M. N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 238-244 (2010).
20. Fuerte, A. *et al.* Nanosize Ti-W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation. *J. Catal.* 212, 1-9 (2002).
21. Fuerte, A. *et al.* Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts. *Chem. Commun.* 2718-2719 (2001).
22. Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 98, 13669-13679 (1994).
23. Serpone, N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J. Phys. Chem. B* 110, 24287-93 (2006).
24. Dong, F., Guo, S., Wang, H., Li, X. & Wu, Z. Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *J. Phys. Chem. C* 115, 13285-13292 (2011).

25. Ferrari-Lima, A. M. *et al.* Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catal. Today* 241, 40-46 (2015).
26. Li, D., Haneda, H., Hishita, S. & Ohashi, N. Visible-Light-Driven N–F–Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification. *Chem. Mater.* 17, 2596-2602 (2005).
27. Henych, J., Štengl, V., Mattsson, A. & Österlund, L. In situ FTIR spectroscopy study of the photodegradation of acetaldehyde and azo dye photobleaching on bismuth-modified TiO₂. *Photochem. Photobiol.* 91, 48-58
28. Miranda, C., Mansilla, H., Yáñez, J., Obregón, S. & Colón, G. Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 253, 16-21 (2013).
29. Henderson, M. a. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66, 185-297 (2011).
30. Obregón, S. & Colón, G. Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 775-782 (2014).
31. Dahl, M., Liu, Y. & Yin, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* 114, 9853-9889 (2014).
32. Robert, D. Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catal. Today* 122, 20-26 (2007).
33. Kubacka, A., Muñoz-Batista, M. J., Ferrer, M. & Fernández-García, M. UV and visible light optimization of anatase TiO₂ antimicrobial properties: Surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species. *Appl. Catal. B Environ.* 140-141, 680-690 (2013).
34. Serpone, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 104, 1-12 (1997).
35. Serpone, N. & Salinaro, A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. *Pure Appl. Chem.* 71, (1999).

36. Salinaro, A. *et al.* Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields. *Pure Appl. Chem.* 71, (1999).
37. Ohtani, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chem. Lett.* 37, 216-229 (2008).
38. Braslavsky, S. E. *et al.* Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 83, 931-1014 (2011).
39. Kisch, H. On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49, 9588-9; author reply 9590-1 (2010).
40. Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R. & Goslich, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* 58, 199-230 (2000).
41. Li Puma, G. & Brucato, A. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models. *Catal. Today* 122, 78-90 (2007).
42. Palmisano, L. Augugliaro, V. Campostrini, R. & Schiavello M. A Proposal for the Quantitative Assessment of Heterogeneous Photocatalytic Processes. *J. Catal.* 143, 149-154 (1993).
43. Marugán, J., Hufschmidt, D., López-Muñoz, M.-J., Selzer, V. & Bahnemann, D. Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 62, 201-207 (2006).
44. Martínez, C. *et al.* Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 142-143, 633-646 (2013).
45. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂–TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. *Chem. Eng. J.* 255, 297-306 (2014).
46. Briggiler Marcó, M., Quiberoni, A. del L., Negro, A. C., Reinheimer, J. A. & Alfano, O. M. Evaluation of the photocatalytic inactivation efficiency of dairy bacteriophages. *Chem. Eng. J.* 172, 987-993 (2011).

47. Gombac, V. *et al.* CuO_x-TiO₂ Photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions. *J. Phys. Chem. A* 114, 3916-3925 (2010).
48. Passalía, C., Martínez Retamar, M. E., Alfano, O. M. & Brandi, R. J. Photocatalytic Degradation of Formaldehyde in Gas Phase on TiO₂ Films: A Kinetic Study. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8, (2010).
49. Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A. & Alfano, O. M. Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies. *Chem. Eng. Sci.* 62, 1138-1154 (2007).
50. Cassano, A. E., Martín, C. A., Brandi, R. J. & Alfano, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2155-2201 (1995).
51. Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Catal. Today* 144, 87-93 (2009).
52. Zalazar, C. S., Romero, R. L., Martín, C. a. & Cassano, A. E. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5240-5254 (2005).
53. Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A. & Alfano, O. M. Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. 129, 118-126 (2007).
54. Bahnemann, D. W., Hilgendorff, M. & Memming, R. Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes. *J. Phys. Chem. B* 101, 4265-4275 (1997).
55. Rodríguez, M. *et al.* Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Sol. Energy* 79, 360-368 (2005).
56. Vella, G. *et al.* Modeling of a TiO₂-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 96, 399-407 (2010).
57. Imoberdorf, G. E., Irazoqui, H. A., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO₂ Films : A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6075-6085 (2005).

58. Passalía, C. *et al.* Modeling and Experimental Verification of a Corrugated Plate Photocatalytic Reactor Using Computational Fluid Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 9077-9086 (2011).
59. Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Alfano, O. M. & Irazoqui, H. A. Modeling of a multiannular photocatalytic reactor for perchloroethylene degradation in air. *AIChE J.* 52, 1814-1823 (2006).
60. Carlsson, P. *et al.* A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* 226, 422-434 (2004).
61. Goguet, A., Meunier, F. C., Tibiletti, D., Breen, J. P. & Burch, R. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst. *J. Phys. Chem. B* 108, 20240-20246 (2004).
62. Topalian, Z., Stefanov, B. I., Granqvist, C. G. & Österlund, L. Adsorption and photo-oxidation of acetaldehyde on TiO₂ and sulfate-modified TiO₂: Studies by in situ FTIR spectroscopy and micro-kinetic modeling. *J. Catal.* 307, 265-274 (2013).
63. Khan, F. I. & Kr. Ghoshal, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* 13, 527-545 (2000).
64. Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698 (1993).
65. Glaze, W. H. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 21, 224-30 (1987).
66. Glaze, W. H., Kang, J.-W. & Chapin, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335-352 (1987).
67. Brillas, E. *et al.* Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B Environ.* 16, 31-42 (1998).
68. Akmehmet Balçioğlu, I. & Ötker, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 50, 85-95 (2003).
69. Gonzalez, M. C. & Braun, A. M. VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. *Res. Chem. Intermed.* 21, 837-859 (1995).

70. Alvarez, F., Bertone, M., Farias, J., Albizzati, E. & Alfano, O. M. Modelo simplificado de un reactor solar escala planta piloto para el tratamiento foto-fenton. 12, 15-21 (2008).
71. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95, 735-758 (1995).
72. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93, 341-357 (1993).
73. Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy* 77, 445-459 (2004).
74. Cassano, A. E., Alfano, O. M., Brandi, R. J. & Martín, C. A. En *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea* (Blesa, M. A.) (Gráfica 12 y 50, 2001).
75. Alfano, O. M., Cassano, A. E., Brandi, R. J. & Satuf, M. L. En *Photocatal. Water Purif. From Fundam. to Recent Appl.* (Pichat, P.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
76. Kaneko, M. & Okura, I. *Photocatalysis: Science and Technology*. (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
77. Serpone, N. & Pelizzetti, E. *Photocatalysis: fundamentals and applications*. (Wiley, 1989).
78. Forzatti, P., Lietti, L. & Gabrielli, N. A kinetic study of the reduction of NO_x stored on Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 145-155 (2010).
79. Shelimov, B. N. *et al.* Enhancement effect of TiO₂ dispersion over alumina on the photocatalytic removal of NO_x admixtures from O₂-N₂ flow. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 195, 81-88 (2008).
80. Sjöblom, J., Papadakis, K., Creaser, D. & Odenbrand, C. U. I. Use of experimental design in development of a catalyst system. *Catal. Today* 100, 243-248 (2005).
81. Bayarri, B., Giménez, J., Curcó, D. & Esplugas, S. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models. *Catal. Today* 101, 227-236 (2005).
82. Rodríguez, J. A. & Fernández-García, M. *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. (John Wiley & Sons, 2007).

83. Martínez, C., Canle L., M., Fernández, M. I., Santaballa, J. A. & Faria, J. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites. *Appl. Catal. B Environ.* 102, 563-571 (2011).
84. Usseglio, S. *et al.* I_{2n} encapsulation inside TiO₂: a way to tune photoactivity in the visible region. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2822-8 (2007).
85. Kubacka, a., Muñoz-Batista, M. J., Fernández-García, M., Obregón, S. & Colón, G. Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuO_x-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method. *Appl. Catal. B Environ.* 163, 214-222 (2015).
86. Li, Y., Wang, B., Liu, S., Duan, X. & Hu, Z. Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers. *Appl. Surf. Sci.* 324, 736-744 (2015).
87. Yan, H. & Yang, H. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. *J. Alloys Compd.* 509, L26-L29 (2011).
88. Nasalevich, M. A. *et al.* Co@NH₂-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal–organic framework-based composite for light-driven H₂ production. *Energy Environ. Sci.* 8, 364-375 (2015).
89. Maldotti, A., Molinari, A. & Amadelli, R. Photocatalysis with Organized Systems for the Oxofunctionalization of Hydrocarbons by O₂. *Chem. Rev.* 102, 3811-3836 (2002).
90. Muñoz-Batista, M. J., Kubacka, A., Rachwalik, R., Bachiller-Baeza, B. & Fernández-García, M. Green photo-oxidation of styrene over W–Ti composite catalysts. *J. Catal.* 309, 428-438 (2014).
91. Sauer, M. L., Hale, M. A. & Ollis, D. F. Heterogenous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 88, 169-178 (1995).
92. Gómez-Cerezo, M. N., Muñoz-Batista, M. J., Tudela, D., Fernández-García, M. & Kubacka, A. Composite Bi₂O₃-TiO₂ catalysts for toluene photo-degradation: Ultraviolet and visible light performances. *Appl. Catal. B Environ.* 157, 307-313 (2014).
93. Ge, H., Chen, G., Yuan, Q. & Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catal. Today* 110, 171-178 (2005).

94. Ardizzone, S. a, Bianchi, C. L., Cappelletti, G., Naldoni, a & Pirola, C. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: relationship between surface species and catalyst features. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6671-6 (2008).
95. Van Durme, J., Dewulf, J., Sysmans, W., Leys, C. & Van Langenhove, H. Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere* 68, 1821-9 (2007).
96. Sang Bum Kim, Cha, W. S. & Sung Chang Hong. Photocatalytic degradation of Gas-Phase Methanol and Toluene Using Thin-Film TiO₂ Photocatalyst II. Kinetic Study for the Effect of Initial Concentration and Photon Flux. *J. Ind. Eng. Chem.* (2002).
97. Maira, A. J. *et al.* Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene. 420, 413-420 (2001).
98. Augugliaro, V. *et al.* Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Appl. Catal. B Environ.* 20, 15-27 (1999).
99. Irokawa, Y. *et al.* Photodegradation of toluene over TiO_{2-x}N_x under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1116-21 (2006).
100. Liang, B. Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Toluene by Air. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6442-6448 (2007).
101. Vildoza, D., Portela, R., Ferronato, C. & Chovelon, J.-M. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Appl. Catal. B Environ.* 107, 347-354 (2011).
102. Martra, G., Coluccia, S., Marchese, L., Augugliaro, V. & Loddo, V. The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst A FTIR study. 53, 695-702 (1999).
103. Xie, C. *et al.* Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania. *J. Mol. Catal. A Chem.* 217, 193-201 (2004).
104. Christoforidis, K. C. *et al.* Structure and activity of iron-doped TiO₂-anatase nanomaterials for gas-phase toluene photo-oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 3, 626 (2013).

105. Cao, L. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. *J. Catal.* 196, 253-261 (2000).
106. Guo, T., Bai, Z., Wu, C. & Zhu, T. Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Appl. Catal. B Environ.* 79, 171-178 (2008).
107. Henn, Pichat, P. & Ollis, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂ : by-products and mechanisms. 118, 197-204 (1998).
108. Jeong, J., Sekiguchi, K. & Sakamoto, K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere* 57, 663-71 (2004).
109. Brown, R. T., Obee, T. N., Brown, R. T., Obee, T. N. & Brown, R. T. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1223-31 (1995).
110. Shepson, P. B. & Corse, E. W. Ring Fragmentation Reactions on the Photooxidations of Toluene and o-Xylene. 145, 4122-4126 (1984).
111. Christoforidis, K. C., Figueroa, S. J. a. & Fernández-García, M. Iron-sulfur codoped TiO₂ anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 117-118, 310-316 (2012).
112. Hatipoglu, A., Vione, D., Yalçın, Y., Minero, C. & Çınar, Z. Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 215, 59-68 (2010).
113. Wagner, V. *et al.* Modelling of the photooxidation of toluene: conceptual ideas for validating detailed mechanisms. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 89-106 (2003).
114. Hao, L. *et al.* Characterization of products from photooxidation of toluene. *J. Environ. Sci. (China)* 18, 903-9 (2006).
115. Neti, N. R., Parmar, G. R., Bakardjieva, S. & Subrt, J. Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone, and ethanol. *Chem. Eng. J.* 163, 219-229 (2010).

116. Bohn, B. Formation of Peroxy Radicals from OH-Toluene Adducts and O₂. *J. Phys. Chem. A* 105, 6092-6101 (2001).
117. Lin, H. *et al.* In situ IR study of surface hydroxyl species of dehydrated TiO₂: towards understanding pivotal surface processes of TiO₂ photocatalytic oxidation of toluene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 9468-74 (2012).
118. Tomašić, V., Jović, F. & Gomzi, Z. Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor. *Catal. Today* 137, 350-356 (2008).
119. Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C. & Chovelon, J.-M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Appl. Catal. B Environ.* 86, 159-165 (2009).
120. Sun, S. *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Appl. Surf. Sci.* 258, 5031-5037 (2012).
121. Coronado, J. M. & Soria, J. ESR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders. *Catal. Today* 123, 37-41 (2007).
122. Zhao, W. *et al.* Photocatalytic oxidation of indoor toluene: process risk analysis and influence of relative humidity, photocatalysts, and UV irradiation. *Sci. Total Environ.* 438, 201-9 (2012).
123. Mo, J. *et al.* Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 570-576 (2009).
124. Addamo, M. *et al.* The role of water in the photocatalytic degradation of acetonitrile and toluene in gas-solid and liquid-solid regimes. *Int. J. Photoenergy* 2006, 1-12 (2006).
125. Akly, C., Chadik, P. a. & Mazyck, D. W. Photocatalysis of gas-phase toluene using silica-titania composites: Performance of a novel catalyst immobilization technique suitable for large-scale applications. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 329-335 (2010).
126. Méndez-Román, R. & Cardona-Martínez, N. Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catal. Today* 40, 353-365 (1998).

127. Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Qing, C. & Wanpeng, Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156, 189-194 (2003).
128. Palau, J., Colomer, M., Peña-Roja, J. M. & Martínez-Soria, V. Photodegradation of Toluene, m -Xylene, and n -Butyl Acetate and Their Mixtures over TiO₂ Catalyst on Glass Fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5986-5994 (2012).
129. Kim, S. B., Hwang, H. T. & Hong, S. C. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 48, 437-44 (2002).
130. Zuo, G.-M., Cheng, Z.-X., Chen, H., Li, G.-W. & Miao, T. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. *J. Hazard. Mater.* 128, 158-63 (2006).
131. Muñoz-Batista, M. J., Ferrer, M., Fernández-García, M. & Kubacka, A. Abatement of organics and Escherichia coli using CeO₂-TiO₂ composite oxides: Ultraviolet and visible light performances. *Appl. Catal. B Environ.* 154-155, 350-359 (2014).
132. Pichat, P. *et al.* Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catal. Today* 63, 363-369 (2000).
133. Bum, S., Chang, S., Kim, S. B. & Hong, S. C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 35, 305-315 (2002).
134. d'Hennezel, O., Pichat, P. & Ollis, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 118, 197-204 (1998).
135. Hernández-Alonso, M. D. *et al.* EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 50, 167-175 (2004).
136. Kubacka, A., Bachiller-Baeza, B., Colón, G. & Fernández-García, M. Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO₂-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 93, 274-281 (2010).

137. Larson, S. A. & Falconer, J. L. Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics. *Catal. Letters* 44, 57-65
138. Myers, H. P. *Introductory Solid State Physics*. (CRC Press, 1997).
139. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37-38 (1972).
140. Hurum, D. C. *et al.* Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 150, 155-163 (2006).
141. Gu, L., Wang, J., Zou, Z. & Han, X. Graphitic-C₃N₄-hybridized TiO₂ nanosheets with reactive {001} facets to enhance the UV- and visible-light photocatalytic activity. *J. Hazard. Mater.* 268, 216-23 (2014).
142. Pavasupree, S., Suzuki, Y., Pivsa-Art, S. & Yoshikawa, S. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-CeO₂ nanopowders respond to visible wavelength. *J. Solid State Chem.* 178, 128-134 (2005).
143. Thompson, T. L. & Yates, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chem. Rev.* 106, 4428-53 (2006).
144. Satoh, N., Nakashima, T., Kamikura, K. & Yamamoto, K. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. *Nat. Nanotechnol.* 3, 106-11 (2008).
145. Fernández-García, M., Martínez-Arias, A., Hanson, J. C. & Rodriguez, J. A. Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties. *Chem. Rev.* 104, 4063-104 (2004).
146. Colón, G. *et al.* Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 63, 45-59 (2006).
147. Dhumal, S. Y., Daulton, T. L., Jiang, J., Khomami, B. & Biswas, P. Synthesis of visible light-active nanostructured TiO_x (x<2) photocatalysts in a flame aerosol reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 86, 145-151 (2009).
148. Na-Phattalung, S. *et al.* First-principles study of native defects in anatase TiO₂. *Phys. Rev. B* 73, 125205 (2006).

149. Zielińska-jurek, A., Walicka, M. & Tadaiewska, A. Preparation of Ag/Cu-doped titanium (IV) oxide nanoparticles in W/O microemulsion. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 45, 113-126 (2010).
150. Hyun, B.-R. *et al.* Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles. *ACS Nano* 2, 2206-12 (2008).
151. Bessekhoud, Y., Robert, D. & Weber, J. V. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163, 569-580 (2004).
152. Kubacka, A., Iglesias-Juez, A., di Michiel, M., Becerro, A. I. & Fernández-García, M. Morphological and structural behavior of TiO₂ nanoparticles in the presence of WO₃: crystallization of the oxide composite system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 19540-9 (2014).
153. Liu, L., Yang, W., Sun, W., Li, Q. & Shang, J. K. Creation of Cu₂O@TiO₂ composite photocatalysts with p-n heterojunctions formed on exposed Cu₂O facets, their energy band alignment study, and their enhanced photocatalytic activity under illumination with visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 1465-76 (2015).
154. Dahubaiyila, Wang, X. & Li, X. Preparation and photocatalytic efficiency of Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite fibers modified with Ag nanoparticles. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical J. Chinese Univ.* 35, 357-361 (2014).
155. Tian, X. *et al.* Anisotropic α -Fe₂O₃@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles and Their Smart Electrorheological Response. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 430-440 (2015).
156. Zheng, X. *et al.* Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 168-169, 408-415 (2015).
157. Gao, B., Kim, Y. J., Chakraborty, A. K. & Lee, W. I. Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 83, 202-207 (2008).
158. Kim, D. H., Park, H. S., Kim, S.-J. & Lee, K. S. Synthesis of Novel TiO₂ by Mechanical Alloying and Heat Treatment-derived Nanocomposite of TiO₂ and NiTiO₃. *Catal. Letters* 106, 29-33 (2006).

159. Huang, H. *et al.* Efficient Degradation of Benzene over LaVO₄/TiO₂ Nanocrystalline Heterojunction Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4164-4168 (2009).
160. Zhang, X.-Y., Li, H.-P., Cui, X.-L. & Lin, Y. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *J. Mater. Chem.* 20, 2801 (2010).
161. Yao, Y., Li, G., Ciston, S., Lueptow, R. M. & Gray, K. A. Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4952-4957 (2008).
162. Sridharan, K., Jang, E. & Park, T. J. Novel visible light active graphitic C₃N₄-TiO₂ composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* 142-143, 718-728 (2013).
163. Zhao, S., Chen, S., Yu, H. & Quan, X. g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation. *Sep. Purif. Technol.* 99, 50-54 (2012).
164. Lee, S.-K. & Mills, A. Platinum and Palladium in Semiconductor Photocatalytic Systems. *Platin. Met. Rev.* 47, 61-72 (2003).
165. Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C* 112, 18737-18753 (2008).
166. Herrmann, J. M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Top. Catal.* 39, 3-10 (2006).
167. Hossein-Babaei, F., Lajvardi, M. M. & Alaei-Sheini, N. The energy barrier at noble metal/TiO₂ junctions. *Appl. Phys. Lett.* 106, 083503 (2015).
168. Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M. & Li, C. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47, 1766-9 (2008).
169. Testino, A. *et al.* Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. a systematic approach. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3564-75 (2007).

170. Hernández-Alonso, M. D., Coronado, J. M., Bachiller-Baeza, B., Fernández-García, M. & Soria, J. Influence of Structural and Surface Characteristics of $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ Nanoparticles on the Photocatalytic Degradation of Methylcyclohexane in the Gas Phase. *Chem. Mater.* 19, 4283-4291 (2007).
171. Fei, G. *et al.* Growth and Photoluminescence of Epitaxial CeO₂ Film on Si (111) Substrate. *Chinese Phys. Lett.* 18, 443-444 (2001).
172. Kiyonaga, T., Akita, T. & Tada, H. Au nanoparticle electrocatalysis in a photoelectrochemical solar cell using CdS quantum dot-sensitized TiO₂ photoelectrodes. *Chem. Commun. (Camb)*. 2011-3 (2009).
173. Yu, S.-H., Cölfen, H. & Fischer, A. High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 243, 49-52 (2004).
174. Ji, P., Zhang, J., Chen, F. & Anpo, M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 85, 148-154 (2009).
175. Trovarelli, A. & Fornasiero, P. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. (Imperial College Press, 2002).
176. Maensiri, S. *et al.* Egg White Synthesis and Photoluminescence of Platelike Clusters of CeO₂ Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* 7, 950-955 (2007).
177. Li, Z., Sheng, J., Zhang, Y., Li, X. & Xu, Y. Role of CeO₂ as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 166-167, 313-319 (2015).
178. Wang, Y. *et al.* Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 130-131, 277-284 (2013).
179. Liu, B. *et al.* Photocatalytic mechanism of TiO₂-CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light. *Surf. Sci.* 595, 203-211 (2005).
180. Fang, J., Bi, X., Si, D., Jiang, Z. & Huang, W. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. *Appl. Surf. Sci.* 253, 8952-8961 (2007).

181. Karunakaran, C. & Gomathisankar, P. Solvothermal Synthesis of CeO₂-TiO₂ Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 1555-1563 (2013).
182. Reddy, B. M., Lakshmanan, P. & Khan, A. Investigation of Surface Structures of Dispersed V₂O₅ on CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides by XRD, Raman, and XPS Techniques. *J. Phys. Chem. B* 108, 16855-16863 (2004).
183. Reddy, B. M. *et al.* Structural Characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ Catalysts by Raman and XPS Techniques. *J. Phys. Chem. B* 107, 5162-5167 (2003).
184. Dauscher, A., Wehrer, P. & Hilaire, L. Influence of the preparation method on the characteristics of TiO₂-CeO₂ supports. *Catal. Letters* 14, 171-183 (1992).
185. Li, G., Zhang, D. & Yu, J. C. Thermally stable ordered mesoporous CeO₂/TiO₂ visible-light photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3775-82 (2009).
186. Reddy, B. M. & Khan, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides: Influence of Supporting Oxide on Thermal Stability and Oxygen Storage Properties of Ceria. *Catal. Surv. from Asia* 9, 155-171 (2005).
187. Ghodsi, F. E., Tepehan, F. Z. & Tepehan, G. G. Influence of pH on the optical and structural properties of spin coated CeO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel process. *Surf. Sci.* 601, 4497-4501 (2007).
188. Rynkowski, J., Farbotko, J., Touroude, R. & Hilaire, L. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. *Appl. Catal. A Gen.* 203, 335-348 (2000).
189. Zeng, M. *et al.* Synergetic Effect between Photocatalysis on TiO₂ and Thermocatalysis on CeO₂ for Gas-Phase Oxidation of Benzene on TiO₂/CeO₂ Nanocomposites. *ACS Catal.* 5, 3278-3286 (2015).
190. Reddy, B. M. *et al.* Structural characterization of nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. *J. Phys. Chem. B* 109, 3355-63 (2005).
191. Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q. & Qiu, J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 20, 33-50 (2014).

192. Martha, S., Nashim, A. & Parida, K. M. Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light. *J. Mater. Chem. A* 1, 7816 (2013).
193. Yu, J., Wang, S., Low, J. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 16883-90 (2013).
194. Jin, Z., Murakami, N., Tsubota, T. & Ohno, T. Complete oxidation of acetaldehyde over a composite photocatalyst of graphitic carbon nitride and tungsten(VI) oxide under visible-light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 150-151, 479-485 (2014).
195. Liu, G. *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11642-8 (2010).
196. Wang, Y., Li, H., Yao, J., Wang, X. & Antonietti, M. Synthesis of boron doped polymeric carbon nitride solids and their use as metal-free catalysts for aliphatic C-H bond oxidation. *Chem. Sci.* 2, 446-450 (2011).
197. Wang, Y. *et al.* Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids. *Chem. Mater.* 22, 5119-5121 (2010).
198. Zhang, J. *et al.* Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49, 441-4 (2010).
199. Kawaguchi, M. & Nozaki, K. Synthesis, Structure, and Characteristics of the New Host Material [(C₃N₃)₂NH₃]_n. *Chem. Mater.* 7, 257-264 (1995).
200. Wang, X., Chen, X., Thomas, A., Fu, X. & Antonietti, M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material. *Adv. Mater.* 21, 1609-1612 (2009).
201. Zhang, N., Yang, M.-Q., Tang, Z.-R. & Xu, Y.-J. Toward Improving the Graphene-Semiconductor Composite Photoactivity via the Addition of Metal Ions as Generic Interfacial Mediator. *ACS Nano* 8, 623-33 (2014).
202. Vignesh, K., Suganthi, A., Min, B.-K. & Kang, M. Photocatalytic activity of magnetically recoverable MnFe₂O₄/g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite under simulated solar light irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.* 395, 373-383 (2014).

203. Pany, S. & Parida, K. M. A facile in situ approach to fabricate N,S-TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposite with excellent activity for visible light induced water splitting for hydrogen evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 8070-7 (2015).
204. Pawar, R. C., Khare, V. & Lee, C. S. Hybrid photocatalysts using graphitic carbon nitride/cadmium sulfide/reduced graphene oxide (g-C₃N₄/CdS/RGO) for superior photodegradation of organic pollutants under UV and visible light. *Dalton Trans.* 43, 12514-27 (2014).
205. Chen, Y., Huang, W., He, D., Situ, Y. & Huang, H. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 14405-14 (2014).
206. Jiao, Y., Jiang, H. & Chen, F. RuO₂/TiO₂/Pt Ternary Photocatalysts with Epitaxial Heterojunction and Their Application in CO Oxidation. *ACS Catal.* 4, 2249-2257 (2014).
207. Chen, J. *et al.* Plasmonic Ag@SiO₂ core/shell structure modified g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic activity. *J. Mater. Res.* 29, 64-70 (2013).
208. Imoberdorf, G. E., Taghipour, F. & Mohseni, M. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Radiation field modeling of multi-lamp , homogeneous photoreactors. 198, 169-178 (2008).
209. Brandi, R. J., Citroni, M. A., Alfano, O. M. & Cassano, A. E. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* 58, 979-985 (2003).
210. Green, D. & Perry, R. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition.* 13, (McGraw Hill Professional, 2007).
211. Simons, S. J. R. *Concepts of Chemical Engineering 4 Chemists.* (Royal Society of Chemistry, 2007).
212. Siegel, R. Net radiation method for transmission through partially transparent plates. *Sol. Energy* 15, 273-276 (1973).
213. Edwards, D. K. Solar absorption by each element in an absorber-coverglass array. *Sol. Energy* 19, 401-402 (1977).
214. Farreras, J. G. & Curc3, D. En *Elimin. Contam. por Fotocat3lisis Heterog3nea* (Blesa, M. A.) (Gr3fica 12 y 50, 2001).

215. Nicole, I., Delaat, J., Dore, M., Duguet, J. & Bonnel, C. Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene. *Water Res.* 24, 157-168 (1990).

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los métodos y metodologías de síntesis de los fotocatalizadores así como los materiales utilizados para su obtención. Se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización químico-físicas, los equipos y metodología de análisis utilizados. Se describe también el sistema de reacción utilizado para el estudio de la degradación de tolueno en fase gas y la base matemática de los estudios de modelado de las eficiencias fotocatalíticas, así como el estudio espectro-cinético realizado.

2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

2.1.1. Materiales empleados

Los materiales empleados para la síntesis de los fotocatalizadores se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores.

Reactivo	Proveedor
Tritón X-100	Sigma-Aldrich
n-heptano	Sigma-Aldrich
1-hexanol	Sigma-Aldrich
Isopropanol	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titanio (Ti(i-PrO) ₄)	Sigma-Aldrich
Nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH)	Alfa Aesar
Melamina	Sigma-Aldrich
Cloruro de manganeso tetrahidratado (MnCl ₂ ·4H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Metanol	Sigma-Aldrich
Agua	Milli-Q por Millipore Corporation

Adicionalmente y como catalizador comercial de referencia se utilizó el TiO₂ P25 Evonik-Degussa, actualmente suministrado por Sigma-Aldrich. Las propiedades más

relevantes de este material según especificaciones comerciales proporcionadas por el fabricante se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Propiedades del TiO₂ P25 suministradas por el fabricante.^a

Propiedad	Valor	Unidades
Pureza	≥ 99,5	%
Tamaño de partícula primario	21 ^a	nm
Área BET	35-65	m ² g ⁻¹
Densidad	4,26	g mL ⁻¹

^aValor promedio: mezcla Anatasa/Rutilo. Rutilo ~5 nm, anatasa~20 nm.

2.1.2. Métodos de síntesis

En este trabajo han sido estudiados sistemas binarios (CeO_x-TiO₂, g-C₃N₄/TiO₂), ternarios (g-C₃N₄/CeO_x-TiO₂, g-C₃N₄-MnO_xOH_y/CeO_x-TiO₂) y sus correspondientes referencias (CeO_x, TiO₂, g-C₃N₄, g-C₃N₄-MnO_xOH_y).

Los óxidos metálicos se obtuvieron utilizando el método de microemulsión inversa. Los fotocatalizadores que presentan en su estructura g-C₃N₄ y g-C₃N₄-MnO_xOH_y, se obtuvieron en un segundo paso utilizando la técnica de deposición por humedad incipiente.

2.1.2.1. Microemulsiones inversas

Se define una microemulsión como un sistema conformado por una fase acuosa, una fase orgánica y un tensoactivo también llamado surfactante; aunque frecuentemente este se usa en combinación con un cosurfactante.¹⁻³ En la Figura 2.1 se muestra un esquema de los tres principales casos que pueden presentarse en los sistemas de microemulsiones en dependencia de la cantidad de cada uno de los componentes. A altas concentraciones de agua, como se observa en la Figura 2.1A, la estructura interna de la microemulsión está compuesta por pequeñas gotas de aceite en una fase continua de agua. Con el incremento de la concentración de aceite se forma una fase bicontinua sin una estructura definida como se observa en la Figura 2.1B. A altas concentraciones de aceite se obtienen los sistemas conocidos como microemulsiones inversas, que están conformados por pequeñas gotas de agua en una fase continua de aceite como se muestra en la Figura 2.1C. Como puede observarse los sistemas son diferentes, pero independientemente de su estructura, una monocapa del tensoactivo separa ambas fases. A escala macroscópica la microemulsión parece ser homogénea, pero molecularmente es heterogénea, siendo sistemas ópticamente isotrópicos y termodinámicamente estables.¹

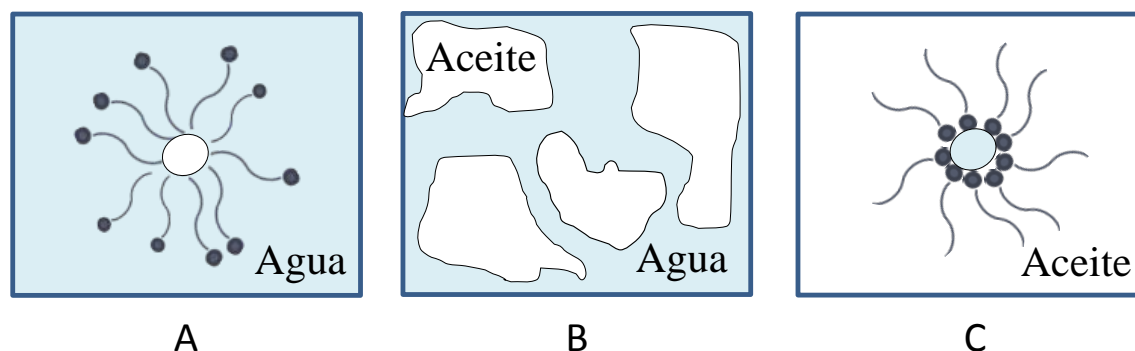


Figura 2.1 Representación esquemática de las estructuras más comunes que pueden encontrarse en microemulsiones. (A) Microemulsión aceite en agua (directa). (B) Microemulsión bicontinua. (C) Microemulsión agua en aceite (inversa).

El empleo de las microemulsiones inversas presenta ciertas ventajas frente a otros métodos tradicionales para la síntesis de fotocatalizadores. Una de las más relevantes es el confinamiento de la fase acuosa en el interior de las micelas que permite la obtención de partículas ultrafinas y prácticamente monodispersas gracias a la restricción espacial, lo cual se debe a que su crecimiento está controlado por el tamaño de las micelas. Este, a su vez, está determinado principalmente por el tipo de surfactante y la relación agua/surfactante empleada.⁴ El esquema que se presenta en la Figura 2.2 muestra el procedimiento común para la síntesis de nanopartículas utilizando microemulsiones inversas. En este caso se presentan dos microemulsiones donde una contiene el precursor y la otra el agente precipitante. Al mezclar las dos microemulsiones ocurre la reacción química.

Pioneros en la utilización de las microemulsiones para la síntesis de catalizadores fueron Gault y colaboradores en su trabajo publicado en 1972, en el cual estudiaron la relación entre los tamaños de partículas y la selectividad en reacciones de hidrogenólisis e isomerización de hexanos.⁵ Posteriormente, las aplicaciones de este método se han multiplicado debido principalmente al potencial control estructural y morfológico que presenta.⁶⁻¹¹

- Metodología de síntesis

Para obtener los sistemas binarios $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$, se utilizó la siguiente metodología:

1. Los componentes orgánicos de la microemulsión se preparan en dos matraces aforados de dos litros cada uno. Para esto se usa tritón X-100, 1-hexanol y n-heptano en proporciones 5/1/1. Esta fase orgánica se mezcla bajo agitación magnética durante 30 minutos.

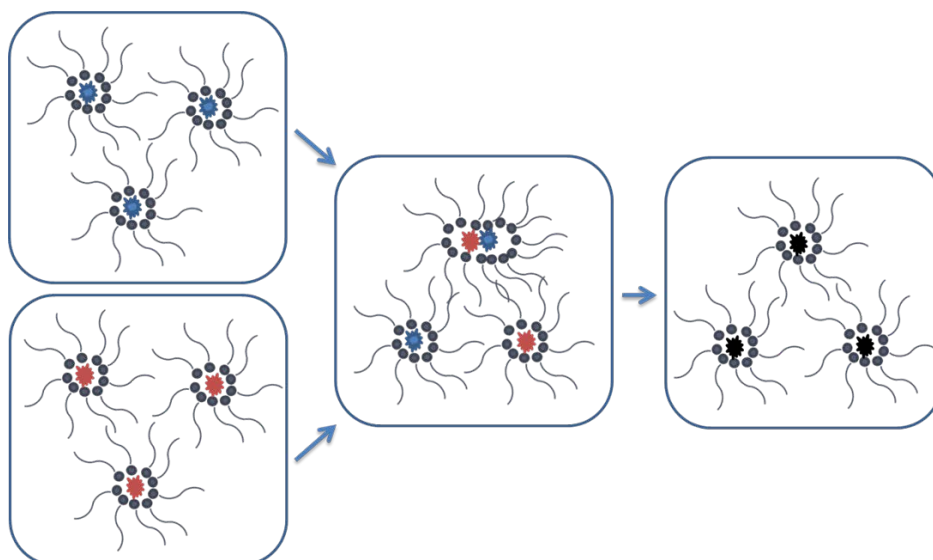


Figura 2.2 Esquema de la preparación de nanopartículas utilizando microemulsiones inversas.

2. Pasado este tiempo, se añade una solución de TMAOH en agua a uno de los matraces y de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua al otro recipiente, manteniéndose bajo agitación magnética durante 1 hora. Las cantidades de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dependen de la concentración final de CeO_2 respecto al TiO_2 que se desea obtener. Las relaciones molares de agua/metal (Ti y Ce) y agua/surfactante fueron en todos los casos 110 y 18, respectivamente.
3. Posteriormente se añade lentamente la microemulsión de TMAOH en la que contiene cerio, momento en el cual ocurre la precipitación del precursor del óxido de cerio.
4. Pasado un minuto, se le añade gota a gota a la microemulsión resultante la cantidad correspondiente de $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ disuelto en isopropanol, que hidroliza al ponerse en contacto con la fase acuosa de la microemulsión. Esta mezcla se deja bajo agitación magnética durante 24 horas.
5. Transcurrido este tiempo, la mezcla se centrifuga para separar el sólido precursor y luego este es lavado varias veces con agua destilada y metanol para eliminar en lo posible los restos orgánicos u otras impurezas.
6. El sólido precipitado se seca en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas, obteniéndose en este punto una muestra seca cuya composición está formada por los precursores de CeO_x y TiO_2 .
7. Finalmente, la cristalización del sólido amorfo se consigue por calcinación en una mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando una rampa de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ obteniéndose los catalizadores de CeO_x y TiO_2 .

Para obtener los óxidos puros de referencia (TiO_2 u CeO_x), el procedimiento es similar, siendo necesario en el caso del TiO_2 , la preparación de una sola microemulsión.

La metodología seguida para la obtención de TiO_2 se resume a continuación:

1. Los componentes orgánicos de la microemulsión se preparan en dos matraces aforados de dos litros cada uno. Para esto se usa tritón X-100, 1-hexanol y n-heptano en proporciones 5/1/1. Esta fase orgánica se mezcla bajo agitación magnética durante 30 minutos.
2. Transcurrido este tiempo, se añade agua manteniéndose bajo agitación magnética durante 1 hora. Las relaciones molares de agua/Ti y agua/surfactante fueron las mismas que las utilizadas para la preparación de los materiales binarios.
3. Posteriormente se le añade a la microemulsión gota a gota el $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ disuelto en isopropanol y se deja bajo agitación magnética durante 24 horas.
4. Luego de las 24 horas bajo agitación magnética, la obtención de la fase anatasa se obtiene siguiendo la misma metodología utilizada para los compuestos binarios (pasos 5-7).

A continuación se describe la metodología utilizada para obtener el CeO_x puro.

1. Los componentes orgánicos de la microemulsión se preparan en dos matraces aforados de dos litros cada uno. Para esto se usa tritón X-100, 1-hexanol y n-heptano en proporciones 5/1/1. Esta fase orgánica se mezcla bajo agitación magnética durante 30 minutos.
2. Pasado este tiempo, se añade una solución de TMAOH en agua a uno de los matraces y de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua al otro recipiente, manteniéndose bajo agitación magnética durante 1 hora. Las relaciones molares de agua/Ce y agua/surfactante fueron 110 y 18, respectivamente.
3. Posteriormente se añade lentamente la microemulsión de TMAOH en la que contiene cerio, momento en el cual ocurre la precipitación del precursor del óxido de cerio. La mezcla resultante se mantiene bajo agitación magnética durante 24 horas.
4. La obtención del sólido cristalino se obtiene siguiendo la metodología de separación y calcinación utilizada en los casos anteriores (pasos 5-7 de la metodología de síntesis de los compuestos binarios).

2.1.2.2. Impregnación por humedad incipiente

Los métodos de impregnación pueden dividirse en varias categorías en dependencia del volumen de la solución en la cual se encuentra el material que quiere depositarse. Cuando el volumen de la solución o suspensión del compuesto que se quiere depositar y el volumen de poros del material soporte son aproximadamente iguales, se conoce como deposición por humedad incipiente. Básicamente consiste en depositar una solución o suspensión con el componente que se quiere depositar sobre el soporte (generalmente un material poroso) y posteriormente retirar la fase líquida por secado o calcinado como se observa en el esquema que se muestra en la Figura 2.3. En estas condiciones la solución fluye a través de los poros del material soporte por capilaridad.¹²⁻¹⁴ En algunos casos se requiere la eliminación de aire de los poros. Si el tamaño de los poros es muy pequeño, la fuerza capilar sobre el aire puede impedir la deposición del componente activo. En estos casos esto puede remediarse realizando la impregnación a vacío o añadiendo un surfactante a la solución.¹⁵ Este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de catalizadores, principalmente debido a su sencillez y el relativamente bajo coste que supone.¹⁶⁻¹⁸

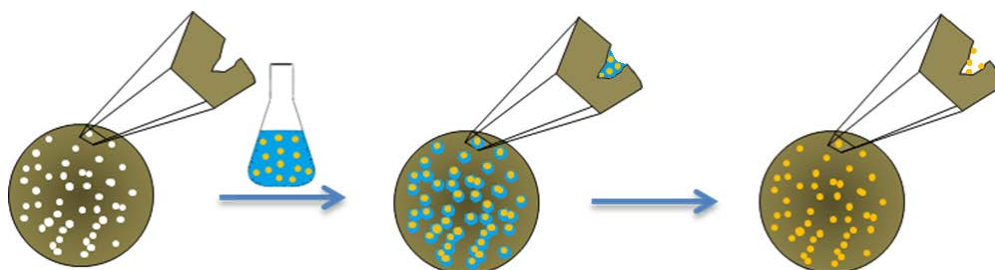


Figura 2.3 Esquema de la preparación de materiales utilizando el método de impregnación por humedad incipiente.

- Metodología de síntesis

En los catalizadores que conforman las series $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ la deposición del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ o $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ se realizó utilizando el método de deposición por humedad incipiente. Estos materiales fueron sintetizados en un paso previo según la siguiente metodología.

- Obtención del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$

La obtención del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se realizó por calentamiento directo de Melamina.¹⁹ Se calcinaron 5 g de Melamina en un recipiente semi-cerrado para evitar la sublimación a $580\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Esta temperatura se alcanzó utilizando una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

- Obtención del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$
 1. Se preparó una disolución a 10 mM de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua.
 2. Paralelamente se preparó una suspensión, uniformemente dispersada por ultrasonificación durante 30 min, de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en 200 mL agua con una concentración de $0,5 \text{ g mL}^{-1}$.
 3. Posteriormente se añadió la solución que contiene Mn a la suspensión de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y se mantuvo bajo agitación magnética durante 1 hora.
 4. El sólido precursor fue separado por centrifugación y lavado varias veces con agua destilada para eliminar los cloruros y las especies de Mn que no se encontraban fuertemente adsorbidas en la superficie del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$.
 5. Finalmente, el sólido se seca a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas obteniéndose el material $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$.

La impregnación final sobre los óxidos de los componentes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ o $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ se realizó de acuerdo a la metodología siguiente:

1. Se determinó la cantidad de etanol máxima que absorbe el TiO_2 sintetizado por microemulsiones. El valor obtenido para todas las muestras fue de aproximadamente $0,6 \text{ mL g}^{-1}$.
2. Se preparó una suspensión del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ o $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ con las cantidades necesarias según la concentración final deseada en 1,2 mL de etanol. Esta suspensión corresponde a la cantidad de etanol necesaria para depositar por humedad incipiente una masa de 2 g de catalizador.
3. A continuación, esta suspensión se agregó gota a gota sobre el óxido correspondiente en las etapas necesarias, para obtener al finalizar la deposición un material con textura arcillosa. Durante este proceso se facilita la mezcla del sólido y el líquido utilizando un mortero.
4. Una vez finalizada la impregnación, el sólido se seca en una estufa durante 12 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA DE LOS CATALIZADORES

Los fotocatalizadores obtenidos se caracterizaron utilizando una serie de técnicas en dependencia de la información requerida. En su conjunto, permiten estudiar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas de manera global. En la

Tabla 2.3 se resumen las técnicas utilizadas y el tipo de información que aportan a esta memoria.

Tabla 2.3 Técnicas de caracterización químico-físicas utilizadas para el estudio de los catalizadores sintetizados.

Técnica	Propiedad determinada
Espectroscopia de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Composición química
Espectroscopia emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- OES)	
Difracción de rayos X (XRD)	Fases cristalinas, tamaño de partícula primario, microtensiones, dimensiones de celda
Espectroscopia Raman	Fases cristalinas
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT)	Grupos Superficiales
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	Distribución y homogeneidad de fases, composición química, tamaño de partículas primario y secundario, distribución de tamaños de partícula, morfología de agregados
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Estado de oxidación y composición química de especies en superficie
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, tamaño de poros, diámetro de poros, volumen de poros, distribución de poros (micro y mesoporos)
Porosimetría de mercurio	Porosidad (meso y macroporos)
Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-vis)	Energía de banda prohibida
Espectroscopia de fotoluminiscencia	Luminiscencia
Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)	Estado de oxidación del componente de Mn, medida de radicales

2.2.1. Análisis químico elemental

El análisis elemental de los fotocatalizadores se llevó a cabo utilizando dos técnicas: espectrometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total y espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo. Para la determinación de las concentraciones atómicas de cerio y titanio en los compuestos binarios obtenidos por microemulsión se utilizó TXRF, mientras que los estudios realizados para determinar las concentraciones de los componentes g-C₃N₄ y g-C₃N₄ modificado con la especie de Mn se realizaron utilizando la técnica ICP-AOS.

2.2.1.1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de la radiación generada al excitar una muestra con rayos X. La radiación incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación fluorescente o secundaria; con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración de los elementos en la muestra. Analizando la posición de los máximos de intensidad se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas (análisis de proporciones másicas) y añadiendo un elemento patrón de concentración conocido se obtiene la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

La técnica de reflexión total de fluorescencia de rayos X está basada en estos principios, con la ventaja que elimina la posible dispersión proporcionando una mayor sensibilidad en la medición. Estas características, unidas a su carácter no destructivo, hacen de la fluorescencia de rayos X una técnica muy útil para el análisis químico, puesto que permite determinar simultáneamente un gran número de elementos, de forma tanto cualitativa como cuantitativa y semicuantitativa.²⁰ Otros detalles relacionados con esta técnica pueden consultarse en libros especializados.^{21,22}

- Equipo y metodología de análisis

Para el análisis mediante TXRF se utilizó un espectrómetro Seifert EXTRA-II equipado con dos líneas de rayos X, ánodos de Mo y W y un detector de Si(Li) con un área activa de 80 mm y una resolución de 157 eV a 5,9 keV (Mn $K\alpha$). Para llevar a cabo los análisis se utilizó la fuente de Mo, filtrando la radiación con una película de Nb de 50 mm. Las muestras se analizaron en el intervalo de 0 a 20 keV. Con el objetivo de obtener 5000 cuentas en un tiempo aceptable y para todas las mediciones, se emplearon como condiciones de excitación un potencial de 50 kV y una intensidad de entre 5 y 25 mA.

2.2.1.2. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica de análisis elemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de cualquier tipo de muestra con

reproducibilidad, precisión y exactitud, de manera simple, rápida y económica.²³ El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. El fundamento de esta técnica se basa en la excitación de un electrón que se encuentra en el estado fundamental hasta un nivel energético superior gracias a la absorción de radiación electromagnética, quedando el átomo excitado. Cuando el átomo excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental, 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. El sistema se basa en la observación de los espectros de emisión; los átomos excitados o ionizados emiten radiaciones (características para cada elemento) que una vez focalizadas sobre un monocromador, se transforman eléctricamente en datos de los que se obtienen resultados cualitativos y cuantitativos. Los detalles teóricos, aplicaciones y equipamiento pueden ser consultados en libros especializados.^{24,25}

- Equipo y metodología de análisis

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. 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.

2.2.2. Difracción de rayos X

Los rayos X tienen longitudes de onda lo suficientemente energéticas para penetrar los sólidos, permitiendo estudiar su estructura interna. Es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de fases y permite determinar cuantitativamente tamaños de partícula primario, microtensiones de la red cristalina y parámetros de celda. La teoría de la técnica puede encontrarse en libros de física del estado sólido^{26,27} y otras contribuciones más especializadas en las cuales, además de describir la técnica, se analizan sus aplicaciones y extensión de la técnica a estudios *in situ*.²⁸⁻³¹

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (ver Figura 2.4.):²⁸⁻³⁰

$$2 d \sin \theta = n \lambda; n = 1, 2, \dots \quad 2.1$$

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

- Equipo y metodología de análisis

Los espectros de difracción de rayos X utilizados para el estudio de los catalizadores se realizaron en diferentes condiciones y utilizando dos equipos diferentes.

Para todas las muestras se utilizó un difractómetro Seifert XRD 3000P usando radiación Cu ($K\alpha$) con un filtro de níquel, operando a 40 kV y 40 mA, entre 20-90° (2θ) con un paso de 0,02° y un tiempo de 2 segundos por punto. Utilizando este equipo, se estudió también la evolución de las fases cristalinas de los catalizadores CeO_x-TiO₂ en función de la temperatura mediante el uso de una cámara de reacción, siendo fijada a 500 °C.

La serie CeO_x-TiO₂ fue estudiada también en la línea ID15 del Sincrotrón Europeo con sede en Gerenoble (ESRF). En este caso se utilizó una energía de 69,525 keV y un detector 2D (Pixium 4700) localizado a 1100 mm de la muestra.

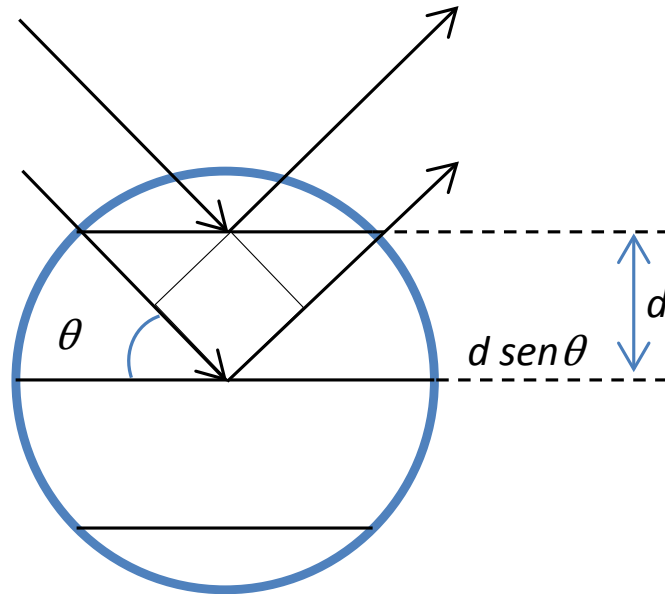


Figura 2.4 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.
Descripción geométrica de la ley de Bragg.

El análisis de los datos se realizó utilizando los programas X'Pert HighScore Plus v. 2.2.1 y PowderCell v2.3. La identificación de las diferentes fases cristalinas obtenidas utiliza los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

Los tamaños de partícula y las microtensiones en los cristales fueron determinadas utilizando el método de Williamson-Hall (Ecuación 2.2).³²

$$\beta_{Total} = \beta_{Tamaño\ de\ partícula} + \beta_{Microtensiones} = \frac{0,9\lambda}{t\cos\theta} + \frac{4(\varepsilon^2)^{1/2}\text{sen}\theta}{\cos\theta} \quad 2.2$$

Donde β_{Total} es la anchura a mitad de altura del pico utilizado, $\beta_{Tamaño\ de\ partícula}$ y $\beta_{Microtensiones}$ son las contribuciones al ancho de pico por el tamaño de la partícula y las microtensiones, respectivamente. $(\varepsilon^2)^{1/2} = \left(\frac{\Delta d^2}{d}\right)^{1/2}$ es un parámetro asociado a las microtensiones; donde Δd es la variación en el espaciado de pico.

La representación de β_{Total} frente a $4\text{sen}\theta$ permite obtener el tamaño de partícula a partir de la ordenada en el origen y las microtensiones $(\varepsilon^2)^{1/2}$ a partir de la pendiente.

Esta técnica también permite determinar los parámetros de celda de los óxidos cristalinos. Para la fase fluorita (sistema cúbico: parámetro de celda a ; $\alpha = 90^\circ$) del óxido de cerio puede ser utilizada la Ecuación 2.3.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad 2.3$$

El volumen de la celda cúbica (V) puede determinarse como:

$$V = a^3 \quad 2.4$$

En el caso de la fase anatasa (sistema tetragonal: parámetros de celda $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), al que pertenecen las fases estudiadas en esta memoria, la relación entre los espaciados y las constantes de celdilla se determinan por la Ecuación 2.5.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.5$$

El volumen de celda de la estructura tetragonal (V) puede determinarse según la Ecuación 2.6.

$$V = a^2c \quad 2.6$$

2.2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman está basada en la dispersión inelástica de fotones por interacción con la polarizabilidad del sólido. La Figura 2.5 muestra un esquema típico de la representación de los procesos de dispersión. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja hasta el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman *Stokes*. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman *anti-Stokes*. Dada que existe mayor probabilidad de identificar desplazamientos en la zona *Stokes* a temperaturas moderadas y que proporcionan la misma información, generalmente esta es la utilizada.³³ Una de las principales desventajas de la técnica es su pequeña sección eficaz, ya que la mayoría de la intensidad dispersada pasa principalmente a la dispersión *Rayleigh*, la cual es aproximadamente tres órdenes de magnitud superior a la *Stokes*. Obviamente, incrementando la intensidad del láser se incrementan todas las intensidades, sin embargo esto puede provocar procesos de desorción o de degradación de los materiales que se quieren estudiar. Los detalles sobre la teoría y análisis avanzados de materiales utilizando espectroscopia Raman pueden consultarse en libros y contribuciones especializadas.^{33,34} Multitud de estudios catalíticos han utilizado esta técnica,^{34,35} resultando especialmente interesante la revisión y discusión realizada por Mestl y Srinivasan.³⁶

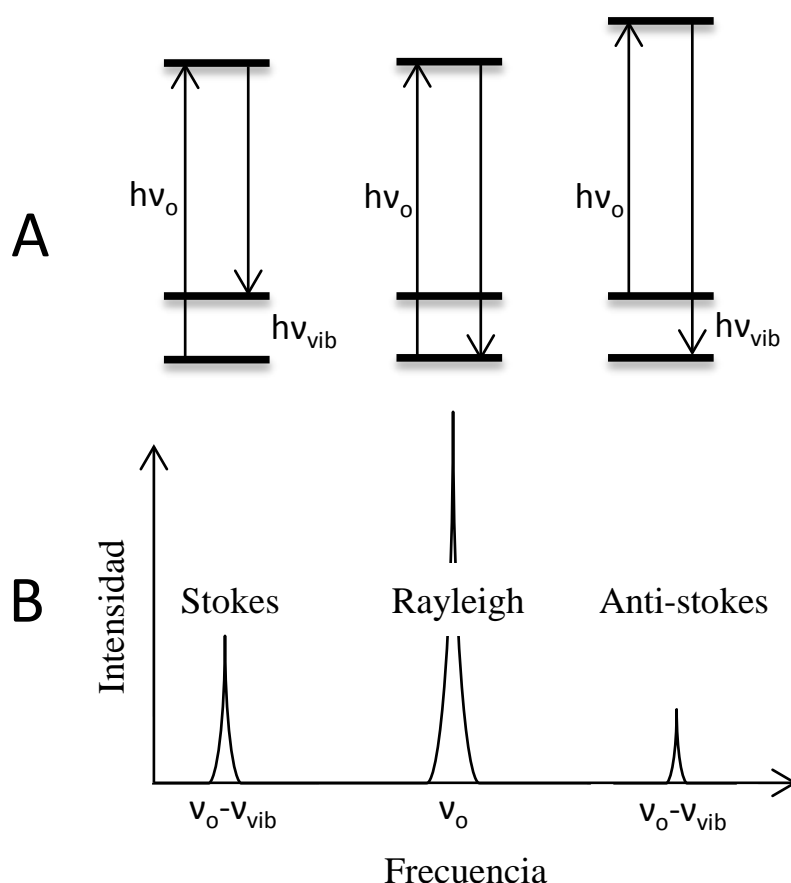


Figura 2.5 (A) Transiciones posibles. (B) Representación esquemática de un espectro Raman.

- Equipo y metodología de análisis

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro iHR320 Horiba Jobin-Yvon equipado con un láser He:Ne a 633 nm, usando una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se disponen en polvo finamente molido sobre un soporte de vidrio. Para cada muestra se sumaron 500 espectros con un tiempo de acumulación total entre 3 y 5 minutos.

2.2.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de los grados vibracionales del material, dando lugar a bandas de absorción en el intervalo de energía del infrarrojo. En el modo de reflectancia difusa, las muestras pueden ser medidas en polvo lo cual es una ventaja respecto a otros métodos en los cuales es más probable la existencia de problemas de difusión. En particular, la técnica resulta especialmente útil para la identificación de moléculas y compuestos que presentan vibraciones entre 50 y 5000 cm^{-1} . La presencia de ciertos

enlaces como C=O, N-H, O-H, etc, se manifiestan a través de líneas características de las vibraciones asociadas a dichos enlaces, permitiendo su identificación. La cuantificación de la intensidad se realiza mediante la función de Kubelka-Munk (Ecuación 2.7), que transforma el espectro medido en un espectro comparable a otro.

$$f(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad 2.7$$

Donde $f(R_{\infty})$ es el espectro corregido, K el coeficiente de absorción, S el coeficiente de dispersión y R_{∞} la reflectancia de la muestra medida a una distancia de penetración infinita.

La posibilidad de identificación de hidroxilos (incluso de diferente naturaleza)³⁷ o la identificación de los enlaces presentes en la estructura convierten a la espectroscopia infrarroja en una técnica muy importante para el estudio de procesos catalíticos y específicamente fotocatalíticos.³⁸

- Metodología y equipo de análisis

Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker Vertex 80 FTIR a temperatura ambiente sobre los materiales en polvo depositados sobre un soporte adecuado. Estos se determinaron por acumulación de 25 barridos con un tiempo total de acumulación de entre 3-5 minutos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para el tratamiento de los datos se utilizó el programa OPUS v7.0.

2.2.5. Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica permite determinar el tamaño y forma de partículas por lo que se ha convertido en una técnica común para la caracterización de materiales catalíticos. En un equipo típico un haz de electrones de alta energía inciden sobre la muestra. Como la atenuación del haz depende de las propiedades de la muestra (espesor, densidad, etc) los electrones transmitidos producen una proyección en dos dimensiones que posteriormente es amplificada para obtener la imagen final. También puede aportar información sobre la estructura interna de las partículas mediante detección de rayos X producidos por la interacción de los electrones con el material estudiado. De esta forma y como cada elemento tiene un espectro de emisión característico, constituye un método de análisis elemental comúnmente utilizado para el estudio de sistemas catalíticos. Debido a esto, es muy común que los microscopios estén equipados con detectores de energía dispersiva de rayos X (EDX).

En microscopios modernos existe la posibilidad de estudiar los materiales en modo STEM (microscopia electrónica de transmisión con barrido). En este caso el proceso es similar al descrito para el caso del TEM pero al sistema de medición se le añade un sistemas de bobinas deflectoras, las cuales permiten barrer el haz de electrones sobre la superficie de la muestra³⁹ y obtener señales de interferencia entre los haces difractados y transmitidos. En modo STEM es posible obtener tres tipos de imágenes en función del detector utilizado: imágenes de campo claro (BF), imágenes de campo oscuro (DF) e imágenes de contraste Z (HAADF), según se muestra en la Figura 2.6. Las imágenes BF se obtienen con los detectores que recogen los electrones que difractan cerca del eje óptico (a bajos ángulos). En cambio las imágenes DF se forman con los electrones difractados a ángulos altos, los cuales se recogen por un detector en forma de anillo (ADF). Finalmente, las imágenes de contraste X están formadas por los electrones que recoge un detector anular (el mismo que en las DF) pero con los electrones que están dispersados a muy altos ángulos. De esta forma, las imágenes BF y DF están formadas por la contribución de la dispersión elástica e inelástica, mientras en el caso de las de contraste Z solo se hace uso de la dispersión inelástica.³⁹

Más detalles sobre las bases de la microscopia y especialmente sobre microscopia electrónica pueden encontrarse en libros especializados.^{39,40} A pesar de sus múltiples aplicaciones,^{41,42} la desventaja principal de esta técnica es su relativamente baja representatividad considerando que la cantidad de muestra observada es siempre una pequeña parte de la muestra original.³⁹

Los microscopios pueden estar equipados para realizar estudios de tomografía electrónica. La tomografía es una técnica matemática que trata de derivar los valores de una función real definida en un espacio n-dimensional a partir de sus proyecciones en espacios de dimensión más reducida.^{43,44} De esta forma utilizando algoritmos de reconstrucción tomográfica para obtener la estructura tridimensional final,^{43,44} es posible estudiar en tres dimensiones sistemas complejos que van desde estructuras celulares hasta nanopartículas, lo cual supone un nivel superior en la profundidad de análisis morfológicos.

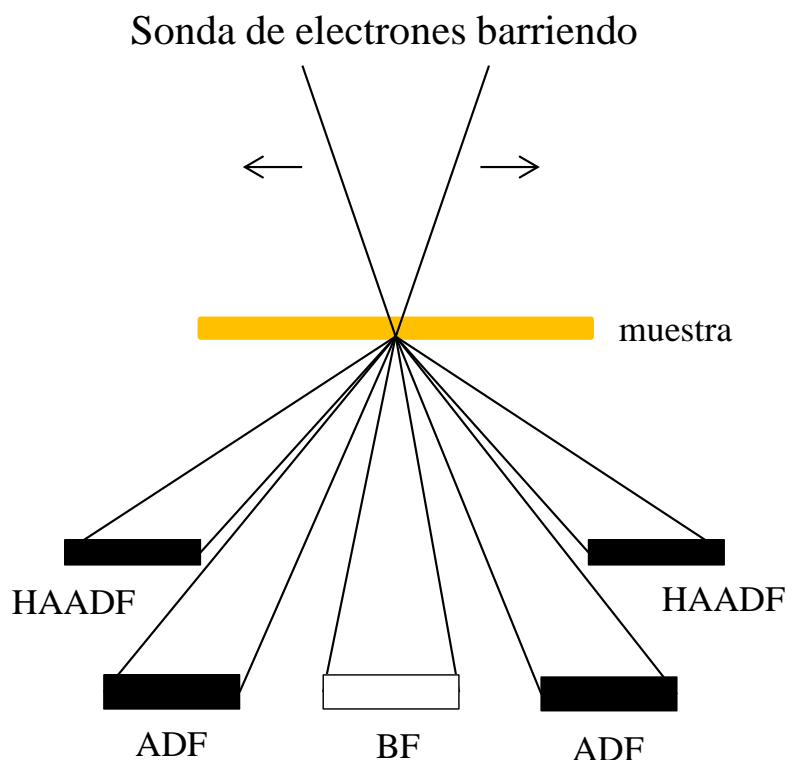


Figura 2.6 Formación de la imagen en modo STEM en función de los distintos detectores disponibles.

- Equipo y metodología de análisis

Los estudios de TEM fueron realizados utilizando dos equipos diferentes. Las imágenes de alta resolución y el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) para las cuatro series fueron obtenidos utilizando un microscopio JEOL 2100F TEM/STEM. Para los análisis EDX se utilizó un tamaño de haz de aproximadamente 1 nm y un detector INCA x sight (Oxford Instruments). Las muestras se prepararon depositando las partículas a partir de una suspensión de las mismas en etanol sobre una rejilla de cobre que soportaba una lámina de carbono perforada.

El estudio realizado para los aglomerados de la serie $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ fue realizado en un microscopio JEOL 2010 TEM/STEM perteneciente a la Universidad de Cádiz utilizando un detector HAADF. La distribución de tamaño de partícula secundario se determinó a partir de las imágenes de 100 agregados obtenidos en modo STEM-HAADF. Los estudios tomográficos en modo HAADF-STEM utilizaron una única serie de inclinación en un intervalo angular de -70° a $+70^\circ$ con un paso de 2° . En este caso se utilizó un soporte especial ultra fino Fischione. Las reconstrucciones tomográficas se realizaron utilizando una rutina iterativa que optimiza el volumen reconstruido de acuerdo a las proyecciones obtenidas en las tres dimensiones utilizando el programa Amira 3D.

2.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de catalizadores puesto que provee información de la composición elemental en superficie, el estado de oxidación de los elementos y en determinados casos los niveles de dispersión entre fases diferentes. Esta técnica está basada en el análisis de la distribución de energía cinética 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.⁴⁵ En 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 el electrón correspondiente al vacío. Se basa por tanto en el efecto fotoelectrónico postulado por Einstein y la energía cinética máxima (E_k) se rige por la Ecuación 2.8.

$$E_k = h\nu - E_B - W_F \quad 2.8$$

Donde $h\nu$ es la energía incidente, E_B la energía del nivel excitado y W_F es la función de trabajo del sistema muestra-espectrómetro.

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 nm. La mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en colisiones inelásticas con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0,5 y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las 5 a 10 primeras capas del sólido. Al medir la energía de enlace y la intensidad de los picos de los fotoelectrones que provienen de la muestra, se puede identificar cada uno de los elementos químicos que componen la superficie y se puede obtener la concentración atómica relativa. La forma y energía de cada uno de los picos de fotoelectrones permiten determinar los tipos de enlaces entre los diferentes átomos que se encuentran en la superficie del material. Más detalles sobre la teoría que soporta esta técnica y aplicaciones en estudios catalíticos han sido presentados en libros y contribuciones especializadas.^{45,46}

- Equipo y metodología de análisis

La caracterización de los catalizadores mediante XPS se realizó sobre pastillas prensadas de 4 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. El equipo utilizado fue un espectrómetro SPECS GmbH con sistema UHV con analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD, empleando una fuente de rayos X de Al no monocromático de 120 W y 20 mA que aporta una energía de excitación de 1486,2 eV.

Se analizaron las bandas correspondientes a los orbitales Ti2p, Ce3d, O1s y C1s para los catalizadores que tiene en su estructura CeO_x y TiO_2 . En el caso de los materiales con componentes g- C_3N_4 , adicionalmente se analizó la región XPS N1s. La región XPS Mn2p fue estudiada en el componente de Mn presente en el sistema ternario 1g-Mn/0,025CeTi y su referencia g-Mn. Para calibrar la energía de ligadura se utilizó como patrón interno el pico correspondiente al enlace C-C de la región XPS C1s (BE = 284,6 eV). En todas las mediciones se realizaron inicialmente barridos generales para identificar los elementos presentes en la muestra y luego se registraron con más detalle las bandas correspondientes a las regiones de interés.

En todos los casos el espectro XPS se resuelve en varias componentes tras la determinación de la línea base (*Shirley-type*). 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 CasaXPS v2.3.15.

El procedimiento de ajuste y los parámetros utilizados para el ajuste de la compleja región XPS Ce3d han sido discutidos y detallados en la bibliografía especializada.⁴⁷⁻⁵² No obstante a continuación se describe la nomenclatura utilizada y algunas consideraciones realizadas.

La presencia simultánea de especies Ce^{3+} y Ce^{4+} (CeO_2 y Ce_2O_3) dificulta grandemente el análisis considerando que pueden existir hasta 10 contribuciones en una región de aproximadamente 35 eV y varias zonas de solapamiento. Esto se deriva de la naturaleza electrónica del ion Ce en sólidos, conocida como de valencia mixta, que no permite una descripción sencilla tanto del estado fundamental (caso de estados de cerio reducidos) como de todos los excitados alcanzados en XPS. Hay que recordar que como cualquier espectroscopia, es una técnica de estado final, que debe usarse para describir los estados electrónicos responsables de las distintas contribuciones observadas en el espectro.

Como es conocido, el espectro XPS de CeO_2 está dominado por un juego de tres picos denotados por orden de incremento de energía de ligadura como v , v'' y v''' en la región “5/2” así como u , u'' y u''' en la región “3/2”. Los picos v'' y u'' corresponden, en una representación electrónica sencilla, a una configuración de estado final dominante $3d_{(5/2, 3/2)}^{-1} 4f^1 V^n$ (donde V corresponde a la valencia no dominada por estados 3d), mientras los restantes corresponden a picos satélites *shake-up*, en las que hay excitaciones electrónicas adicionales a la descrita para v'' y u'' , con configuraciones dominantes $3d_{(5/2, 3/2)}^{-1} 4f^1 V^{n-1}$ y $3d_{(5/2, 3/2)}^{-1} 4f^1 V^{n-2}$.

La contribución de Ce_2O_3 en los espectros XPS de los sistemas catalíticos presenta un total de cuatro señales (las de mayor intensidad observadas en el óxido puro) descritas en orden de incremento de energía de ligadura, como: v^0 y v' (5/2) y u^0 y u' (3/2). Dichas contribuciones están asociadas a la configuración de valencia mixta ($4f^1-4f^2$), estando relacionadas con el pico principal (sin excitaciones adicionales) y a un único satélite *shake-up*.⁴⁷⁻⁴⁹

La presencia de las dos especies (CeO_2 y Ce_2O_3) provoca interferencias por solapamiento entre las contribuciones v y v' y especialmente entre v''' y u^0 . En nuestro caso, en los ajustes correspondientes a las muestras 0,01CeTi, 0,025CeTi y 0,05CeTi los picos u^0 y v^0 no son matemáticamente identificables por su limitada intensidad, resultado que concuerda con lo indicado por Romeo y colaboradores.⁵¹

Con las restricciones siguientes para el ajuste: (1) la diferencia de energía entre dos picos u y v es fija e igual para todas las parejas 5/2-3/2 y (2) la intensidad relativa entre estos dos picos u y v de cada pareja es fija, siendo la segunda 1,5 veces la de la primera. Dichas restricciones derivan del trabajo teórico de Kotani y colaboradores⁴⁸ y se fijan como aproximación razonable, dado el alto número de grados de libertad asociado a un ajuste con 10 picos y el importante solapamiento entre contribuciones.

Los porcentajes de Ce^{3+} y Ce^{4+} y la relación Ce/Ti se determinaron utilizando las Ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente.

$$\% \text{Ce}^{y+} = \frac{A_{\text{Ce}^{y+}}}{A_{\text{Ce}^{3+}} + A_{\text{Ce}^{4+}}}, y = 3,4 \quad 2.9$$

$$\frac{\text{Ce}}{\text{Ti}} = \frac{A_{\text{Ce}}/S_{\text{Ce}}}{A_{\text{Ti}}/S_{\text{Ti}}} \quad 2.10$$

Donde S_{Ce} y S_{Ti} son los factores de sensibilidad atómica (de Wagner) para el cerio y el titanio y sus valores son 10 y 1,8, respectivamente.⁴⁵

2.2.7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ se basan en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido sobre la superficie de la muestra. 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. Se analizan las cantidades de gas adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción, que se obtiene midiendo el volumen de gas adsorbido en la muestra por disminución de la presión en la fase gaseosa. Las isotermas de adsorción pueden agruparse en seis grupos.⁵³ De esta forma es posible asociar determinada morfología con la forma en que se presentan los ciclos de histéresis.

- Equipo y metodología de análisis

Las isotermas de adsorción-desorción se determinaron con un equipo Micromeritics ASAP 2420 por adsorción de N₂ a -196,15 °C tras desgasificación de las muestras a 140 °C para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies adsorbidas.

Los valores de área superficial se determinaron a partir de la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.⁵⁴ El método BET está basado en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de condensación de los mismos según la Ecuación 2.11.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad 2.11$$

Donde P es la presión de equilibrio, P_0 la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa $\frac{P}{P_0}$, V_m el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción.

Cabe destacar que el método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isotermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que la representación de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ se ajuste a una línea recta.

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 . Conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica (S_g) viene determinada por la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{V_m N A_m}{V_{mol}} \quad 2.12$$

Donde N es el número de Avogadro ($6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_m es el área de la molécula adsorbida (cm^2) y V_{mol} es el volumen de un mol de gas en condiciones normales ($22,41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar también la distribución de radios del adsorbente, lo que se utilizó para determinar la distribución, tamaño de los poros y volumen de poros. En todos los casos, la distribución que se presenta se determinó utilizando la rama de adsorción. El tratamiento de los datos se realizó utilizando el programa Micromeritics ASAP v2.4. Finalmente, la micro-meso porosidad de las muestras (Φ) se determinó utilizando la Ecuación 2.13.

$$\Phi = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) \quad 2.13$$

Donde ρ_b es la densidad del material (g m^{-3}) y ρ_s es la densidad del sólido (g m^{-3})

2.2.8. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio permite determinar el tamaño de poros de los materiales analizados en el intervalo de mesoporos (cerca a su límite superior de 50 nm) y macroporos (diámetro de poros mayor a 50 nm). Esta técnica se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. De esta forma, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión (P) para su introducción que es inversamente proporcional al diámetro de poros (d_p) según la Ecuación 2.14.⁵⁵⁻⁵⁸

$$d_p = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad 2.14$$

Donde θ es el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido y γ la tensión superficial del mercurio.

- Equipo y metodología de análisis

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 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 (15-200 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 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. Para la aplicación de la Ecuación 2.14, se asumió $\gamma = 484 \text{ mN m}^{-1}$ la cual es la tensión superficial del mercurio puro a 25 °C y un ángulo de contacto $\theta = 141^\circ$, de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC.⁵⁹ La macroporosidad de las muestras se determinó utilizando la Ecuación 2.13.

2.2.9. Espectroscopia ultravioleta visible

La espectroscopia UV-vis se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. En dicho intervalo se generan fundamentalmente transiciones electrónicas de niveles cercanos a la banda de valencia. Es una técnica muy útil para el análisis cualitativo y la determinación estructural de especies así como una técnica clásica para el análisis cuantitativo.⁶⁰ La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra y se ha convertido en una técnica de caracterización básica para estudios fotocatalíticos, debido a que a partir del espectro resultante puede determinarse la energía de banda prohibida de los semiconductores estudiados con un alto nivel de exactitud.^{61,62} También ha sido utilizada para estudiar el estado de coordinación de especies implicadas en sistemas catalíticos.⁶⁰

Como consecuencia de las distorsiones espectrales debido a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente, 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.⁶⁰ De igual forma que en el caso de la espectroscopia infrarroja descrita en la Sección 2.2.4, es necesario la transformación de Kubelka-Munk (ver Ecuación 2.7), 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.

- Equipo y metodología de análisis

Los espectros UV-vis en reflectancia difusa descritos en esta memoria se registraron en un espectrómetro Shimadzu UV2100, utilizando BaSO₄ como referencia y en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 900 nm con un paso de 1nm. Las mediciones se realizaron sobre muestras en polvo molidas suficientemente para despreciar la contribución del tamaño de partícula secundario. Se obtuvieron los espectros en valores de tanto por ciento de reflectancia que fueron posteriormente convertidos a unidades de absorbancia Kubelka-Munk.

A partir de los espectros UV-vis se determinó el valor de energía de banda prohibida de los semiconductores analizados.

Considerando que el coeficiente de absorción α está definido por la Ecuación 2.15.

$$\alpha = -\ln R \quad 2.15$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad. El coeficiente en el borde de absorción está definido por la Ecuación 2.16.

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad 2.16$$

Donde B es una constante de absorción, $h\nu$ es la energía absorbida (eV), E_g es la energía de banda prohibida (eV) y n toma los valores 1/2 o 2 según se trate de una transición directa o indirecta, respectivamente.⁶³ 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 $h\nu$ permite obtener 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 banda prohibida. Todos los catalizadores utilizados en este trabajo dominados por la presencia de los componentes TiO₂ o g-C₃N₄ se consideraron semiconductores indirectos; siendo $n = 1/2$ para todas las muestras.

2.2.10. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva y un método altamente sensible para estudiar las propiedades electrónicas de los materiales, especialmente en sus estados excitados. La fotoluminiscencia puede definirse como la radiación emitida por una molécula o un sólido excitado por absorción de fotones (fotoexcitación). La fotoluminiscencia es una de las técnicas más potentes para estudiar sitios activos de catalizadores sólidos y especialmente estructuras altamente dispersas.^{64,65}

En muchos casos, los mejores catalizadores se obtienen en presencia de la fase activa o de alguno de los componentes en concentraciones muy bajas (por debajo de 1 % en peso) y se originan mediante interacciones específicas entre los diferentes componentes. En estos casos, muchas de las técnicas de caracterización convencionales no son sensibles a esta concentración imposibilitando el estudio de las propiedades electrónicas. Sin embargo, la espectroscopia de fotoluminiscencia es altamente sensible permitiendo el estudio de estructuras activas, especialmente en sistemas con contenidos de óxidos por debajo del 0,1 % en peso.⁶⁶ Particularmente es una técnica muy importante para estudiar procesos fotocatalíticos ya que permite obtener información sobre la relación que existe entre la naturaleza de los sitios activos y la eficiencia de captura, movilidad y transferencia de cargas.⁶⁴ Un experimento típico de fotoluminiscencia en un semiconductor puede dividirse en tres etapas. (1) La excitación con energía igual o superior a la energía de banda prohibida. En estas condiciones se generan pares electrón-hueco debido a la transferencia de electrones desde la banda de conducción a la banda de valencia. (2) La distribución de electrones y huecos tienden a relajarse nuevamente a su estado fundamental. Esta relajación no radiativa es causada por transferencia de energía a la red cristalina (excitación de vibraciones de la red paso a paso). (3) Finalmente, pares de huecos y electrones recombinan emitiendo energía. Parte de esta energía es emitida como luminiscencia aunque pueden también disiparse en otras formas como calor.

- Equipo y metodología de análisis

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente sobre pastillas de 1 cm de diámetro y 0,5 mm de espesor preparadas por un ligero prensado. Los experimentos se realizaron excitando las muestras con luz UV (280 nm) o visible (420 nm) en dependencia del estudio realizado y registrando la intensidad de emisión en el intervalo de 200 a 900 nm con tiempos de acumulación entre 3 y 6 min. Para evitar la saturación del detector provocado por la elevada luminiscencia del componente g-C₃N₄ se utilizaron filtros neutros con transmitancia de 2 %.

Debido a que las diferencias de absorción entre las muestras CeO_x-TiO₂ en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente a la luz visible son considerables, el análisis se realizó comparando la fotoluminiscencia de la muestra real con la fotoluminiscencia de las correspondientes muestras teóricas determinadas a partir de los valores de emisión de los componentes puros de acuerdo a su relación molar.

Los espectros de fotoluminiscencia expresados en función de la energía fueron determinados utilizando la Ecuación 2.17.⁶⁷

$$PL(E) = PL(\lambda) \frac{hc}{E^2} \quad 2.17$$

Donde $PL(E)$ es la intensidad de luminiscencia en función de la energía, $PL(\lambda)$ la intensidad de luminiscencia en función de la longitud de onda, h la constante de Plank ($4,13566733 \times 10^{-15}$ eV s), c la velocidad de la luz (299792458 m s⁻¹) y E la energía (eV).

2.2.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica consiste en inducir transiciones entre los subniveles Zeeman electrónicos de un sistema paramagnético (ion, radical, electrón libre, etc.) aplicando un campo electromagnético de frecuencia, polarización e intensidad adecuados. Desde el punto de vista mecanocuántico, la inclusión de la energía adicional rompe la degeneración del momento angular, de forma que se produce una separación de niveles discretos de energía en función de la orientación del momento angular respecto al campo magnético aplicado. Si se supone que el momento angular está causado exclusivamente por el espín electrónico la energía que adquiere un electrón está definida por la Ecuación 2.18.²³

$$E = -\mu H = ge \beta HS \quad 2.18$$

Donde ge es un parámetro asociado al espín electrónico conocido como valor de g del Electrón libre, β es la constante denominada magnetón de Bohr ($\beta = 9,2741 \times 10^{-21}$ erg/gauss) y S la componente en la dirección correspondiente del momento angular de spin. En el caso de un solo electrón ($S = 1/2$). Existe únicamente dos posibles valores de S ($1/2$ y $-1/2$) y por lo tanto, los valores de energía que puede adquirir el dipolo al someterle a un campo magnético son $E = \pm 1/2 ge \beta H$ denominados niveles de Zeeman.

Cuando el sistema paramagnético forma parte de una red cristalina, el campo cristalino produce típicamente varias líneas en el espectro de EPR; entonces se dice que el espectro presenta estructura fina. Un análisis detallado muestra que la posición de esas líneas depende drásticamente de la orientación de la muestra respecto del campo magnético. Con esta técnica se analiza la anisotropía de los espectros (tanto de la estructura fina como de la estructura hiperfina) determinando la posición y el número de líneas de resonancia.⁶⁸ Esta información, junto con el conocimiento de la estructura de la red

cristalina del material, permite establecer un modelo concreto para el centro estudiado por EPR.

- Equipo y metodología de análisis

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 (difeníl picril hidracilo, con $g=2,0036$), dispuesto en la segunda unidad de la cavidad rectangular doble.

Para el análisis del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$, se introdujo aproximadamente 30 mg de muestra en una celda de cuarzo espectroscópico provista de llaves sin grasa. Previa medición, 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 m⁻²).

Para facilitar la descripción, los procedimientos experimentales orientados al estudio de radicales hidroxilo utilizando EPR y su relación con la actividad fotocatalítica se describen en la Sección 2.4.5.

2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

2.3.1. Esquema del sistema de degradación de tolueno

Los experimentos de actividad fotocatalítica de tolueno en fase gas se llevaron a cabo en un sistema continuo cuyo esquema se muestra en la Figura 2.7. Para facilitar su descripción se ha dividido, utilizando recuadros con bordes discontinuos, el esquema en tres partes: sistema de generación de la mezcla reactante, fotorreactor y sistema de detección analítico (ver Figura 2.7).

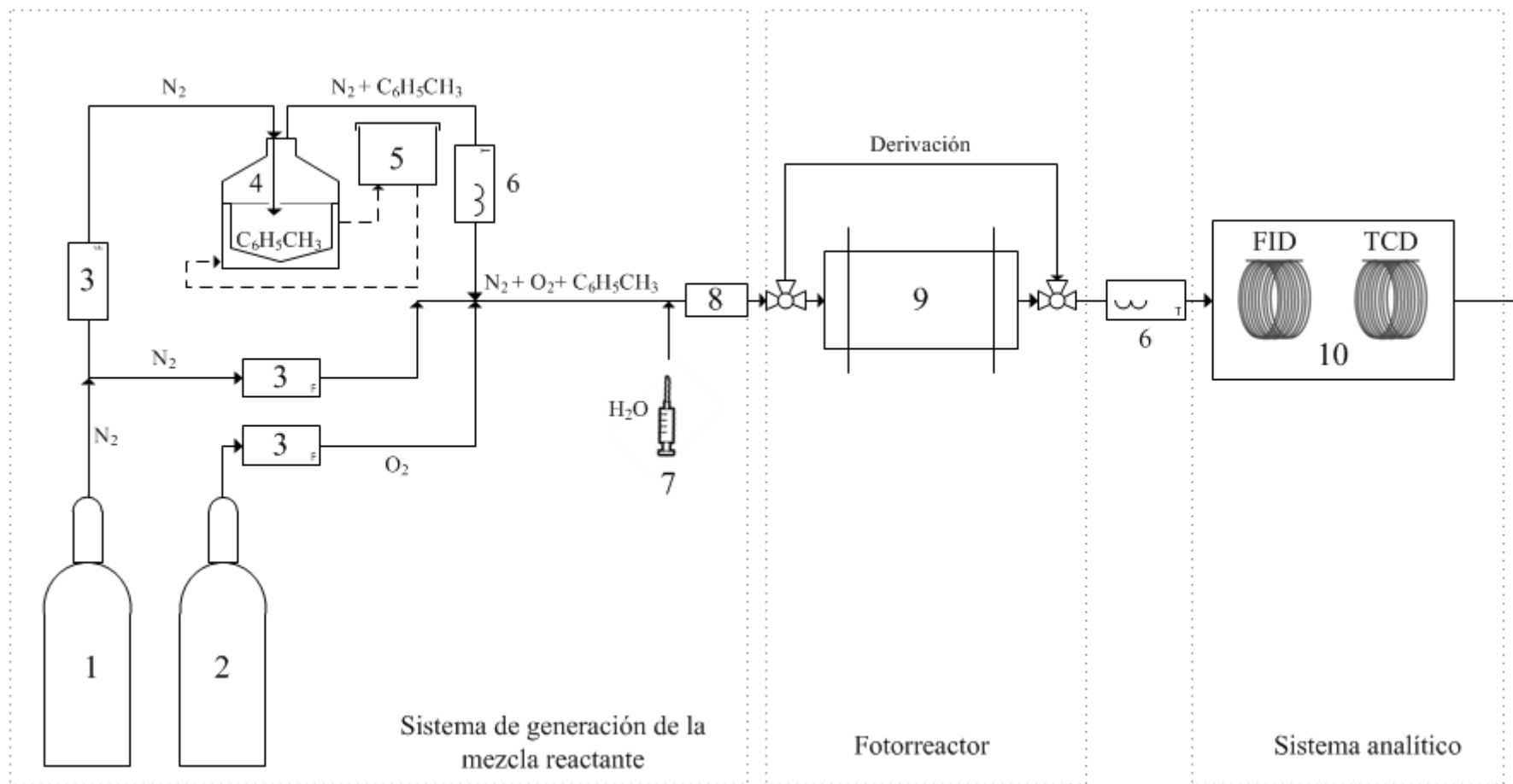


Figura 2.7 Esquema del sistema de reacción. (1) Bala de N_2 , (2) bala de O_2 , (3) controladores de flujo, (4) saturador, (5) sistema de refrigeración (recirculación representada en líneas discontinuas), (6) controladores de temperatura, (7) inyección de agua, (8) mezclador, (9) fotorreactor y (10) cromatógrafo de gases.

2.3.1.1. Sistema de generación de la mezcla reactante

El O_2 y N_2 se suministra desde dos balas (pureza $> 99,995\%$). Parte de la corriente de N_2 pasa al saturador donde es burbujeada en el seno del tolueno (Sigma-Aldrich y pureza $> 99,5\%$) en fase líquida arrastrando de esta forma los vapores de tolueno y obteniéndose una corriente con una elevada concentración del componente orgánico. El saturador tiene una camisa a través de la cual se hace fluir una mezcla de agua-etilenglicol (1-1 en volumen) que actúa como líquido refrigerante utilizando un baño termostatzado conectado al recipiente con una recirculación. De esta forma se controla la temperatura fijada a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y con esto el equilibrio líquido-vapor, obteniéndose una concentración estable de tolueno en N_2 . Esta corriente se mezcla con la corriente de O_2 y la otra rama de N_2 . Utilizando los controladores de flujo de cada línea (El-Flow Bronkhorst) es posible controlar la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla. En todos los casos la relación N_2/O_2 se fijó a $80/20\%$ para realizar el estudio en condiciones similares a las de aire. En los experimentos típicos de fotoactividad, la concentración de tolueno se fijó a 700 ppm . Posteriormente se introduce vapor de agua (Milli-Q ultrapura) suministrado por inyección utilizando una jeringa de vidrio (Hamilton) accionada mediante una bomba de inyección automática (Cole Parmer 74900 Series) que permite controlar la velocidad de inyección y de esta manera la concentración de agua en la mezcla. Dos resistencias conectadas a dos controladores de temperatura mantienen todo el circuito a $150\text{ }^\circ\text{C}$ para facilitar la incorporación del vapor de agua a la corriente gaseosa y evitar condensación de tolueno en la línea. Antes de entrar al fotorreactor, la corriente de alimentación pasa a través de un mezclador.

2.3.1.2. Fotorreactor anular multi-lámpara

Un esquema del reactor anular multi-lámpara que se utilizó para estudiar los fotocatalizadores sintetizados se muestra en la Figura 2.8. El reactor está constituido por dos cilindros de vidrio pyrex situados uno en el interior del otro de forma concéntrica. El reactor está situado en una caja equipada con cuatro lámparas de luz UV o tipo solar en dependencia de la reacción llevada a cabo, las cuales están situadas de forma simétrica alrededor del reactor.

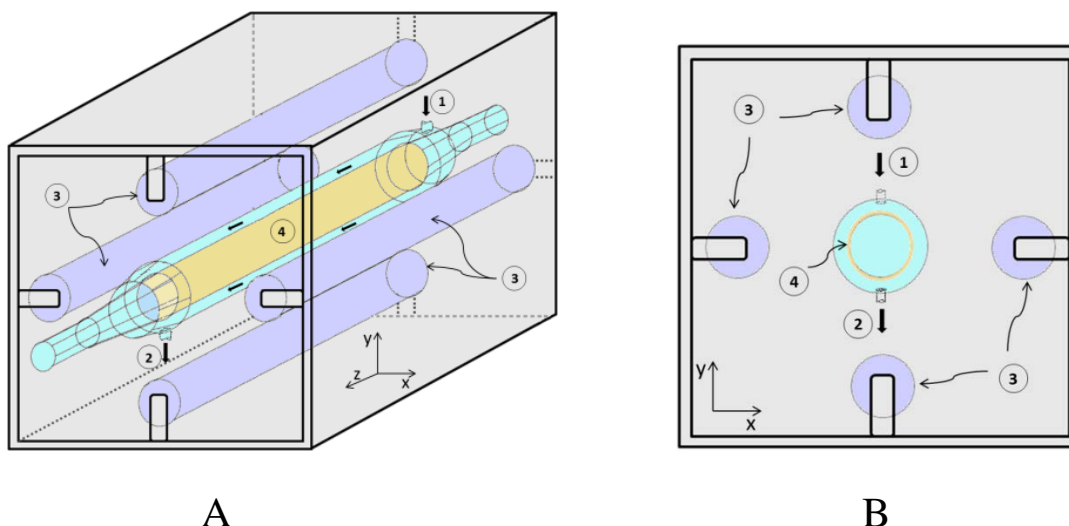


Figura 2.8 (A) Esquema del reactor anular multi-lámpara. (B) Vista lateral. (1) Entrada de mezcla gases, (2) salida de gases, (3) lámparas, (4) película de catalizador

A continuación se detallan los elementos que componen el fotorreactor principal.

- Cilindros de vidrio pyrex

Los cilindros exterior e interior son de vidrio pyrex con un espesor de 0,2 cm. Sobre la superficie externa del cilindro interior se deposita el catalizador. Esta tiene un área de 75 cm². Este material presenta baja absorción en el intervalo del espectro electromagnético de trabajo, además de presentar una relativa buena adherencia de los polvos fotocatalíticos utilizados comparado con cuarzo o sílice.⁶⁹ El cilindro exterior tiene un sistema para la entrada y salida de la mezcla gaseosa que circula por el espacio anular. Unas juntas de silicona inertes mantienen la hermeticidad del sistema de reacción.

- Fuentes de irradiación

Se utilizaron cuatro lámparas fluorescentes tubulares UV (Sylvania F6WBLT-65, 6 W) o tipo solar (6W, Sylvania F6W/D) en dependencia del estudio realizado. Estas lámparas emiten luz UV o tipo solar a partir de una fina capa fluorescente que se encuentra inmovilizada en la superficie interna del tubo la cual es excitada con energía proveniente de la descarga eléctrica de los electrodos ubicados en los extremos de la lámpara. Esta capa bloquea o permite el paso de energía con una longitud de onda específica, según las especificaciones del fabricante. En la Figura 2.9 se muestra los espectros de emisión correspondientes a la lámpara UV y tipo solar. Como puede observarse, la lámpara UV presenta un pico único centrado a 350 nm, mientras la lámpara tipo solar, tiene varios picos (410, 440, 540 y 580 nm) formando una banda ancha en la zona correspondiente a la luz visible y una contribución de aproximadamente 3 % de luz UV. La longitud y

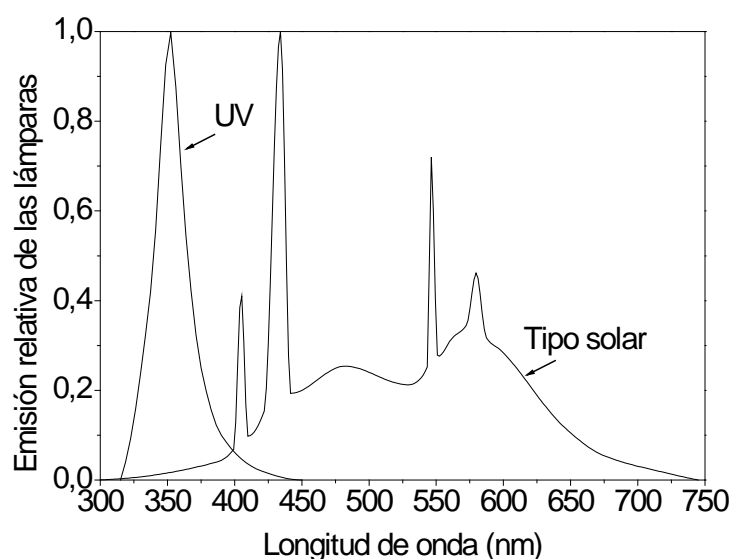


Figura 2.9 Emisión espectral relativa de las lámparas UV y tipo solar.

diámetro de las lámparas es de 15 cm y 1,6 cm, respectivamente y la potencia eléctrica consumida de 6 W.

La distancia del centro de cada lámpara al centro del reactor es de 8 cm, lo cual garantiza que no se incremente considerablemente la temperatura lo que podría provocar craqueo térmico de las moléculas de tolueno y los intermedios de reacción, o gradientes de temperatura.

2.3.1.3. Sistema analítico

La evolución de la concentración de las especies involucradas en la reacción se siguió mediante cromatografía de gases utilizando un sistema en línea (Agilent GC 6890). Los componentes inorgánicos fueron cuantificados con un detector de conductividad térmica (TCD), columna HPPLLOT- Q, y los productos orgánicos con un detector de ionización de llama (FID), columna HP-Innowax. El método utilizado consiste en una isoterma a 45 °C durante 1 min para la separación del producto CO₂ del resto de los gases ligeros (O₂ y N₂). Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 240 °C utilizando una rampa de 10 °C min⁻¹ para la separación de los componentes orgánicos (tolueno y benzaldehído).

2.3.2. Condiciones de operación

Las condiciones de operación utilizadas para comparar la actividad de los catalizadores se resume en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones de operación.

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo	100	mL min ⁻¹
Presión	1	atm
Temperatura	30	°C
Concentración de tolueno	700	ppm
Humedad relativa	90	%
Nivel de irradiación	100	%
Tiempo de reacción	~20	h

Como puede verse se utilizaron altas concentraciones de tolueno. Utilizando este nivel de concentración, la velocidad de reacción tiene orden cero respecto a la concentración lo que minimiza la influencia de las pequeñas variaciones que pueden existir en la concentración de la mezcla reactante. Además, en los experimentos de actividad catalítica, se trabajó a humedad relativa igual al 90 % para garantizar que la superficie del catalizador se encuentre completamente saturada.

2.3.3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental utilizado para los estudios de fotodegradación de tolueno en fase gas se puede sintetizar en los siguientes pasos:

1. Se depositó el catalizador en la superficie externa del cilindro interior. Para esto se preparó una suspensión de 60 mg en 1 mL de etanol y utilizando un pincel fino se depositó la masa requerida. La cantidad de catalizador depositado ($0,4 \text{ mg cm}^{-2}$) se determinó por diferencia de pesada utilizando una balanza analítica. Tras la evaporación del etanol (20 minutos aproximadamente) se obtuvo una película delgada que mostró buena adherencia al vidrio pyrex.
2. Una vez montado el reactor de vidrio en la caja de lámparas, se comenzó a pasar la mezcla de gases por la derivación (*by-pass*) iniciando también la secuencia de análisis cromatográfica. El tiempo correspondiente a este punto es variable, finalizando solo cuando los picos de tolueno detectados por el cromatógrafo se han estabilizado. Este proceso suele durar aproximadamente 2 horas.
3. Cuando se estabilizó la concentración del componente orgánico, se procedió a pasar la mezcla de gases por el reactor con las lámparas apagadas hasta que esta vuelve a ser constante, momento en el cual se considera que han finalizado los procesos de adsorción inicial en el catalizador.
4. Una vez la concentración del compuesto orgánico es estable, se encendieron las lámparas que rodean al reactor, tomando este momento como tiempo igual a cero

($t = 0$). El tiempo de reacción fue de entre 18 y 20 horas, lográndose en todos los casos al final de la reacción, el estado estacionario por al menos 10 horas.

5. En un paso posterior se apagaron las lámparas y se volvió a pasar la mezcla por el sistema de derivación. El promedio de esta lectura junto con las anotadas antes del encendido de las lámparas se toma como concentración inicial (en ausencia de reacción fotocatalítica). Este proceso suele durar aproximadamente 2 horas, finalizando con esto la secuencia de análisis.

2.3.4. Velocidad de reacción y selectividad

La velocidad de fotodegradación de tolueno expresada por unidad de masa ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) se determinó utilizando las Ecuación 2.19.

$$r_{C_6H_5CH_3} = \frac{Q (C_{C_6H_5CH_3,0} - C_{C_6H_5CH_3,f})}{m} \quad 2.19$$

Donde $r_{C_6H_5CH_3}$ es la velocidad de degradación del tolueno, Q el flujo de gases ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), $C_{C_6H_5CH_3,0}$ la concentración inicial de tolueno (mol m^{-3}), $C_{C_6H_5CH_3,f}$ la concentración final de tolueno en estado estacionario (mol m^{-3}) y m es la masa de catalizador depositada (g). Sustituyendo la masa por la superficie catalítica puede determinarse la velocidad de reacción expresada por unidad de superficie ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

La selectividad hacia cada uno de los productos de la reacción se obtuvo utilizando la Ecuación 2.20.

$$Se_i = \frac{Q(C_{i,f})\frac{1}{v_i}}{Q(C_{C_6H_5CH_3,0} - C_{C_6H_5CH_3,f})\frac{1}{v_{C_6H_5CH_3}}} \times 100 \quad 2.20$$

Donde Se_i es la selectividad de la reacción (%) hacia el producto i , $C_{i,f}$ es la concentración del producto i en estado estacionario (mol m^{-3}), v_i y $v_{C_6H_5CH_3}$ son los coeficientes estequiométricos de la reacción correspondiente al producto i y el tolueno.

2.4. MODELADO MATEMÁTICO Y ESPECTRO-CINÉTICO

2.4.1. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica relaciona los moles degradados del contaminante por unidad de superficie (velocidad de reacción expresada por unidad de superficie) y la velocidad local de absorción de fotones afectada por un factor asociado a la selectividad de la reacción, y

depende en gran medida de las características de la reacción estudiada y las condiciones de operación del reactor. En este trabajo, estas se determinaron en condiciones de estado estacionario y en diferentes condiciones experimentales en dependencia del tipo de estudio realizado, como se describirá más adelante. En su aproximación más estricta la eficiencia cuántica (η_q) está definida por la Ecuación 2.21.

$$\eta_q = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{e^{a,s} S} \times 100 \quad 2.21$$

Donde $r_{C_6H_5CH_3}$ es la velocidad de degradación de tolueno expresada por unidad de superficie catalítica ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), $e^{a,s}$ la velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y S es el factor selectividad, el cual es adimensional y está relacionado con la cantidad de cargas necesarias para obtener un producto u otro durante la reacción (detalles en el Capítulo 4). Las unidades de la eficiencia cuántica son estrictamente (mol Einstein^{-1}), aunque considerando que un Einstein es un mol de fotones, suele expresarse en porcentaje.

2.4.2. Eficiencia cuántica aparente

La eficiencia cuántica aparente (también llamada fotónica) relaciona los moles degradados del contaminante por unidad de superficie y el flujo de radiación emitido por la lámpara que llega a la pared del reactor según la Ecuación 2.22. Al igual que el caso anterior, puede expresarse en porcentaje y plantearse en su forma más estricta como:

$$\eta_q = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{q_n S} \times 100 \quad 2.22$$

Donde $r_{C_6H_5CH_3}$ es la velocidad de degradación de tolueno expresada por unidad de superficie catalítica ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), q_n el flujo de fotones sobre la pared del reactor ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y S es el factor selectividad.

Considerando la relevancia del desarrollo matemático realizado para estudiar la influencia de los factores: área catalítica, modelo de radiación y selectividad sobre las eficiencias fotocatalíticas antes mencionadas, las ecuaciones finales para el cálculo de estos observables se presentan en el Capítulo 4.

A continuación se presentan la descripción de dos configuraciones diferentes a la del reactor principal utilizado durante el análisis de los modelos de radiación de la Sección 4.1.2 del Capítulo 4, y el desarrollo completo de las ecuaciones generales para determinar el flujo de radiación que emiten las lámparas utilizadas.

- Reactores secundarios

Para el análisis realizado en el Capítulo 4, se modeló el campo de radiación bajo iluminación UV de dos configuraciones diferentes al reactor principal. Estas son: fotorreactor plano y fotorreactor anular. Nótese que estas geometrías de reacción no fueron utilizadas para realizar experimentos de actividad. El objetivo de su utilización es comparar los modelos de radiación obtenidos utilizando distintas configuraciones luz-catalizador, y su influencia sobre el valor y forma del flujo de radiación y la velocidad local de absorción de fotones.

El reactor plano utilizado en la Sección 4.1.2 del Capítulo 4 fue diseñado por Imoberdorf⁷⁰ y está compuesto por una carcasa de acrílico sobre la cual se fijaron dos ventanas de acrílico transparentes a la radiación utilizada. Esta carcasa delimita una cavidad con forma de paralelepípedo recto cuyas dos superficies planas de mayor extensión incluyen las ventanas transparentes a la radiación. Centrada con las ventanas y paralela a estas, se coloca la placa plana de vidrio de borosilicato en la cual se deposita el catalizador. A través de las ventanas, la película de catalizador es irradiada con dos grupos de siete lámparas UV (Philips TL 4W/08 F4T5/BLB), ubicados a ambos lados de esta (Figura 2.10A).

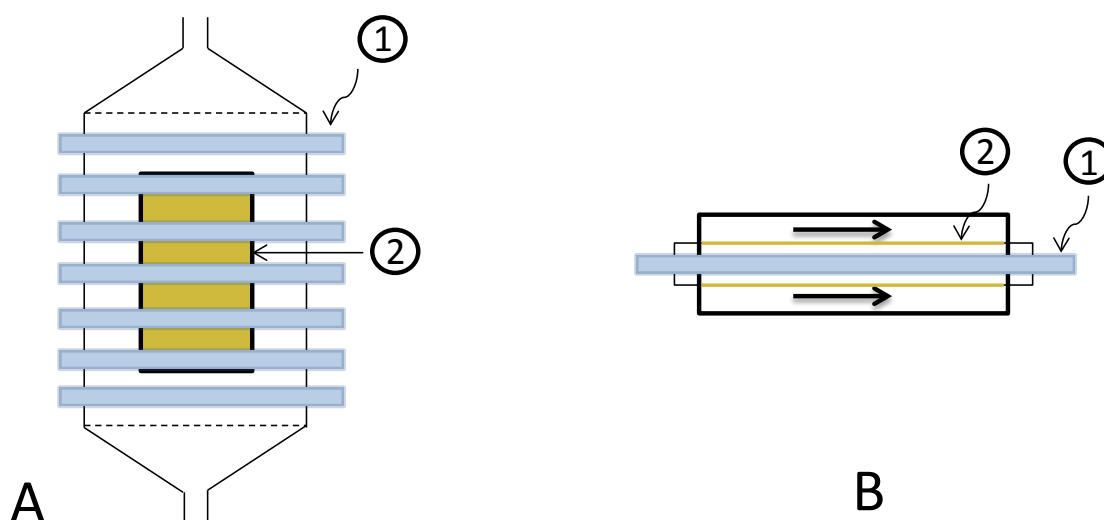


Figura 2.10 Esquemas de los reactores secundarios (vistas laterales). (A) Fotorreactor plano. (B) Fotorreactor anular. (1) lámparas y (2) catalizador depositado sobre la placa plana de vidrio para el reactor plano y sobre la superficie anular en el caso del reactor anular.

El reactor anular utilizado en la Sección 4.1.2 del Capítulo 4, está compuesto por dos cilindros de vidrio pyrex situados uno en el interior del otro de forma concéntrica (Figura 2.10B). El espesor del vidrio y los diámetros del espacio anular interior y exterior son 0,2, 0,8 y 1,8 cm, respectivamente. La distancia desde el centro de la lámpara hasta la superficie donde está depositado el material catalítico es de 3,1 cm. Otros detalles geométricos pueden consultarse en la Tabla A1.1 del Apéndice 1.

2.4.3. Modelado del campo radiante

Como se comentó anteriormente para determinar la eficiencia cuántica y la cuántica aparente es necesario conocer la velocidad local de absorción de fotones y el flujo neto de radiaciones, respectivamente. Si bien el flujo de radiación puede medirse experimentalmente, esto no es posible en el caso de la velocidad local de absorción de fotones. En este trabajo se utilizó un modelo analítico completo que describe la propagación de energía radiante desde la lámpara (modelo de fuente extensa superficial) y que considera la atenuación de la intensidad al atravesar los diferentes medios que conforman el fotorreactor, mediante el método de trazado de rayos. Mediante un balance de flujo de radiación, el cual considera tanto la fracción transmitida como reflectada, se determinó el valor de la velocidad de absorción de fotones en cada punto del catalizador (Detalles en el Capítulo 4).

La ecuación general de conservación de fotones (Ecuación 1.1 del Capítulo 1) se puede simplificar a partir de los siguientes supuestos:

1. El flujo de radiación se encuentra en estado estacionario.
2. La componente ganancia por emisión se considera despreciable considerando que los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo a temperatura ambiente y constante.

De esta forma e incorporando las ecuaciones adecuadas para modelar la ganancia por absorción y la ganancia y pérdida por dispersión a lo largo de una trayectoria, la ecuación de conservación de fotones puede expresarse como:

$$\frac{\partial I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}{\partial s} + \kappa_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) + \sigma_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) + \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} \int_{\Omega'} p(\underline{\Omega}', \underline{\Omega})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)d\underline{\Omega}' \quad 2.23$$

Donde I_{λ} es la intensidad de la radiación, s la dirección considerada para el balance, κ_{λ} el coeficiente de absorción, σ_{λ} el coeficiente de dispersión y p la función de fase de dispersión. $\underline{\Omega}$ es la dirección de la propagación y $p(\underline{\Omega}', \underline{\Omega})$ la función de fase.

En el caso específico de reacciones en aire con catalizador soportado, pueden considerarse despreciables los procesos de absorción y dispersión ($\kappa_\lambda(\underline{x})I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) = 0$ y $\sigma_\lambda(\underline{x})I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) = 0$), lo que permite simplificar la Ecuación 2.23 en el espacio entre la lámpara y el detector como:

$$\frac{\partial I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega})}{\partial s} = 0 \quad 2.24$$

Como consecuencia, el valor de la intensidad en el punto \underline{x} es igual al valor en la superficie de la lámpara de donde provino el rayo.

2.4.3.1. Modelo de emisión de la lámpara

Se utilizó un modelo de fuente extensa superficial para determinar el flujo de energía radiante que proviene de cada una de las lámparas. Este modelo ha sido desarrollado por Cassano y colaboradores⁷¹ y considera las siguientes hipótesis:

1. Los emisores de radiación están distribuidos uniformemente en la superficie de la lámpara.
2. Cada elemento emisor de la superficie emite energía de forma difusa afectada por la orientación de la superficie (Figura 2.11).
3. Cada elemento emisor ubicado en la superficie de la lámpara emite una cantidad de energía por unidad de tiempo que es proporcional a su extensión e independiente de su posición.
4. Se considera la lámpara como un cilindro perfecto rodeado de una superficie matemática de espesor nulo. De esta forma, cada haz de radiación no cambia de intensidad ni de dirección al atravesar la superficie exterior de la lámpara.
5. La lámpara es suficientemente larga como para despreciar las variaciones a lo largo del eje central.
6. La emisión de la lámpara se encuentra en estado estacionario.

El flujo de energía radiante espectral se define como el vector resultante de integrar la intensidad de radiación espectral $I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega})$ con dirección $\underline{\Omega}$ en todo ángulo sólido (Ecuación 2.25).

$$\underline{q}_\lambda(\underline{x}) = \int_{\Omega=0}^{4\pi} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) \underline{\Omega} d\Omega \quad 2.25$$

La proyección de este vector en la dirección normal a la superficie considerada \underline{n}_G se define como el flujo neto de energía radiante espectral:

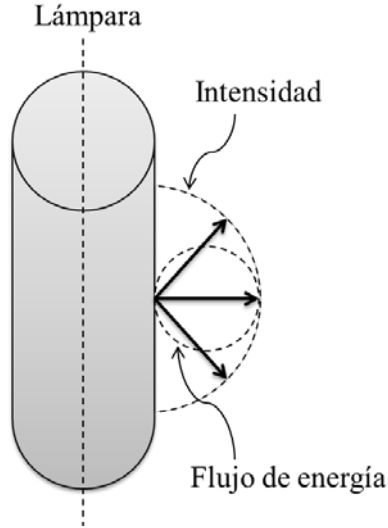


Figura 2.11 Esquema de emisión de la lámpara.

$$q_{\lambda,n}(\underline{x}) = \underline{n}_G \cdot \underline{q}_\lambda(\underline{x}) = \int_{\Omega=0}^{4\pi} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) \underline{n}_G \cdot \underline{\Omega} d\Omega \quad 2.26$$

De acuerdo al sistema de coordenadas adoptado que se muestra en la Figura 2.12, las direcciones de los vectores $\underline{\Omega}$ y \underline{n}_G y el diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ pueden ser definidos según las expresiones siguientes:

$$\underline{\Omega} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad 2.27$$

$$\underline{n}_G = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2.28$$

$$d\Omega = \operatorname{sen} \theta \, d\theta d\varphi \quad 2.29$$

Donde $n_x = \frac{X_s - X_L}{R}$ y $n_y = \frac{Y_s}{R}$ siendo X_s e Y_s las coordenadas del punto situado sobre la película de catalizador e Y_L sobre la lámpara. R es el radio de la película de catalizador. φ es el ángulo polar y θ es el ángulo azimutal. El producto escalar entre el vector dirección del ángulo sólido y la dirección normal a la superficie queda definido por la Ecuación 2.30.

$$\underline{\Omega} \cdot \underline{n}_G = \operatorname{sen} \theta (n_x \cos \varphi + n_y \operatorname{sen} \varphi) \quad 2.30$$

Sustituyendo las Ecuaciones 2.29 y 2.30 en la Ecuación 2.26 se obtiene:

$$q_{\lambda,n}(\underline{x}) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} I_\lambda(\underline{x}, \varphi, \theta) \operatorname{sen}^2 \theta (n_x \cos \varphi + n_y \operatorname{sen} \varphi) \, d\varphi d\theta \quad 2.31$$

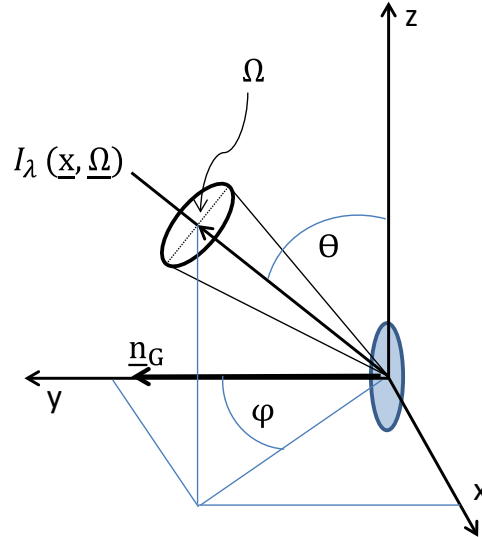


Figura 2.12 Sistema de coordenadas.

De acuerdo a las consideraciones antes planteadas, la intensidad de radiación proveniente de las lámparas es isotrópica y uniforme para toda la superficie de la misma. Además, la intensidad de radiación es cero para aquellos ángulos que no estén comprendidos en el ángulo de visión de las lámparas respecto al punto considerado en la superficie del catalizador, por lo que es posible expresar la $I_{\lambda}(\underline{x}, \varphi, \theta)$ según la Ecuación 2.32.

$$I_{\lambda, L_i}(\underline{x}, \varphi, \theta) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & (\varphi, \theta) < (\varphi_{min, L_i}, \theta_{min, L_i}) \\ I_{\lambda, L_i} = \frac{P_{\lambda, L_i}}{2\pi^2 R_L Z_L} & (\varphi_{min, L_i}, \theta_{min, L_i}) < (\varphi, \theta) < (\varphi_{max, L_i}, \theta_{max, L_i}) \\ 0 & (\varphi_{max, L_i}, \theta_{max, L_i}) < (\varphi, \theta) \end{array} \right\} \quad 2.32$$

Donde P_{λ, L_i} es la potencia de emisión espectral de cada lámpara i , R_L y Z_L son el radio y la longitud de la lámpara, respectivamente.

Sustituyendo la Ecuación 2.32 en la Ecuación 2.31:

$$q_{\lambda, n}(\underline{x}) = \int_{\varphi_{min, L_i}(\underline{x})}^{\varphi_{max, L_i}(\underline{x})} \int_{\theta_{min, L_i}(\underline{x}, \varphi)}^{\theta_{max, L_i}(\underline{x}, \varphi)} I_{\lambda, L_i}(\underline{x}, \varphi, \theta) \text{sen}^2 \theta (n_x \cos \varphi + n_y \text{sen} \varphi) d\varphi d\theta \quad 2.33$$

Considerando el efecto aditivo de la radiación proveniente de cada una de las lámparas que se encuentran alrededor del reactor (Figura 2.8), la Ecuación 2.33 queda definida para el reactor anular multi-lámpara según la Ecuación 2.34.

$$q_{\lambda,n}(\underline{x}) = \sum_{L=1}^{L=4} \int_{\varphi_{min,L_i(\underline{x})}}^{\varphi_{max,L_i(\underline{x})}} \int_{\theta_{min,L_i(\underline{x},\varphi)}}^{\theta_{max,L_i(\underline{x},\varphi)}} I_{\lambda,L_i}(\underline{x},\varphi,\theta) \sin^2\theta (n_x \cos\varphi + n_y \sin\varphi) d\varphi d\theta \quad 2.34$$

Además, el flujo neto de radiación para todas las longitudes de onda en las que emiten las lámparas se puede expresar como:

$$q_n(\underline{x}) = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \sum_{L=1}^{L=4} \int_{\varphi_{min,L_i(\underline{x})}}^{\varphi_{max,L_i(\underline{x})}} \int_{\theta_{min,L_i(\underline{x},\varphi)}}^{\theta_{max,L_i(\underline{x},\varphi)}} I_{\lambda,L_i}(\underline{x},\varphi,\theta) \sin^2\theta (n_x \cos\varphi + n_y \sin\varphi) d\varphi d\theta \quad 2.35$$

Para obtener los ángulos de visión límite $\varphi_{min,L_i(\underline{x})}$, $\varphi_{max,L_i(\underline{x})}$, $\theta_{min,L_i(\underline{x},\varphi)}$, $\theta_{max,L_i(\underline{x},\varphi)}$ se determina la radiación que incide sobre un punto en la superficie de la película de catalizador ubicado en las coordenadas $(X_s, Y_s$ y $Z_s)$ proveniente de una lámpara posicionada en las coordenadas $(X_L, Y_L$ y $Z_L)$.

Para calcular el ángulo azimutal φ máximo y mínimo se analiza la proyección sobre el plano x-y (ver Figura 2.13).

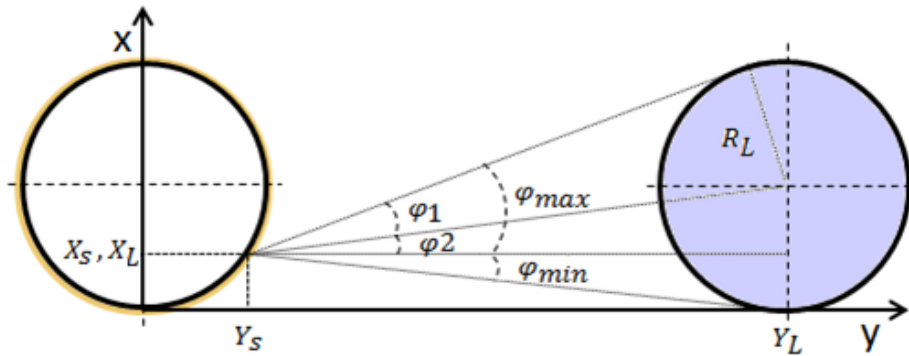


Figura 2.13 Representación de los límites de integración del ángulo azimutal φ para un punto situado en la superficie del catalizador.

De acuerdo a este análisis, el ángulo φ_1 está definido por la Ecuación 2.36, mientras el ángulo φ_2 por la Ecuación 2.37.

$$\varphi_1 = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_S}{Y_L - Y_S} \right) \quad 2.36$$

$$\varphi_2 = \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_S)^2 + (Y_L - Y_S)^2} \right) \quad 2.37$$

Estas ecuaciones fueron obtenidas utilizando las ecuaciones trigonométricas adecuadas. Una vez obtenidos φ_1 y φ_2 quedan definidos los límites del ángulo azimutal considerando que $\varphi_{min} = \varphi_1 - \varphi_2$ y $\varphi_{max} = \varphi_1 + \varphi_2$.

$$\varphi_{min} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_S}{Y_L - Y_S} \right) - \text{sen}^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_S)^2 + (Y_L - Y_S)^2} \right) \quad 2.38$$

$$\varphi_{max} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_S}{Y_L - Y_S} \right) + \text{sen}^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_S)^2 + (Y_L - Y_S)^2} \right) \quad 2.39$$

Por otro lado para determinar los límites mínimo y máximo del ángulo polar θ se plantea la ecuación de contorno de los extremos de la lámpara respecto al punto analizado, la cual es función del ángulo azimutal φ .

El contorno de la lámpara (coordenadas X_{Lm} e Y_{Lm}) puede ser expresado matemáticamente mediante la ecuación de una circunferencia desplazada:

$$R_L = (Y_{Lm} - Y_L)^2 + (X_{Lm} - X_L)^2 \quad 2.40$$

Estas coordenadas se pueden relacionar con el ángulo azimutal según la Ecuación 2.41.

$$Y_{Lm} = \frac{X_{Lm} - X_S}{\tan \varphi} \quad 2.41$$

Sustituyendo la Ecuación 2.41 en la Ecuación 2.40 y reordenando, se obtienen las coordenadas de los contornos de la lámpara en función del ángulo azimutal.

$$\begin{aligned} X_{Lm}(\varphi) = & \\ & X_L + (X_S - Y_L) \cos \varphi^2 + \\ & (Y_L - Y_S)(\cos \varphi \text{ sen } \varphi) - \text{sen } \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_S - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_S) \text{ sen } \varphi)^2} \end{aligned} \quad 2.42$$

$$\begin{aligned} Y_{Lm}(\varphi) = & \\ & Y_S + (Y_L - Y_S) \cos \varphi^2 + \\ & (X_S - X_L)(\cos \varphi \text{ sen } \varphi) - \cos \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_S - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_S) \text{ sen } \varphi)^2} \end{aligned} \quad 2.43$$

La dirección de los rayos límites está dada por:

$$\underline{\Omega} = (X_{Lm} - X_S, Y_{Lm} - Y_S, -Z_S) \quad 2.44$$

De acuerdo a la disposición de las coordenadas adoptadas (ver Figura 2.14), el ángulo polar está tomado respecto al siguiente vector unitario:

$$\underline{n} = (0,0,1) \quad 2.45$$

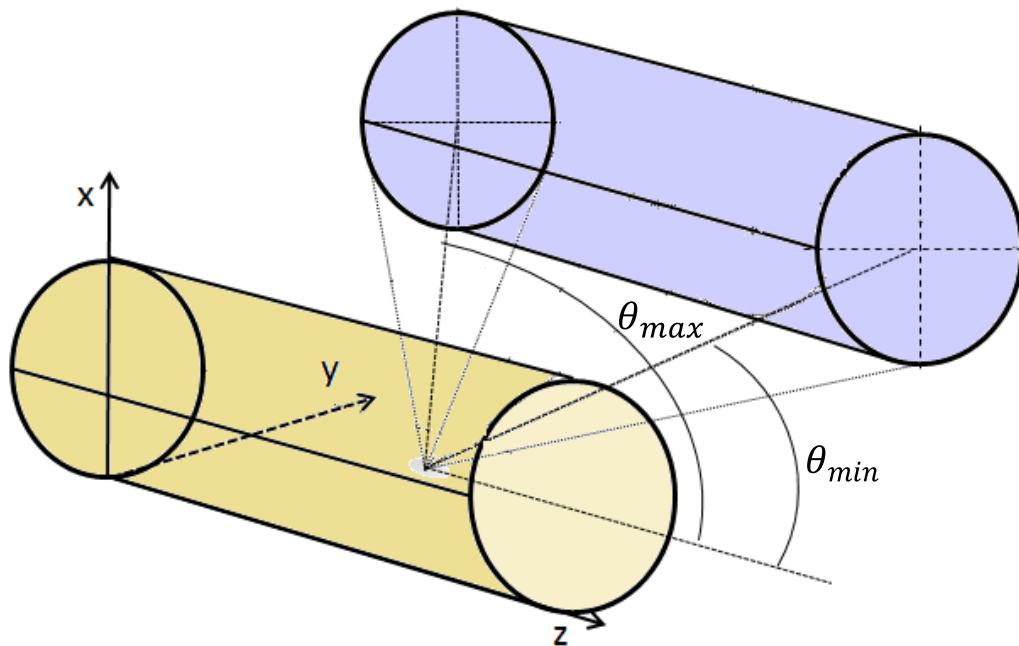


Figura 2.14 Representación de los límites de integración del ángulo polar θ para un punto situado en la superficie del catalizador.

Por lo que se puede establecer la relación definida por la Ecuación 2.46

$$\underline{\Omega} \cdot \underline{n} = |\underline{\Omega}| \cos \theta \quad 2.46$$

Expresando la Ecuación 2.46 de forma algebraica, se obtienen los límites para el ángulo polar, los cuales quedan definidos por las Ecuaciones 2.47 y 2.48.

$$\theta_{min}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{-Z_s}{(X_{Lm}(\varphi) - X_s)^2 + (Y_{Lm}(\varphi) - Y_s)^2 + Z_s^2} \quad 2.47$$

$$\theta_{max}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{Z_L - Z_s}{(X_{Lm}(\varphi) - X_s)^2 + (Y_{Lm}(\varphi) - Y_s)^2 + Z_s^2} \quad 2.48$$

Estas ecuaciones corresponden al fotorreactor anular multi-lámpara, aunque siguiendo este mismo análisis para las otras dos configuraciones (reactores plano y anular) se obtienen ecuaciones similares, las cuales se presentan en el Capítulo 4 (ecuaciones para determinar el flujo neto de radiación) y en el Apéndice 1 (ecuaciones para determinar los límites de integración).

2.4.3.2. Determinación del flujo neto de radiación

Para obtener el flujo neto de radiación se desarrolló un programa utilizando el lenguaje de programación MATLAB[®] R2010b, el cual resuelve la Ecuación 2.35 considerando los

ángulos de visión límites (Ecuaciones 2.38, 2.39, 2.47 y 2.48), para los puntos situados sobre la película de catalizador (x,y,z). Nótese que la superficie puede expresarse en función de las coordenadas x y z teniendo en cuenta que existe una relación inequívoca entre cada valor de x e y definida por la ecuación de una circunferencia. La Figura 2.15 muestra un esquema que describe el algoritmo de cálculo.

2.4.3.3. Velocidad local de absorción de fotones

Conocido el flujo neto de radiación se desarrollaron dos modelos para la determinación de la velocidad local de absorción de fotones ($e^{a,s}$). Estos modelos corresponden a dos niveles de aproximación. Uno considera solamente la transmitancia de los diferentes medios entre la lámpara y la película de catalizador (modelo T por “transmitancia”, Ecuación 2.49) y el otro considera tanto la contribución de la transmitancia como de la reflectancia de los diferentes medios en el balance de radiación (modelo T-R por “transmitancia y reflectancia”, Ecuación 2.50). Como se comentó anteriormente, estas ecuaciones forman parte de los resultados del trabajo y se presentan detalladamente en el Capítulo 4.

$$e^{a,sT} = f(q_n, F_{A_s}, F_{T_j}) \quad 2.49$$

$$e^{a,sT-R} = f(q_n, F_{A_s}, F_{T_j}, F_{R_j}) \quad 2.50$$

Donde $e^{a,s(i)}$ es la velocidad local de absorción de fotones utilizando el modelo de radiación i ($i = T$ o $T-R$ en dependencia del modelo utilizado), q_n es el flujo neto de radiación y F_T , F_R y F_A corresponden a la fracción transmitida, reflejada y absorbida respectivamente. j hace referencia a los diferentes medios entre la fuente de emisión y la posición sobre la película de catalizador analizada y s a la película de catalizador.

El balance de radiación está basado en el método de trazado de rayos.⁷² De esta forma se obtuvo la velocidad local de absorción de fotones para el reactor principal utilizado para los estudios catalíticos y cinéticos de las muestras, y para los dos reactores secundarios de apoyo al análisis de los modelos de radiación (Ver detalles en el Capítulo 4).

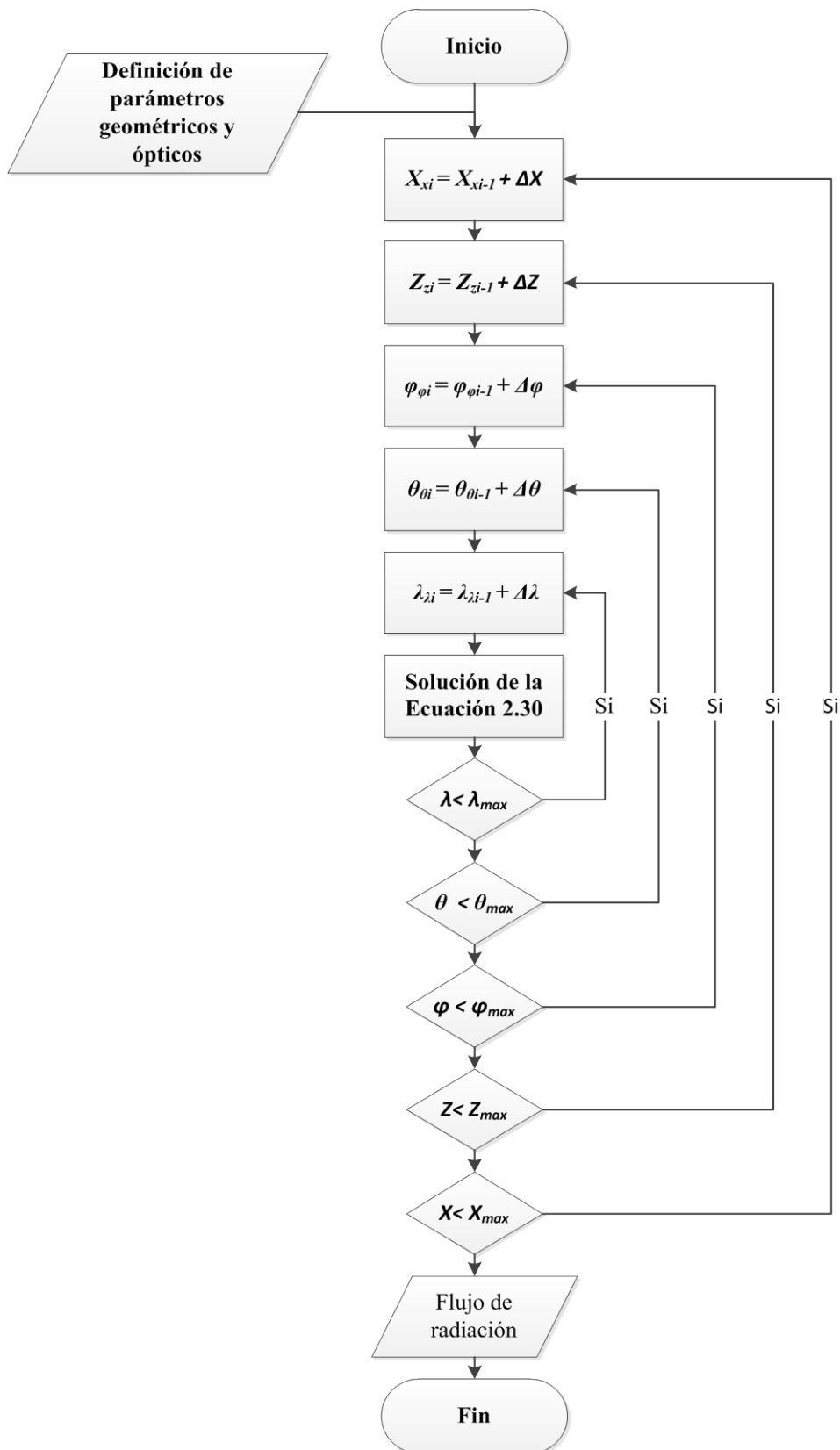


Figura 2.15 Algoritmo de cálculo para la determinación del flujo neto de radiación.

2.4.3.4. Determinación de propiedades ópticas

Para resolver el modelo de absorción descrito a detalle en el Capítulo 4, es necesario conocer las propiedades ópticas (fracción transmitida y reflectada) de los diferentes medios entre la fuente de emisión y el catalizador así como las propiedades ópticas de este último.

Las propiedades ópticas del vidrio pyrex y los catalizadores se determinaron por espectroscopia UV-vis. El equipo utilizado es el mismo que ha sido descrito en la Sección: Técnicas de caracterización; apartado 2.2.9. En este caso se utilizaron placas de vidrio pyrex de 1 cm² del mismo espesor del reactor sobre las cuales se depositaron, con la misma relación masa/área utilizada en reacción, los materiales catalíticos. Se determinaron los valores de reflectancia y transmitancia espectral de una placa sin recubrir y de las placas con los catalizadores inmovilizados en la superficie en el intervalo de 300 hasta 750 nm.

Finalmente, las propiedades ópticas de la película de catalizador utilizada durante la reacción se determinaron utilizando las Ecuaciones 2.51 y 2.52. Estas ecuaciones se obtienen de un balance de radiación utilizando el método de trazado de rayos.^{72,73}

$$F_{T_{s,\lambda}} = \frac{F_{T_{s-g,\lambda}} F_{T_{g,\lambda}} (-1 + F_{R_{s-g,\lambda}} F_{R_{g,\lambda}})}{F_{R_{g,\lambda}}^2 F_{T_{s-g,\lambda}}^2 - F_{T_{g,\lambda}}^2} \quad 2.51$$

$$F_{R_{s,\lambda}} = - \frac{-F_{R_{g,\lambda}} F_{T_{s-g,\lambda}}^2 + F_{R_{s-g,\lambda}} F_{T_{g,\lambda}}^2}{F_{R_{g,\lambda}}^2 F_{T_{s-g,\lambda}}^2 - F_{T_{g,\lambda}}^2} \quad 2.52$$

Donde F_T y F_R son la fracción transmitida y reflectada, los subíndices s y g se refieren a la muestra y a la placa de vidrio, respectivamente. $s - g$ se refiere a las medidas realizadas sobre la placa de vidrio con el catalizador depositado y λ indica la dependencia de la longitud de onda.

2.4.4. Estudio cinético

2.4.4.1. Balance de materia

De acuerdo a la geometría del fotorreactor utilizado y considerando que la mezcla fluye en la dirección axial z , el balance de materia para el tolueno está definido por la Ecuación 2.53. Esta considera las siguientes hipótesis:

1. El reactor opera en condiciones de estado estacionario.
2. El flujo convectivo solo existe en la dirección z.
3. La reacción química solo ocurre en la interfase sólido-fluido.
4. No existen reacciones homogéneas en el seno del fluido.
5. La difusión en la dirección axial es despreciable comparado con el flujo convectivo en esta dirección.
6. No existen gradientes de temperatura o sus efectos son despreciables, por lo que la difusividad de las especies son consideradas constantes.

$$v_z(r) \left(\frac{\partial C_{C_6H_5CH_3}(r,z)}{\partial z} \right) + \frac{D_{C_6H_5CH_3-Air}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{C_6H_5CH_3}(r,z)}{\partial r} \right) = 0 \quad 2.53$$

Donde $C_{C_6H_5CH_3}$ es la concentración de tolueno (mol m^{-3}), v_z la velocidad promedio en la dirección axial (m s^{-1}), z y r son las direcciones axial y radial, respectivamente.

Las condiciones de contorno necesarias para resolver esta ecuación diferencial parcial son:

$$D_{C_6H_5CH_3-Air} \frac{\partial C_{C_6H_5CH_3}(r,z)(r=R,z)}{\partial r} = -r_{C_6H_5CH_3} \quad 2.54$$

$$D_{C_6H_5CH_3-Air} \frac{\partial C_{C_6H_5CH_3}(r,z)(r=R_e,z)}{\partial r} = 0 \quad 2.55$$

$$C_{C_6H_5CH_3}(r, z = 0) = C_{C_6H_5CH_3,0} \quad 2.56$$

Donde R es el radio de la película de catalizador y R_e el radio exterior del espacio anular.

Nótese que la Ecuación 2.54 correspondiente a la primera condición de contorno, incluye la velocidad de reacción ($r_{C_6H_5CH_3}$) ya que esta sólo ocurre en la superficie de la película de catalizador como ha sido comentado anteriormente.

En condiciones cinéticas puras y considerando valores promedios de la velocidad en la dirección axial, la Ecuación 2.53 puede expresarse como:

$$v_z \left(\frac{dC_{C_6H_5CH_3}}{dz} \right) = a r_{C_6H_5CH_3} \quad 2.57$$

Donde a es la relación área catalítica/volumen del reactor ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$), v_z y $C_{C_6H_5CH_3}$ son la velocidad promedio en la dirección axial (m s^{-1}) y la concentración de tolueno (mol m^{-3}), respectivamente.

Esta ecuación puede ser resuelta utilizando la siguiente condición de contorno, que es un valor experimental conocido:

$$C_{C_6H_5CH_3}(z = 0) = C_{C_6H_5CH_3,0} \quad 2.58$$

2.4.4.2. Ecuación cinética con inclusión explícita de la radiación

Para obtener una ecuación cinética con inclusión explícita de la radiación es necesario desarrollar la ecuación considerando los procesos iniciales que ocurren en un proceso fotocatalítico. Para que una reacción fotocatalítica tenga lugar deben estar presentes tres componentes: una fuente de radiación que emita energía con una longitud de onda apropiada, un fotocatalizador y un agente fuertemente oxidante, comúnmente oxígeno.⁷⁴ Con el objetivo de incluir la radiación en la expresión cinética, es necesario incluir los fotones absorbidos (velocidad de absorción de fotones) como un reactivo, ya que al igual que otras especies que reaccionan debe estar presente para que la reacción ocurra.⁷⁵

La reacción fotocatalítica comienza cuando un fotón con energía igual o superior a la energía de banda prohibida del catalizador, alcanza la superficie de este provocando la generación de huecos y electrones (ver esquema de la Figura 1.1 del Capítulo 1). Este proceso puede escribirse como la Ecuación 2.59.



La reacción fotocatalítica continúa a través de una serie de reacciones en las cuales intervienen tanto los huecos como los electrones fotogenerados. En presencia de agua, los huecos participan en reacciones de oxidación con sustratos adsorbidos (RX) o con las moléculas de agua e iones OH^- (Ecuaciones químicas 2.60-2.62), mientras los electrones participan en reacciones de reducción principalmente con el oxígeno molecular (Ecuación 2.63).



La etapa representada por la Ecuación 2.62 es muy importante considerando la alta concentración de OH^- , los cuales se producen por procesos de disociación de las moléculas de agua según la Ecuación 2.64.



La Ecuación 2.63 representa los procesos de captura de electrones por parte del oxígeno molecular. Este proceso es especialmente importante porque compite con las reacciones de recombinación entre huecos y electrones (Ecuación 2.65), lo cual es el principal motivo de la disminución de la eficiencia fotocatalítica.



Finalmente, los radicales hidroxilos oxidan los componentes orgánicos adsorbidos (RX) produciendo los correspondientes intermedios o productos de reacción (Ecuación 2.66).



Los radicales hidroxilos son especialmente reactivos y atacan las moléculas orgánicas llegando incluso a la mineralización completa obteniéndose CO_2 y H_2O .⁷⁶

Según este esquema existen dos posibilidades para la degradación del contaminante orgánico (Ecuaciones 2.60 y 2.66). Algunos autores sugieren que la vía directa (Ecuación 2.60) es la principal,⁷⁷ mientras otros afirman que la vía principal es la indirecta (Ecuación 2.66) considerando la reactividad de la especie OH^\bullet .⁷⁸⁻⁸⁰

De acuerdo a este análisis y a las ecuaciones desarrolladas en la Sección 4.6.1 del Capítulo 4, es posible obtener una ecuación cinética en función de las tres principales variables que afectan a la velocidad de degradación fotocatalítica de tolueno en fase gas. La expresión cinética, se obtuvo por tanto, en función de la concentración de tolueno, la concentración de agua y la velocidad de absorción de fotones:

$$r_{C_6H_5CH_3} = f(\alpha_1, \alpha_2, K_{H_2O}, C_{C_6H_5CH_3}, C_{H_2O}, e^{a,s}) \quad 2.67$$

Donde α_1 , α_2 y K_{H_2O} son constantes cinéticas. $C_{C_6H_5CH_3}$ es la concentración de tolueno (mol m^{-3}), C_{H_2O} la concentración de agua (mol m^{-3}) y $e^{a,s}$ la velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

2.4.4.3. Procedimiento experimental

Para la determinación de los parámetros cinéticos se estudiaron los tres principales factores que afectan la velocidad de reacción en procesos fotocatalíticos de eliminación de contaminantes en fase gas. Estos son: concentración inicial del contaminante orgánico, humedad relativa en la mezcla reactante y nivel de irradiación. Considerando tres niveles

para cada factor, el número de experimentos para un diseño factorial completo serían 27 para cada muestra. Con el objetivo de reducir el número de experimentos, el estudio se realizó utilizando un diseño *Box–Behnken*,⁸¹ que permite reducir a 15 (3 repeticiones del punto central) el número de experimentos necesarios manteniendo la fiabilidad de los resultados del análisis. La Figura 2.16 muestra un esquema de los puntos que simbolizan los experimentos necesarios considerando un diseño factorial completo 3^3 (tres factores y tres niveles) y el diseño derivado del análisis *Box–Behnken*. En la Tabla 2.5 se resumen los tres niveles para cada uno de los tres factores estudiados.

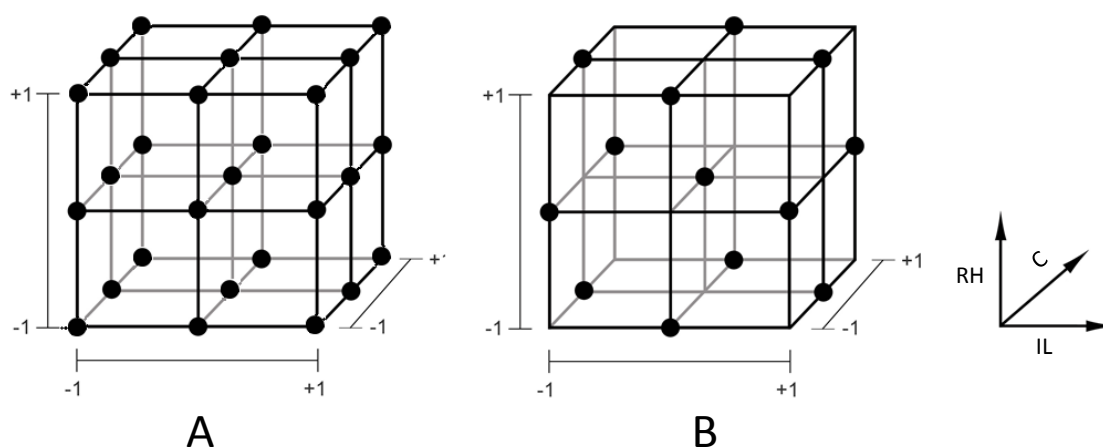


Figura 2.16 Diseño de experimentos. (A) Diseño factorial completo de tres factores con tres niveles (3^3). (B) Diseño *Box–Behnken*. RH: humedad relativa, IL: nivel de irradiación y C: concentración inicial de tolueno.

Tabla 2.5 Experimentos realizados para el estudio cinético (Diseño *Box–Behnken*).

No. experimento	Concentración inicial (ppm)	Humedad relativa (%)	Nivel de irradiación (%)
1	100	45	25
2	100	45	100
3	200	45	25
4	200	45	100
5	100	15	50
6	100	90	50
7	200	15	50
8	200	90	50
9	150	15	25
10	150	90	25
11	150	15	100
12	150	90	100
13	150	45	50

Estos experimentos fueron llevados a cabo utilizando el reactor anular multi-lámpara descrito detalladamente en la Sección 2.3.1. Tal y como se comentó en ese apartado, el sistema permite variar la concentración del componente orgánico controlando el flujo de las diferentes corrientes de N_2 , O_2 y la humedad relativa variando la cantidad de agua que se inyecta al sistema.

El nivel de irradiación proveniente de las lámparas se modificó utilizando filtros neutros los cuales se colocaron en la superficie externa del cilindro exterior. Los filtros están compuestos por láminas de base poliéster de 0,1 mm de espesor transparentes a la radiación utilizada, las cuales fueron impresas con diferentes tonalidades de gris generadas mediante el programa de diseño gráfico Corel Draw Graphics Suite X7. Estos diseños han sido comúnmente utilizados en trabajos similares ya que permiten obtener filtros flexibles con diferentes niveles de transmitancia.^{70,73} Las tonalidades de grises proporcionan una transmitancia nominal de 25 y 50 % y presentan una baja variación en el intervalo de emisión de las lámparas como puede verse en la Figura 2.17.

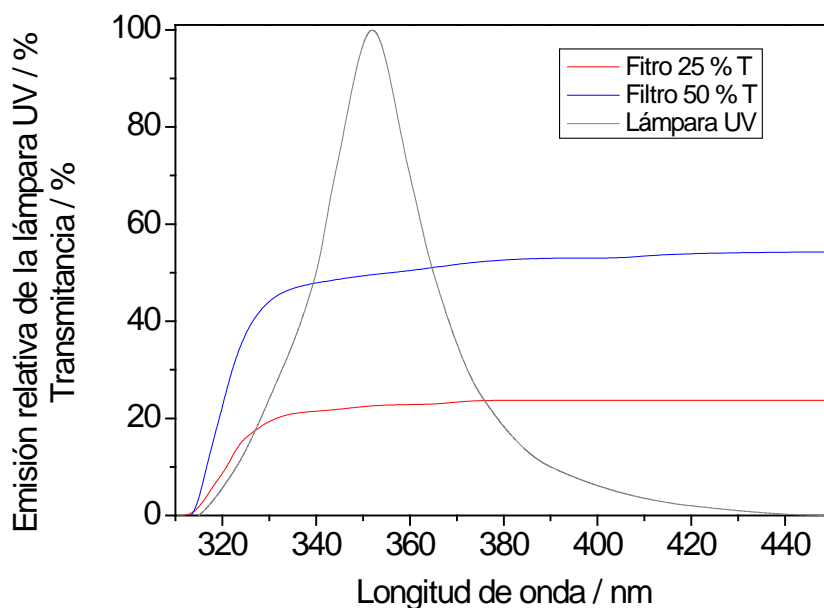


Figura 2.17 Emisión espectral relativa de la lámpara UV y transmitancia de los filtros utilizados en los estudios cinéticos.

2.4.4.4. Comprobación del régimen cinético

Para evaluar si los experimentos se realizaron en condiciones cinéticas o difusionales pueden usarse los módulos empíricos de Mears y Weisz-Prater (modificados

considerando una película delgada de catalizador)^{82,83} definidos por las inecuaciones 2.68 y 2.69. Estos módulos relacionan la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de masa en el seno del fluido o en el interior de la película de catalizador; estando en régimen cinético cuando se cumplen estas inecuaciones.

$$\frac{r_{C_6H_5CH_3} n}{k_c C_{C_6H_5CH_3}^b} < 0,1 \quad 2.68$$

$$\frac{r_{C_6H_5CH_3} Req^2}{D_e C_{C_6H_5CH_3}^s} < 1 \quad 2.69$$

Donde $r_{C_6H_5CH_3}$ es la velocidad de reacción de la degradación de tolueno ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), n el orden de la reacción, k_c el coeficiente global de transferencia de masa (m s^{-1}), $C_{C_6H_5CH_3}^b$ la concentración de tolueno promedio en el seno del fluido (mol m^{-3}), Req el radio equivalente de la película de catalizador (m), D_e la difusividad efectiva y $C_{C_6H_5CH_3}^s$ la concentración promedio de tolueno en la superficie del catalizador (mol s^{-1}).

La difusividad efectiva está definida por la ecuación 2.70 y el coeficiente de difusión combinada (D_c) por la Ecuación 2.71.⁸⁴

$$D_e = \frac{D_c \Phi}{\tau} \quad 2.70$$

$$D_c = \frac{1}{\left(\frac{1}{D_{C_6H_5CH_3-Aire}} + \frac{1}{D_k} \right)} \quad 2.71$$

Donde Φ es la porosidad de la película de catalizador, τ es la tortuosidad del catalizador ($\tau = 3$ para catalizadores con mesoporosidad).⁸⁵ D_k la difusividad de knudsen ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) determinada por la Ecuación 2.72⁸⁴ y $D_{C_6H_5CH_3-Aire}$ la difusividad de tolueno en aire ($8 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$).⁸⁶

$$D_k = 9,70 \times 10^3 Req \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 2.72$$

Además, T y M son la temperatura (K) y el peso molecular del tolueno (g mol^{-1}). Req es el radio equivalente promedio de la película de catalizador (m).

El coeficiente global de transferencia de masa se determinó utilizando la ecuación empírica 2.73.⁸⁶

$$k_c = 0,023 \left(\frac{D_{C_6H_5CH_3-Aire}}{Sc} \right) D_h^{0,83} Re^{0,33} \quad 2.73$$

Donde Re y Sc son los números adimensionales de Reynolds y Schmidt,⁸⁶ respectivamente. D_h es el diámetro húmedo (m).

La concentración de tolueno en la superficie ($C_{C_6H_5CH_3}^S$) se determinó utilizando la Ecuación 2.74, teniendo en cuenta que en reacciones sólido-fluido en estado estacionario, el flujo molar del reactivo en la superficie de la película de catalizador es igual a la velocidad de desaparición de este sobre la superficie del sólido (r).

$$-\frac{N}{A} = k_c (C_{C_6H_5CH_3}^b - C_{C_6H_5CH_3}^S) \quad 2.74$$

Donde N es el flujo molar del reactivo ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y A es la superficie geométrica sobre la que se deposita el catalizador (m^2).

Además, en las condiciones de operación utilizadas, se asume que el sistema opera como un reactor diferencial por lo que las especies analizadas pueden considerarse prácticamente uniformes, situación asimilable a la del mezclado perfecto a nivel molecular.

2.4.4.5. Estimación de los parámetros cinéticos

Para la estimación de los parámetros cinéticos se desarrolló un programa utilizando el lenguaje de programación MATLAB[®] R2010b basado en el algoritmo que se muestra en la Figura 2.18. Este programa utiliza la función *lsqnonlin* para realizar el ajuste paramétrico no lineal multivariable, el cual está basado en el algoritmo *trust-region-reflective*.⁸⁷ El error admisible para esta función se fijó en 10^{-12} . El algoritmo incluye la solución numérica de la ecuación diferencial de la velocidad de reacción (Ecuación 2.57, detalles en el Capítulo 4) para cada juego de parámetros durante el ciclo de ajuste, para lo cual se utilizó la función *ode45* que resuelve ecuaciones diferenciales utilizando el método numérico *Runge-Kutta* (4,5).⁸⁸ La condición de contorno necesaria para resolver la ecuación diferencial está definida por la Ecuación 2.57 (La concentración de tolueno para $z = 0$ es igual a la concentración de tolueno inicial).

El error relativo y absoluto para la solución de esta función fue de 10^{-12} . Para la determinación de los errores de los parámetros se utilizó la función *nlparci*. Esta función utilizando el Jacobiano y los errores residuales del ajuste permite calcular el error de los parámetros estimados con un 95 % de probabilidad.

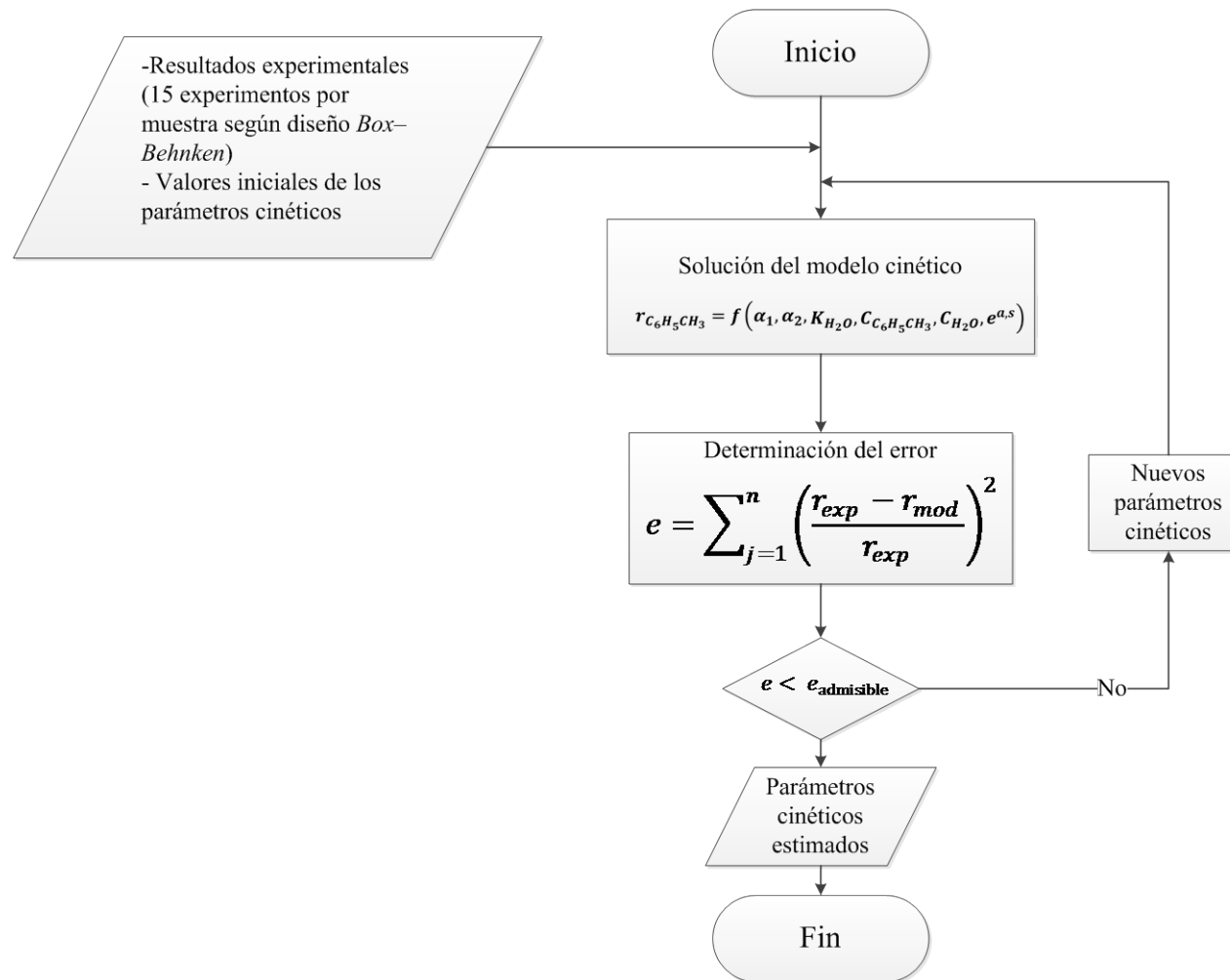


Figura 2.18 Algoritmo de cálculo para la determinación de los parámetros cinéticos.

2.4.5. Estudio de las velocidad de generación de OH^\bullet por EPR

2.4.5.1. Sistema de reacción acoplado al EPR

Un esquema del sistema de reacción utilizado para la determinación de la velocidad de reacción utilizando EPR se muestra en la Figura 2.19. Como puede verse en el esquema, en el centro de la caja y entre las dos lámparas se encuentra una celda en cuya parte plana se encuentra la suspensión del catalizador y la molécula 5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido (*DMPO*) en agua. Las dos lámparas UV (Sylvania 4W/BLB-T5) son similares a las utilizadas para la fotodegradación de tolueno en el reactor principal. La distancia desde el centro de la lámpara hasta el centro de la celda EPR es de 8 cm.

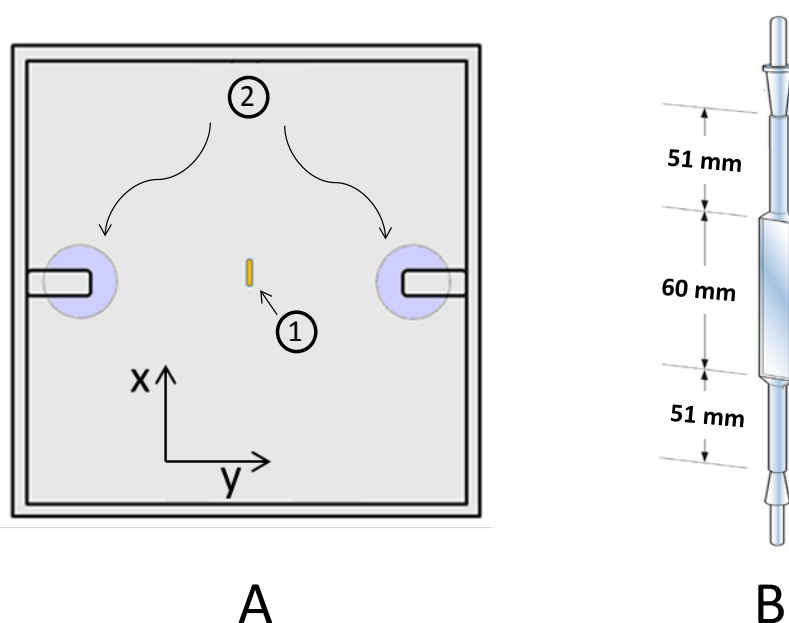


Figura 2.19 (A) Esquema del sistema de reacción acoplado al EPR. (1) Celda EPR, (2) lámparas. (B) Celda EPR.

2.4.5.2. Procedimiento experimental

Para la detección selectiva de radicales hidroxilo se realizaron experimentos de atrapamiento de espín en conjunto con EPR. Esto implica la reacción de una molécula atrapador de espín (*DMPO*), la cual reacciona con el radical libre formando un especie radicalaria más estable denominada aducto de espín ($\text{DMPO} - \text{OH}^\bullet$).⁸⁹⁻⁹¹

Para esto, los catalizadores suspendidos en agua a una concentración de 1 g L^{-1} se sonicaron durante 4 minutos. En paralelo se preparó una solución acuosa de *DMPO*

(Sigma Aldrich) con una concentración de 0,01 M y se mantuvo a temperatura de 0 °C durante todo el experimento. Dicha temperatura asegura que el decaimiento del radical por procesos de desactivación sea inferior al 3 % en el intervalo temporal del experimento. En ambos casos se utilizó agua Milli-Q.

Para realizar los experimentos se mezclaron 100 µl de suspensión de catalizador con 100 µl de la solución acuosa de *DMPO* dentro de la celda EPR, la cual fue irradiada durante un tiempo variable en dependencia del experimento realizado, siendo transferida inmediatamente al sistema EPR. Los espectros correspondientes se obtuvieron a 298 K, usando una frecuencia de 9,75 GHz, una potencia de 19,5 mW y una amplitud y frecuencia de modulación de 2 Gauss y 100 kHz, respectivamente.

2.4.5.3. Velocidad de generación de OH^\bullet

La velocidad de generación de radicales hidroxilo para cada catalizador bajo estudio se midió a través de la velocidad inicial de producción del aducto *DMPO* – OH^\bullet . Dicho aducto presenta una señal cuaternaria característica, con intensidad 1:2:2:1 y parámetros $g = 2,0056$, $a_N = 14,9 \text{ G}$, $a_H = 14,9 \text{ G}$. El empleo de la velocidad inicial se justifica ya que el aducto *DMPO* – OH^\bullet puede producir especies diamagnéticas por adición sucesiva de radicales OH^\bullet , por lo que únicamente es posible medir con exactitud la capacidad de generación de dichos radicales en los primeros minutos.^{89–91}

2.4.5.4. Velocidad local de absorción de fotones

Un análisis similar al realizado en la Sección 2.4.3 para la configuración del sistema de reacción EPR permite obtener la Ecuación 2.75 que define el flujo de radiación que llega a la superficie de la muestra de la celda EPR.

$$q_{\lambda,n}(\underline{x}) = \int_{\varphi_{\min,L_i(\underline{x})}}^{\varphi_{\max,L_i(\underline{x})}} \int_{\theta_{\min,L_i(\underline{x},\varphi)}}^{\theta_{\max,L_i(\underline{x},\varphi)}} I_{\lambda,L_i}^v(\underline{x}, \varphi, \theta) \sin^2\theta \sin\varphi \, d\varphi d\theta \quad 2.75$$

Donde la intensidad de radiación (I_{λ}^v) puede aproximarse por la Ecuación 2.76.

$$I_{\lambda}^v = I_{\lambda} \frac{A_c}{V_c} \quad 2.76$$

Donde A_c es el área de la superficie de la celda EPR sobre la que incide la radiación (cm^2) y V_c el volumen de la celda EPR (cm^3).

Considerando el efecto aditivo de la radiación proveniente de las dos lámparas que se encuentran en los laterales del sistema de reacción (Figura 2.19) y la dependencia

respecto a la longitud de onda, el flujo neto de radiación queda definido por la Ecuación 2.75 y los límites de integración por las Ecuaciones 2.77-2.78.

$$q_n(\underline{x}) = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \sum_{L=1}^L \int_{\varphi_{min,L_i(\underline{x})}}^{\varphi_{max,L_i(\underline{x})}} \int_{\theta_{min,L_i(\underline{x},\varphi)}}^{\theta_{max,L_i(\underline{x},\varphi)}} I_{\lambda,L_i}^v(\underline{x}, \varphi, \theta) \sin^2 \theta \sin \varphi d\varphi d\theta \quad 2.77$$

$$\varphi_{min} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_{susp}}{Y_L - Y_{susp}} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_{susp})^2 + (Y_L - Y_{susp})^2} \right) \quad 2.78$$

$$\varphi_{max} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_{susp}}{Y_L - Y_{susp}} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_{susp})^2 + (Y_L - Y_{susp})^2} \right) \quad 2.79$$

$$\theta_{min}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{-Z_{susp}}{(X_{L_s}(\varphi) - X_{susp})^2 + (Y_{L_s}(\varphi) - Y_{susp})^2 + Z_s^2} \quad 2.80$$

$$\theta_{max}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{Z_L - Z_{susp}}{(X_{L_s}(\varphi) - X_{susp})^2 + (Y_{L_s}(\varphi) - Y_{susp})^2 + Z_s^2} \quad 2.81$$

Donde:

$$X_{L_s}(\varphi) = X_L + (X_{susp} - Y_L) \cos \varphi^2 + (Y_L - Y_{susp})(\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi) - \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_{susp} - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_{susp}) \operatorname{sen} \varphi)^2} \quad 2.82$$

$$Y_{L_s}(\varphi) = Y_{s_i} + (Y_L - Y_{susp}) \cos \varphi^2 + (X_{susp} - X_L)(\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi) - \cos \varphi \sqrt{(R_L^2 - (X_{susp} - X_L) \cos \varphi + (Y_L - Y_{susp}) \operatorname{sen} \varphi)^2} \quad 2.83$$

Además, X_L , Y_L y Z_L , son las coordenadas del punto situado sobre la superficie de la lámpara y X_{susp} , Y_{susp} y Z_{susp} las coordenadas de los puntos evaluados en el volumen de la suspensión.

2.4.5.5. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las suspensiones en la celda EPR y de la celda vacía se determinaron utilizando el espectrofotómetro descrito en la Sección 2.2.9. Las mediciones se realizaron en un intervalo de longitud de onda de 300 hasta 700 nm.

2.4.5.6. Modelo espectro-cinético

El análisis espectro-cinético desarrollado permite interpretar cuantitativamente los resultados de la actividad de los sistemas. Aunque los detalles se presentan en capítulos posteriores a continuación se describe la metodología utilizada.

1. Determinación del parámetro cinético.
 - Obtención de una expresión cinética intrínseca que tenga en cuenta los principales factores que influyen sobre la velocidad de reacción (nivel de irradiación, concentración inicial del contaminante y concentración de agua) a partir de las aproximaciones correctas (Detalles en Capítulo 4) y que permite la obtención de parámetros cinéticos que incluyen información de los procesos fotocatalíticos iniciales (generación de huecos y electrones, generación de radicales hidroxilo, recombinación).
 - Solución del modelo del campo de radiación para determinar la velocidad local de absorción de fotones necesaria para la solución de la expresión cinética intrínseca.
 - Realización de experimentos modificando en varios niveles los tres factores antes mencionados.
 - Determinación de las constantes cinéticas.
 - Obtención del parámetro cinético que describe la relación entre los procesos de generación de radicales hidroxilo y recombinación de cargas (Detalles en Capítulo 4).
2. Determinación del parámetro EPR.
 - Solución del modelo del campo de radiación en el sistema de reacción EPR para determinar la velocidad local de absorción de fotones.
 - Determinación de la velocidad de generación de los radicales hidroxilos utilizando EPR.
 - Obtención del parámetro EPR que describe la relación entre los procesos de generación de radicales hidroxilo y recombinación de cargas (Detalles en Capítulo 4).
3. Método gráfico.
 - Determinación del parámetro cinético y EPR para sistemas teóricos con una composición igual a la del material complejo analizado.
 - Representación del parámetro cinético y EPR en función de la velocidad de fotodegradación del contaminante estudiado de las muestras de referencia, la muestra analizada y los valores correspondientes a la referencia teórica con composición igual a la del material multicomponente analizado. Para facilitar la visualización y representación en una misma escala, su valor puede normalizarse utilizando constantes arbitrarias.

- Chequeo de consistencia en el perfil de la línea que une los parámetros de las muestras de referencia y el material estudiado.

Para ilustrar los posibles resultados que pueden obtenerse del método gráfico espectro-cinético, en la Figura 2.20 se presentan aquellos que muestran tanto las situaciones de mayor interés como las más probables.

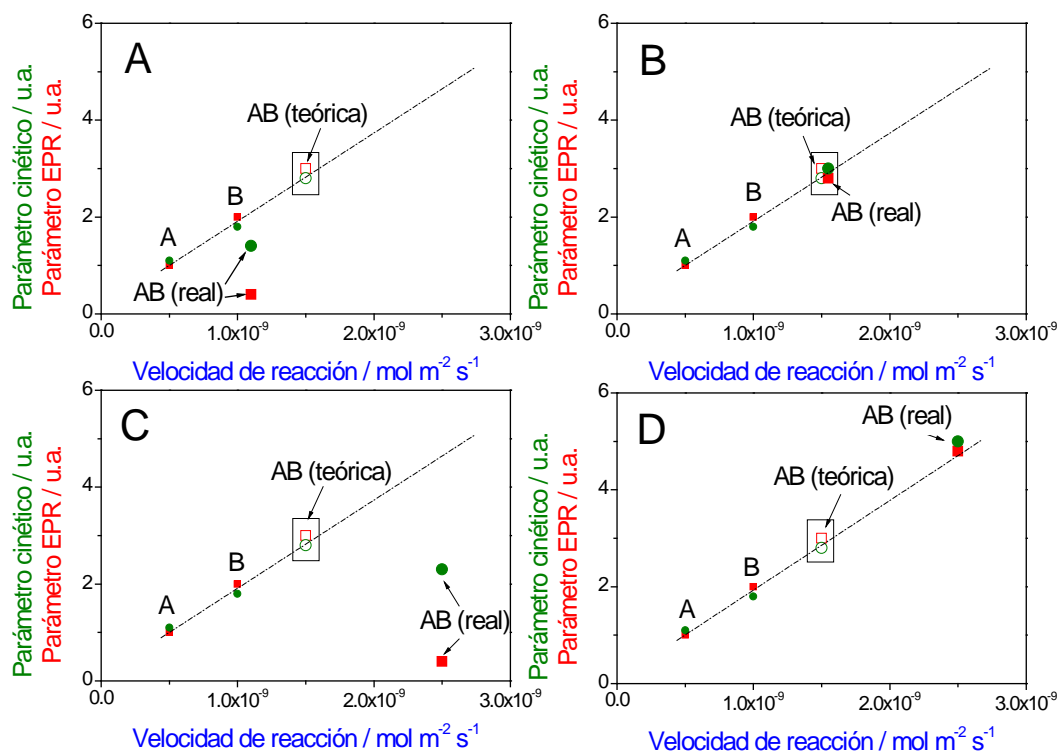


Figura 2.20 Posibles resultados del método espectro-cinético gráfico (detalles en el texto). En esta figura están representados el parámetro cinético y el parámetro EPR en el eje de ordenadas y la velocidad de reacción en el eje de abscisas. Para facilitar la visualización se ha hecho coincidir el color de la leyenda del eje con los puntos representados del parámetro correspondiente (Rojo para el parámetro EPR, verde para el parámetro cinético). Por la misma razón se ha asociado el color azul al eje x de la velocidad de reacción. En la figura está representado el parámetro cinético y EPR para una supuesta muestra AB constituida por un componente A y uno B, los cuales también se incluyen como muestras referencias. De acuerdo a la metodología descrita anteriormente, se han incluido los valores correspondientes a la muestra teórica AB (enmarcada en un recuadro) que presenta una composición química idéntica a la muestra real analizada.

Como ambos parámetros relacionan los procesos de generación de radicales hidroxilo y recombinación de cargas y estos se obtienen por métodos diferentes, la representación simultánea del parámetro cinético y EPR permite validar la expresión cinética obtenida. De esta forma, si la posición del parámetro cinético y EPR en función de la velocidad de reacción son similares indica que las suposiciones realizadas durante la obtención de la ecuación cinética intrínseca son correctas. En caso contrario los supuestos de la ecuación serían erróneos.

Si no existe consistencia, dos de los posibles casos podrían ser los que se muestran en la Figuras 2.20A y C. La Figura 2.20A indicaría que el modelo cinético es incorrecto y que la interacción entre los dos componentes provoca un empeoramiento de las propiedades catalíticas. Por otro lado, un resultado como el que se muestra en la Figura 2.20C indicaría que existe una mejora de las propiedades catalíticas producto de un efecto sinérgico que no está asociado a la mejora de la movilidad de carga. En este caso, la ecuación cinética también sería errónea.

Otro punto sería la consistencia o no de los parámetros representados. La existencia de una correlación en línea recta (Figuras 2.20B y D) indicaría, como es de esperar en los procesos fotocatalíticos como los que se estudian en esta tesis, que la mejora de los resultados catalíticos está asociado a un manejo de carga más eficiente. Esto estaría relacionado con el incremento de la generación de huecos o la disminución de la recombinación. En este caso, dos son las opciones más probables: la mejora por un efecto aditivo (Figura 2.20B), lo que provocaría una posición similar de los parámetros de la muestra estudiada y la muestra teórica o por un efecto sinérgico (Figura 2.20D), donde la muestra real estudiada presenta mejores resultados catalíticos que la muestra teórica. Cabe destacar que matemáticamente existe la posibilidad de que los parámetros de la muestra analizada se ubiquen sobre la línea que indica la consistencia entre los resultados cinéticos y de EPR, pero con una velocidad de reacción inferior a la muestra teórica AB. Este caso es menos probable, por lo que no se muestra en los ejemplos de la Figura 2.20 e indicaría que existe un efecto negativo de los componentes que forman la muestra estudiada provocada posiblemente por interacciones entre estos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S. & Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 265, 207–219 (2004).
2. Klier, J., Tucker, C. J., Kalantar, T. H. & Green, D. P. Properties and Applications of Microemulsions. *Adv. Mater.* 12, 1751–1757 (2000).
3. Lawrence, M. J. J. & Rees, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 45, 89–121 (2000).
4. Lisiecki, I. & Pileni, M. P. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 3887–3896 (1993).
5. Corolleur, C. The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals VII. Isomerization of labeled hexanes and hydrogenolysis of methyl (¹³C) cyclopentane on a 10% platinum-alumina catalyst. *J. Catal.* 24, 401–416 (1972).
6. Dauscher, A. Influence of the Preparation Mode on Metal-Support Interactions in Pt/TiO₂ Catalysts. *J. Catal.* 143, 155–165 (1993).
7. Kishida, M., Ichiki, K., Hanaoka, T., Nagata, H. & Wakabayashi, K. Preparation method for supported metal catalysts using w/o microemulsion: Study on immobilization conditions of metal particles by hydrolysis of alkoxide. *Catal. Today* 45, 203–208 (1998).
8. Fernández-García, M. *et al.* New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion. *Appl. Catal. B Environ.* 31, 39–50 (2001).
9. Fuerte, A. *et al.* Nanosize Ti–W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation. *J. Catal.* 212, 1–9 (2002).
10. Gómez-Cerezo, M. N., Muñoz-Batista, M. J., Tudela, D., Fernández-García, M. & Kubacka, A. Composite Bi₂O₃-TiO₂ catalysts for toluene photo-degradation: Ultraviolet and visible light performances. *Appl. Catal. B Environ.* 157, 307–313 (2014).
11. Muñoz-Batista, M. J., Kubacka, A., Rachwalik, R., Bachiller-Baeza, B. & Fernández-García, M. Green photo-oxidation of styrene over W–Ti composite catalysts. *J. Catal.* 309, 428–438 (2014).

12. Neimark, A. V., Kheifets, L. I. & Fenelonov, V. B. Theory of preparation of supported catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, 439–450 (1981).
13. Lee, S.-Y. & Aris, R. The Distribution of Active ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27, 207–340 (1985).
14. Lekhal, A., Glasser, B. J. & Khinast, J. G. Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 56, 4473–4487 (2001).
15. Marceau, E., X., C., M., C. & P., de J. K. in *Synthesis of Solid Catalysts* (ed. de Jong, K. P.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009).
16. Iglesias-Juez, A., Kubacka, A., Fernández-García, M., Di Michiel, M. & Newton, M. A. Nanoparticulate Pd supported catalysts: size-dependent formation of Pd(I)/Pd(0) and their role in CO elimination. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4484–9 (2011).
17. Obregón, S. & Colón, G. Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnOx composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 775–782 (2014).
18. Graham, J. L., Almquist, C. B., Kumar, S. & Sidhu, S. An investigation of nanostructured vanadia/titania catalysts for the oxidation of monochlorobenzene. *Catal. Today* 88, 73–82 (2003).
19. Yan, S. C., Li, Z. S. & Zou, Z. G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir* 25, 10397–401 (2009).
20. Tölg, G. & Klockenkämper, R. The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 48, 111–127 (1993).
21. Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R. & Wolff, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
22. Klockenkämper, R. & Bohlen, A. von. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*. (2014).
23. Faraldos, M. En *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (eds. Faraldos, M. & Goberna, C.) (CSIC, 2012).
24. Moore, G. L. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. (Elsevier, 2012).

25. Hill, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. (John Wiley & Sons, 2008).
26. Ibach, H. & Lüth, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. 4, (Springer Science & Business Media, 2009).
27. Myers, H. P. *Introductory Solid State Physics*. (CRC Press, 1997).
28. Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. (Addison-Wesley Publ, 1978).
29. Suryanarayana, C. & Norton, M. G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. (Springer Science & Business Media, 2013).
30. Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. (John Wiley & Sons, 2011).
31. Tilley, R. J. D. *Crystals and Crystal Structures*. (John Wiley & Sons, 2006).
32. Williamson, G. . & Hall, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1, 22–31 (1953).
33. Freeman, S. K. *Applications of laser Raman spectroscopy*. (Wiley, 1974).
34. Stencel, J. M. *Raman spectroscopy for catalysis*. (Van Nostrand Reinhold, 1990).
35. Guerrero-Pérez, M. O. & Bañares, M. A. From conventional in situ to operando studies in Raman spectroscopy. *Catal. Today* 113, 48–57 (2006).
36. Mestl, G. & Srinivasan, T. K. K. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. *Catal. Rev.* 40, 451–570 (1998).
37. Knözinger, H. & Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev.* 17, 31–70 (1978).
38. Knözinger, G. M. and H. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. En: <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527610044>>
39. Diaz, I. & Pascual, L. En *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (eds. Faraldos, M. & Goberna, C.) (CSIC, 2012).
40. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Volume 3*. (Springer Science & Business Media, 2009).

41. José-Yacamán, M. & Avalos-Borja, M. Electron Microscopy of Metallic Nano Particles Using High- and Medium-Resolution Techniques. *Catal. Rev.* 34, 55–127 (1992).
42. Datye, A. K. & Smith, D. J. The Study of Heterogeneous Catalysts by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Catal. Rev.* 34, 129–178 (1992).
43. Herman, G. T. *Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections*. (Springer Science & Business Media, 2009).
44. Kak, A. C. & Slaney, M. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*. (SIAM, 2001).
45. Wagner, C. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979).
46. Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. (Springer Science & Business Media, 2003).
47. Kotani, A. & Ogasawara, H. Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 60, 257–299 (1992).
48. Nakazawa, M., Tanaka, S., Uozumi, T. & Kotani, A. Theory of resonant X-ray emission spectra in Ce compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 79, 183–186 (1996).
49. Paparazzo, E. XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO₂ surfaces. *Surf. Sci.* 234, L253–L258 (1990).
50. Le Normand, F., Hilaire, L., Kili, K., Krill, G. & Maire, G. Oxidation state of cerium in cerium-based catalysts investigated by spectroscopic probes. *J. Phys. Chem.* 92, 2561–2568 (1988).
51. Romeo, M., Bak, K., El Fallah, J., Le Normand, F. & Hilaire, L. XPS Study of the reduction of cerium dioxide. *Surf. Interface Anal.* 20, 508–512 (1993).
52. Paparazzo, E. Some notes on XPS Mn2p and Ce3d spectra of MnO_x-Ceria catalysts. *Catal. Today* 185, 319–321 (2012).
53. Aligizaki, K. K. *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*. (CRC Press, 2005).

54. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938).
55. Schüth, F., Sing, K. S. W. & Jens Weitkamp. *Handbook of Porous Solids, Volume I.* (Wiley, 2002).
56. Abell, A., Willis, K. & Lange, D. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *J. Colloid Interface Sci.* 211, 39–44 (1999).
57. ISO 15901-1:2005, (2005) Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of macropores by mercury porosimetry. Geneva: International Organization for Standardization (ISO). En: <http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=39386>
58. Llewellyn, P., Reinoso, F. R. & Jean Rouquerol, N. S. *Characterization of Porous Solids VII.* (Elsevier, 2006).
59. Rouquerol, J. *et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 84, 107–136 (2011).
60. Alonso, M. M. En *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (eds. Faraldos, M. & Goberna, C.) (CSIC, 2012).
61. Rodríguez, J. A. & Fernández-García, M. *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials.* (John Wiley & Sons, 2007).
62. Clark, B. J., Frost, T. & Britain, U. S. G. G. *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling.* (Springer Science & Business Media, 1993).
63. Serpone, N., Lawless, D. & Khairutdinov, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *J. Phys. Chem.* 99, 16646–16654 (1995).
64. Anpo, M. Special issue on photoluminescence. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7, (2003).
65. Hazenkamp, M. F. & Blasse, G. A luminescence spectroscopy study on supported vanadium and chromium oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* 96, 3442–3446 (1992).
66. Che, M. & Viedrine, J. C. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity.* (John Wiley & Sons, 2012).

67. Mooney, J. & Kambhampati, P. Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3316–3318 (2013).
68. Schweiger, A. & Jeschke, G. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. (Oxford University Press, 2001).
69. Zeltner, W. A., Hill, C. G. & Anderson, M. A. Supported Titania For Photodegradation. *Chemtech* 23, 21–28
70. Imoberdorf, G. E., Irazoqui, H. A., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO₂ Films : A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6075–6085 (2005).
71. Cassano, A. E., Martin, C. A., Brandi, R. J. & Alfano, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2155–2201 (1995).
72. Edwards, D. K. Solar absorption by each element in an absorber-coverglass array. *Sol. Energy* 19, 401–402 (1977).
73. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂–TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. *Chem. Eng. J.* 255, 297–306 (2014).
74. Lasa, H. de, Serrano, B. & Salaices, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*. (Springer Science & Business Media, 2006).
75. Pasquali, M., Santarelli, F., Porter, J. F. & Yue, P.-L. Radiative transfer in photocatalytic systems. *AIChE J.* 42, 532–537 (1996).
76. Ollis, D. F. & Al-Ekabi, H. *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. (Elsevier, 1993).
77. Draper, R. B. & Fox, M. A. Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in aqueous suspensions of TiO₂ powder. *Langmuir* 6, 1396–1402 (1990).
78. Mills, G. & Hoffmann, M. R. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1681–1689 (1993).

79. Terzian, R. Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania. *J. Catal.* 128, 352–365 (1991).
80. Turchi, C. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* 122, 178–192 (1990).
81. Vining, G. G. & Kowalski, S. *Statistical Methods for Engineers*. (Cengage Learning, 2010).
82. Derouane, E. G., Parmon, V., Lemos, F. & Ribeiro, F. R. *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing*. (Springer Science & Business Media, 2002).
83. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Ceria promotion of acetaldehyde photo-oxidation in a TiO₂-based catalyst: a spectroscopic and kinetic study. *Catal. Sci. Technol.* 5, 1521–1531 (2014).
84. Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. (McGraw-Hill, 1983).
85. Satterfield, C. N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. (M.I.T. Press, 1970).
86. Green, D. & Perry, R. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 13, (McGraw Hill Professional, 2007).
87. Coleman, T. F. & Li, Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. *SIAM J. Optim.* 6, 418–445 (2006).
88. Gottlieb, S., Ketcheson, D. I. & Shu, C.-W. *Strong Stability Preserving Runge-Kutta and Multistep Time Discretizations*. (World Scientific, 2011).
89. Grela, M. A., Coronel, M. E. J. & Colussi, A. J. Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Sols. Implications for the Mechanism of Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* 100, 16940–16946 (1996).
90. Janzen, E. G., Sankuratri, N. & Kotake, Y. Chiral Spin Traps. The Spin Trapping Chemistry of 5-Methyl-5-phenylpyrroline-N-oxide (MPPO). *J. Magn. Reson. Ser. B* 111, 254–261 (1996).
91. Kubacka, A., Colón, G. & Fernández-García, M. N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 238–244 (2010).

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA Y ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos de la caracterización químico-física de los catalizadores sintetizados. Los resultados se muestran en cuatro bloques asociados a las cuatro series de fotocatalizadores obtenidos: serie $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$, serie $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, serie $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y serie $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$. En cada caso se muestra información relevante que incluye: análisis elemental, estructural, textural y morfológico, superficial, óptico y electrónico así como los resultados de fotoactividad bajo irradiación UV y tipo solar. Finalmente, se presentan resultados de XRD o IR así como los espectros UV-vis de algunas muestras tras reacción, lo cual aporta información sobre la estabilidad de los sistemas.

3.1. SISTEMA BINARIO ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

3.1.1. Análisis elemental

En la Tabla 3.1 se presentan los catalizadores que conforman la serie de catalizadores óxido de cerio-dióxido de titanio ($x\text{CeTi}$, donde x representa la relación atómica Ce/Ti) y la correspondiente nomenclatura que se utiliza a lo largo del documento. Se incluye la relación atómica Ce/Ti determinada por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total.

Tabla 3.1 Serie de catalizadores $x\text{CeTi}$.^a

Serie	Compuesto	Código de muestra	Ce/Ti at.
$x\text{CeTi}$	TiO_2	Ti	-
	CeO_2	Ce	-
	$0,01\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0,01CeTi	0,02
	$0,025\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0,025CeTi	0,03
	$0,05\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0,05CeTi	0,06
	$0,1\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0,1CeTi	0,12
	$0,25\text{CeO}_x/\text{TiO}_2$	0,25CeTi	0,30

^aDesviación estándar: 5 %.

3.1.2. Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N₂

En la Figura 3.1 se muestran los espectros UV-vis de las muestras xCeTi y la referencia Ti. En el caso del TiO₂ puro, el borde de absorción está centrado a 380 nm aproximadamente, lo cual corresponde a la banda de transferencia de carga O²⁻→Ti⁴⁺ (transición de la banda prohibida).¹ En los catalizadores binarios se observan otros niveles de energía en la región cercana al salto de banda del TiO₂ asociados al componente CeO_x o la nueva interfase. Dichos estados son responsables del desplazamiento hacia el rojo de la absorción del material binario.

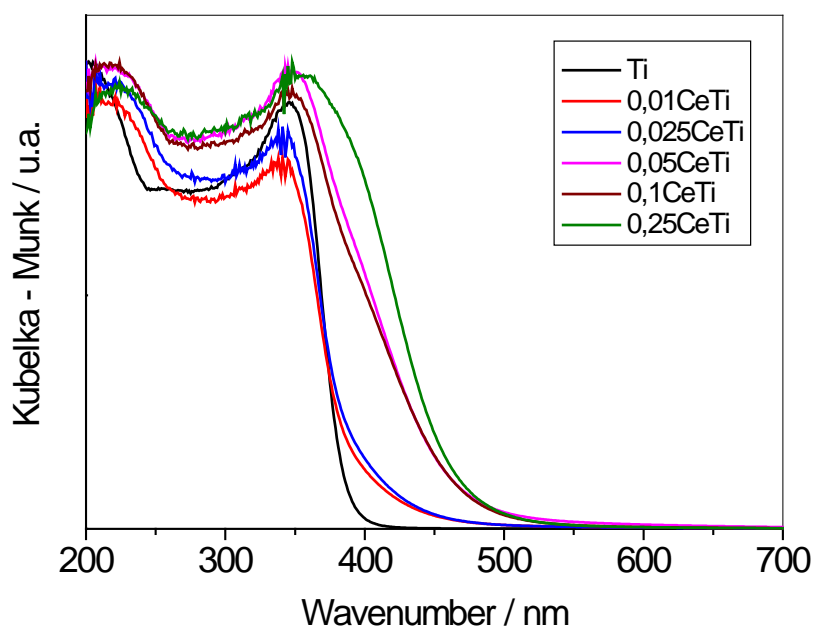


Figura 3.1 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xCeTi y la referencia Ti.

La Figura 3.2 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de poros de las muestras determinadas a partir de la rama de desorción. Todas las muestras exhiben isothermas tipo IV con histéresis tipo H2, característica de las estructuras mesoporosas.²⁻⁴ La distribución de poros muestra una elevada homogeneidad con un valor máximo entre 5 y 9 nm en todos los casos.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de energía de banda prohibida considerando que el componente principal (fase anatasa del TiO₂) domina las propiedades ópticas y corresponde a un semiconductor de banda prohibida indirecta,¹ de acuerdo a la

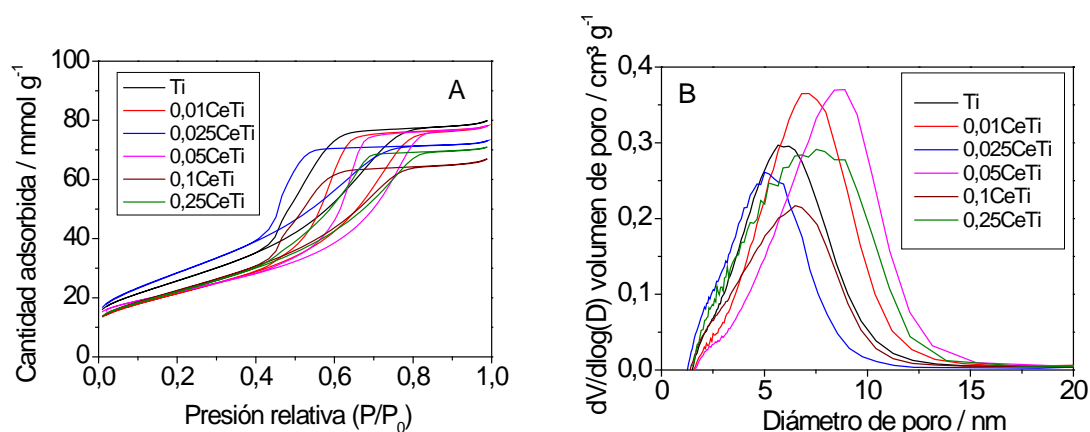


Figura 3.2 Isothermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti.

descripción realizada en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2. Se presentan también los valores de área superficial y parámetros de porosidad determinados según el procedimiento descrito en las Secciones 2.2.7 y 2.2.8 del Capítulo 2.

Tabla 3.2 Relación atómica Ce/Ti, energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti.^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%) N_2/Hg
Ti	3,19	92,0	0,123	5,2	32/48
0,01CeTi	3,01	103,1	0,116	4,2	31/50
0,025CeTi	2,97	103,2	0,115	4,3	31/54
0,05CeTi	2,53	102,0	0,118	5,5	32/52
0,1CeTi	2,54	105,1	0,113	5,3	32/58
0,25CeTi	2,50	107,0	0,120	5,4	36/59

^aDesviación estándar: energía de banda prohibida 2 %, área BET 1 %, parámetros de porosidad 8 %.

3.1.3. Difracción de rayos X y espectroscopia Raman

Los espectros obtenidos por difracción de rayos X para las muestras que conforman la serie $x\text{CeTi}$ se muestran en la Figura 3.3. Se ha incluido también el espectro correspondiente a la referencia Ce para facilitar el análisis e identificación de fases. La técnica solo detecta la fase anatasa del componente mayoritario TiO_2 , ficha JCPDS no. 78-2486, correspondiente al grupo espacial $I4_1/amd$ en todas las muestras. Las reflexiones correspondientes son: (101) a $25,7^\circ$; (112) a $39,2^\circ$; (200) a $48,8^\circ$; (105) a $54,8^\circ$; (211) a $55,9^\circ$; (204) a $63,7^\circ$; (116) a $69,9^\circ$; (220) a $71,48^\circ$; (215) a $76,37^\circ$ y (312) a $84,7^\circ$. La fase fluorita, ficha JCPDS no. 87-0792, correspondiente al grupo espacial

$Fm3m$ se detecta a través de la reflexión de mayor intensidad (110) a $27,5^\circ$ en las muestras con alta concentración de CeO_x (muestras 0,1CeTi y 0,25CeTi).

En paralelo se obtuvieron espectros de difracción de rayos X en la estación ID15 del ESR, resultados que se muestran en la Figura 3.4. Con esta información se confirmó la presencia de la fase anatasa y una pequeña contribución de la fase brookita, ficha JCPDS no. 76-1937 correspondiente al grupo espacial $Pbca$, observada a $2,18 \text{ \AA}^{-1}$ en la Figura 3.4B, aunque esta es despreciable considerando que se encuentra en todos los casos por debajo de 1,5 % en volumen. Se confirma también la fase fluorita del componente CeO_x , detectada en las muestras con concentración igual o superior a 5 % molar.

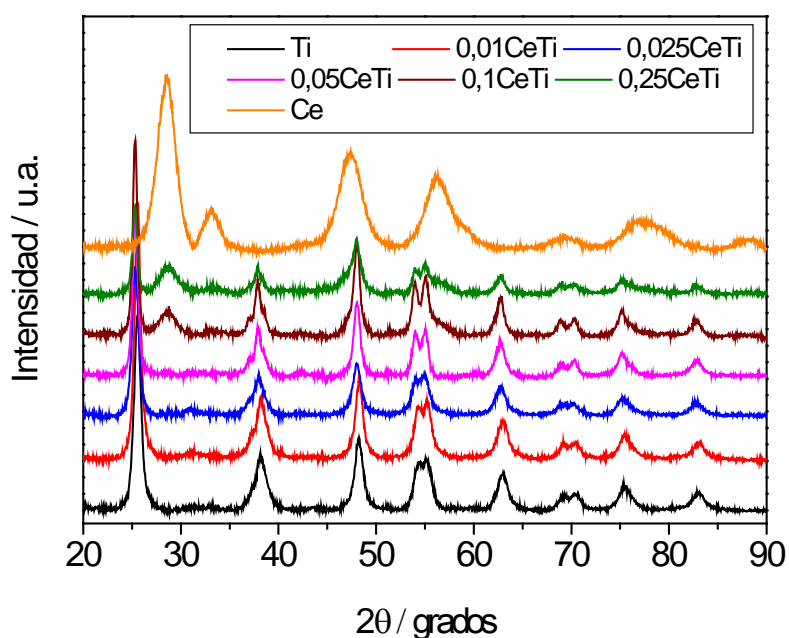


Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de las muestras $xCeTi$ y las referencias Ce y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

En la Tabla 3.3 se resumen los tamaños de partícula primarios, las microtensiones y los parámetros de celda de la fase anatasa y fluorita, los cuales se obtuvieron a partir de los espectros de difracción de rayos X según el procedimiento descrito en la Sección 2.2.2 del Capítulo 2.

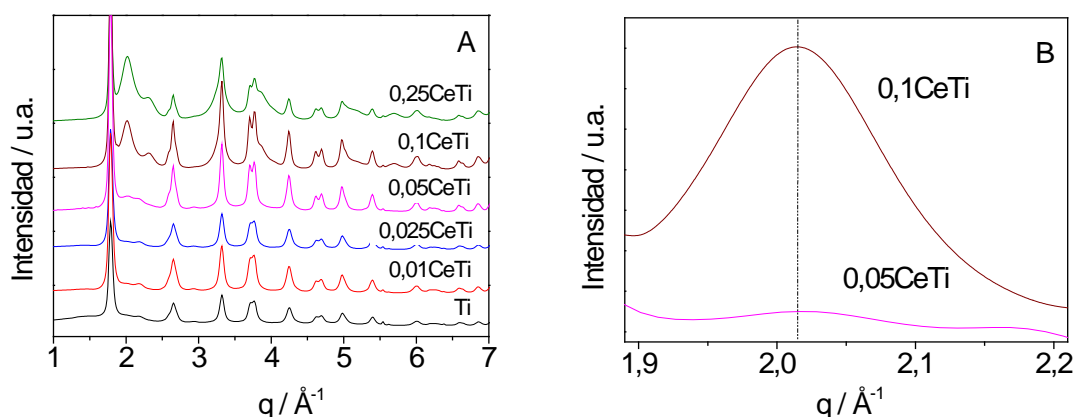


Figura 3.4 (A) Difractogramas de rayos X de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. (B) Detalle del pico más intenso del componente CeO_x de las muestras 0,05CeTi y 0,1CeTi. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

Tabla 3.3 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red de las muestras $x\text{CeTi}$ y las referencias Ti y P25.^a

Muestra	Tamaño de cristal (nm)		Microtensiones $\langle \xi^2 \rangle^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)		Parámetros de red (Å)		
	TiO ₂	CeO _x	TiO ₂	CeO _x	TiO ₂		CeO _x
					a=b	c	a
Ti	12,1	-	2,08	-	3,789	9,477	-
0,01CeTi	13,0	n.d.	1,99	n.d.	3,790	9,488	n.d.
0,025CeTi	13,2	n.d.	1,97	n.d.	3,792	9,490	n.d.
0,05CeTi	15,0	5,3	1,98	0,93	3,788	9,491	5,426
0,1CeTi	15,0	9,4	1,98	0,91	3,789	9,495	5,412
0,25CeTi	15,2	8,5	1,78	0,92	3,790	9,496	5,413

n.d. no detectado. ^aDesviación estándar: tamaño de cristal 12 %, microtensiones 10 %, parámetros de red 0,1 %.

Los espectros Raman que se presentan en la Figura 3.5, confirman la fase anatasa mayoritaria en todas las muestras con las contribuciones típicas a 144, 195, 399, 517 y 639 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales fundamentales de esta fase con simetrías e intensidad E_g (muy intensa), E_g (débil), B_{1g} (media), $B_{1g} + A_{1g}$ (media), and E_g (media), respectivamente.^{5,6} Se detectaron pequeñas contribuciones de la fase brookita a 320 y 240 cm^{-1} , correspondiente a los modos B_{1g} y B_{2g} , respectivamente (ver inserto en la Figura 3.5A).⁷ La fase cúbica fluorita para el componente CeO_x puede observarse en los espectros, principalmente en el panel B de la Figura 3.5, en el cual se ha ampliado la zona donde se presenta su típica banda individual a 465 cm^{-1} (modo F_{2g}).^{8,9} La fase fluorita solo es detectada en las muestras con concentraciones de CeO_x igual o superior a la de la muestra 0,05CeTi.

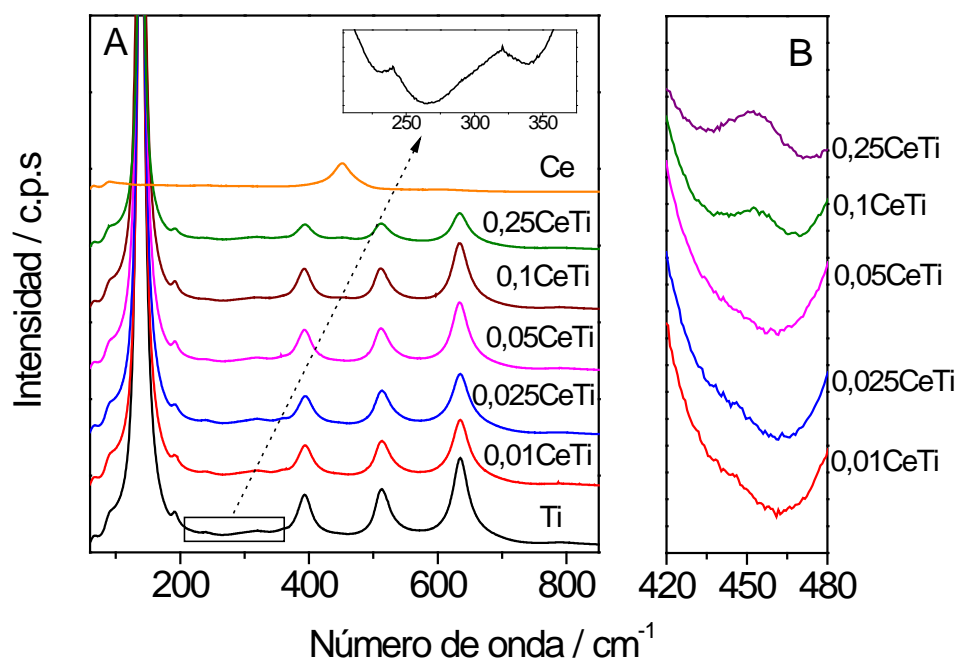


Figura 3.5 (A) Espectros Raman de las muestras $x\text{CeTi}$ y referencias Ce y Ti. (B) Detalle de la zona del pico más intenso de CeO_x . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

3.1.4. Microscopia electrónica de transmisión

El estudio estructural y morfológico de las muestras se completó con la ayuda de microscopia electrónica de transmisión. La Figura 3.6 muestra algunas imágenes seleccionadas de las muestras 0,05CeTi, 0,1CeTi y 0,25CeTi. Las zonas oscuras son ricas en CeO_x , componente que se encontró presente en todos los agregados analizados. Puede observarse también evidencias de las diferencias en la morfología de los dos óxidos y la interacción de ambos. Las partículas de TiO_2 muestran forma de placas de tamaño similar al determinado por XRD y en su superficie puede observarse CeO_x en forma de pequeñas partículas redondas. La distribución de la relación atómica Ce/Ti obtenida por EDX en los materiales analizados se presenta en la Figura 3.7. Estos resultados muestran la heterogeneidad en la composición de las muestras bajo estudio en el rango del haz de electrones usado (1-2 nm).

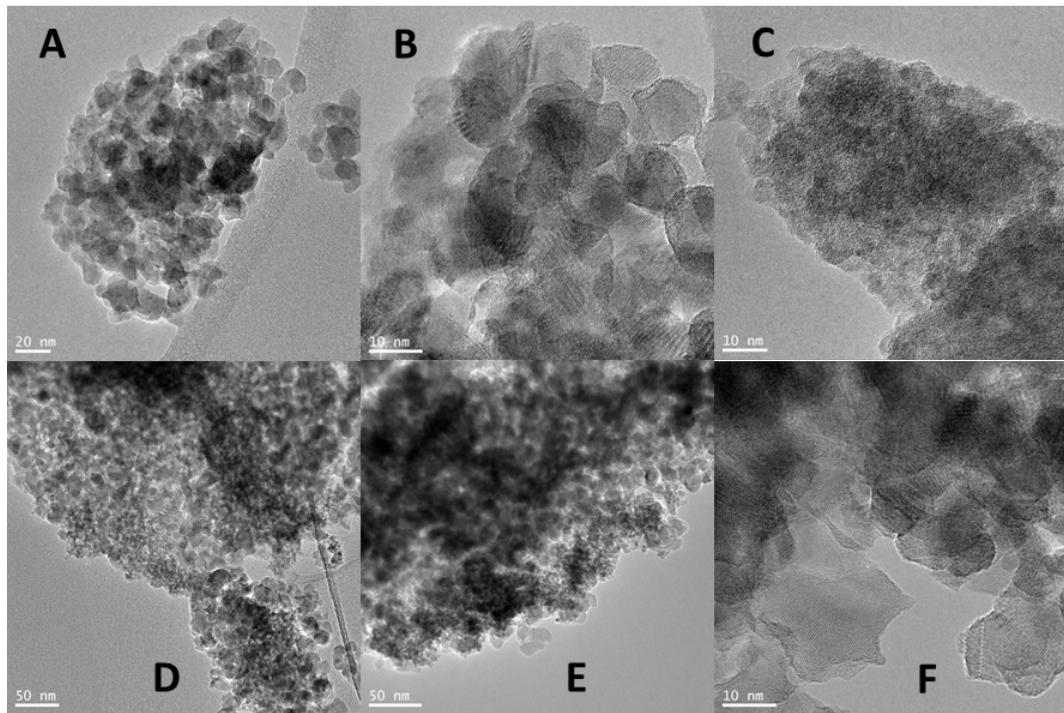


Figura 3.6 Imágenes de microscopia de transmisión para las muestras 0,05CeTi (A,B), 0,1CeTi (C) y 0,25CeTi (D-F).

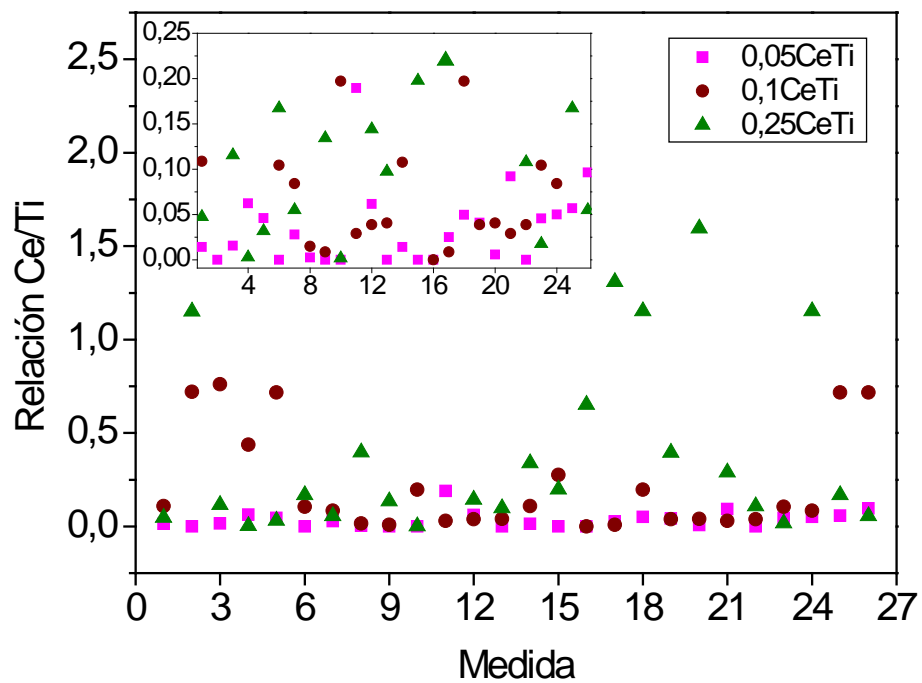


Figura 3.7 Análisis EDX de la relación atómica Ce/Ti en varias posiciones para las muestras 0,05CeTi, 0,1CeTi y 0,25CeTi.

3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permitió estudiar las diferencias en superficie entre las muestras con alto y bajo contenido de CeO_x . Los espectros XPS $\text{Ce}3d$ de todas las muestras así como un ejemplo del ajuste realizado para la muestra 0,25CeTi siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2.6 del Capítulo 2, se presentan en las Figura 3.8 y Figura 3.9, respectivamente. Detalles del ajuste para el resto de las muestras puede ser consultado en el Apéndice 2.

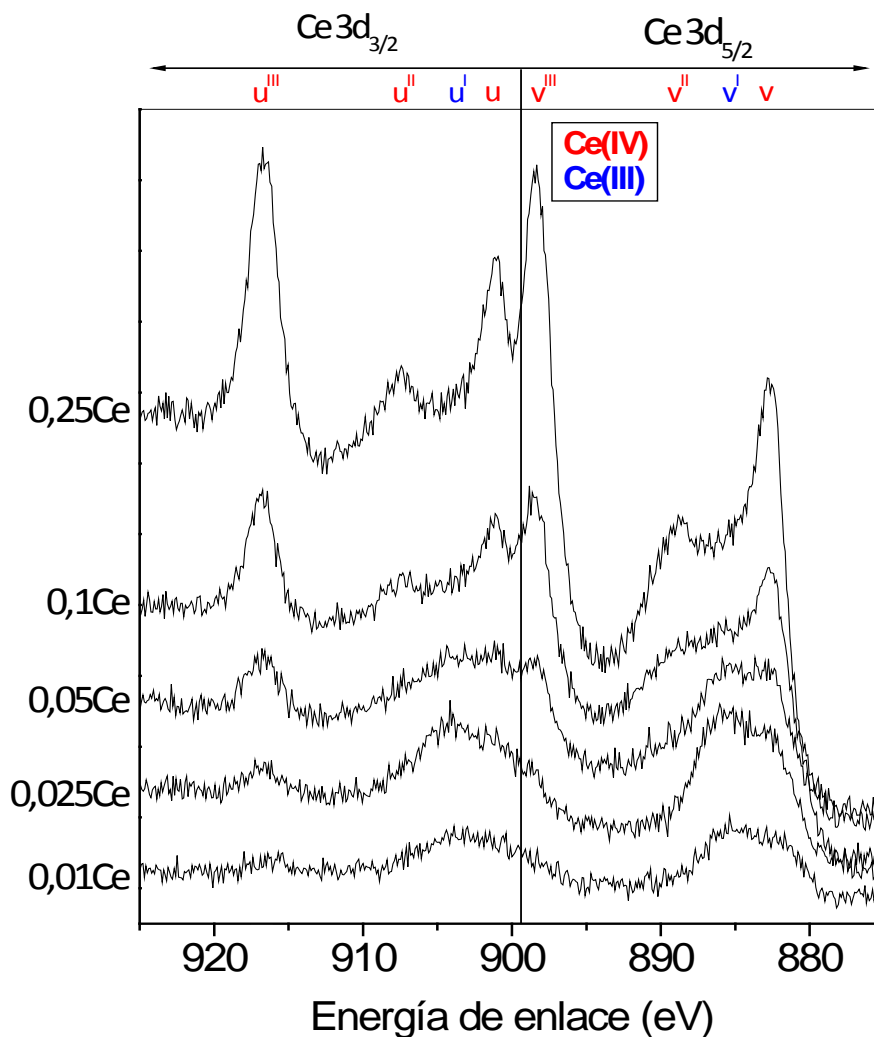


Figura 3.8 Espectros XPS $\text{Ce}3d$ de la serie $x\text{CeTi}$. Se han señalado las zonas donde las contribuciones Ce^{3+} y Ce^{4+} son dominantes con color azul y rojo, respectivamente. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

El análisis cuantitativo de los picos de Ce3d para todas las muestras se resume en la Tabla 3.4. Las contribuciones asociadas a Ce^{3+} y Ce^{4+} fueron asignadas teniendo en cuenta sus correspondientes energías de ligadura.^{10,11} El porcentaje de Ce en la superficie expresado en Ce^{3+} y Ce^{4+} y la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ también se incluye en la Tabla 3.4, donde se puede ver como la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ aumenta para concentraciones bajas de CeO_x . En esta tabla se incluye también la relación Ce/Ti obtenida por XPS.

No se detectaron diferencias significativas en los espectros de las regiones XPS Ti2p y O1s con valores de energía de ligadura de $458,4 \pm 0,3$ eV y $529,8 \pm 0,1$ eV, correspondientes al TiO_2 .¹¹ Los espectros de las regiones XPS Ti2p y O1s también pueden ser consultados en el Apéndice 2.

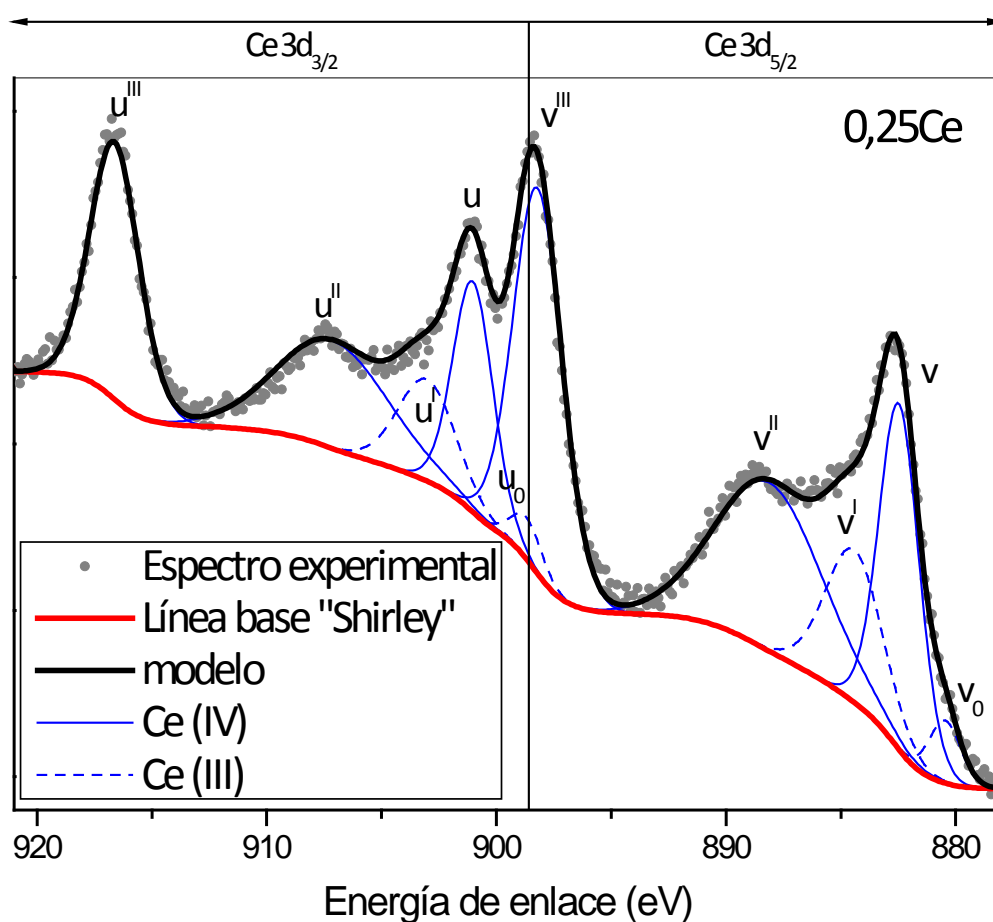


Figura 3.9 Ejemplo del procedimiento de ajuste de la región XPS Ce3d para la muestra 0,25CeTi.

Tabla 3.4 Resultados del ajuste de la región XPS Ce3d para la serie xCeTi.^a

Muestra	Energía de enlace (eV)										%		Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ at.	Ce/Ti at.
	Ce 3d _{5/2}					Ce 3d _{3/2}					Ce ³⁺	Ce ⁴⁺		
	v ₀ Ce ³⁺	v Ce ⁴⁺	v' Ce ³⁺	v'' Ce ⁴⁺	v''' Ce ⁴⁺	u ₀ Ce ³⁺	u Ce ⁴⁺	u' Ce ³⁺	u'' Ce ⁴⁺	u''' Ce ⁴⁺				
0,01CeTi	n.d.	882,1	885,2	888,6	898,6	n.d.	901,2	903,8	907,4	916,7	71,5	28,5	2,5	0,04
0,025CeTi	n.d.	882,1	885,2	888,5	898,6	n.d.	901,0	903,8	907,7	916,7	70,4	29,6	2,4	0,10
0,05CeTi	n.d.	882,2	885,3	888,5	898,5	n.d.	901,1	903,9	907,5	916,7	52,6	47,4	1,1	0,12
0,1CeTi	880,5	882,4	885,1	888,2	898,2	898,7	901,0	903,8	907,2	916,6	21,3	78,7	0,3	0,19
0,25CeTi	880,5	882,3	884,4	888,2	898,3	898,7	901,0	903,4	907,3	916,6	18,8	81,2	0,2	0,43

n.d.: no detectado. ^aDesviación estándar: energía de enlace 0,1 eV, concentración de especies 5 %.

3.1.6. Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los experimentos de fotoluminiscencia bajo excitación UV (280 nm) se presentan en la Figura 3.10. Por encima de 2,0 eV, según se muestra en la Figura 3.10, el TiO_2 presenta dos o tres picos.¹²⁻¹⁴ Los picos en la zona analizada pueden clasificarse por tipos de transición: los canales de desexcitación de alta energía (también llamados verdes) y los de baja energía (llamados rojos). Los primeros están asociados con procesos de desexcitación de estados relacionados con la captura de electrones, mientras los segundos a procesos de desexcitación de estados electrónicos localizados con huecos en la banda de valencia.¹²⁻¹⁴ Adicionalmente, cabe destacar que los picos de energía menor a 2,0 eV son poco importantes para generar fotoquímica y pueden siempre relacionarse con la presencia de defectos en la estructura intersticial o en la red cristalina.¹⁵

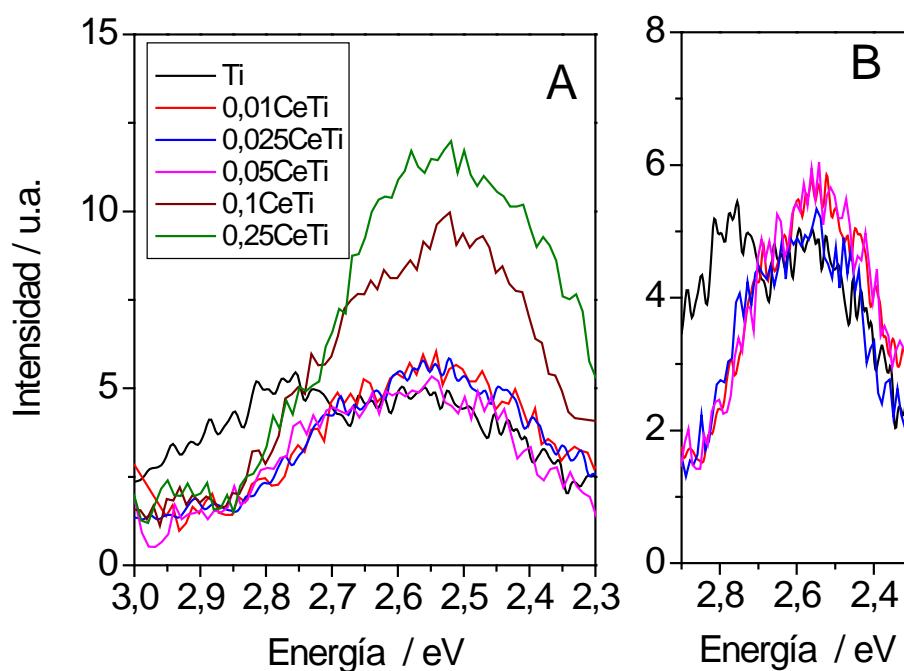


Figura 3.10 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

La señales descritas se detectan para el resto de las muestras $x\text{CeTi}$, en las que el componente TiO_2 es mayoritario, dominando por tanto las propiedades electrónicas. Puede observarse diferencias considerables en la intensidad entre las muestras con concentración de CeO_x igual o inferior al 5 % molar respecto a las muestras con alto contenido de CeO_x (muestras 0,1CeTi y 0,25CeTi). Además, pueden observarse pequeñas

diferencias entre los compuestos de baja concentración de CeO_x , obteniéndose un valor mínimo en la muestra 0,025CeTi.

La Figura 3.11 muestra los espectros de fotoluminiscencia bajo excitación de luz visible con longitud de onda de 420 nm. De manera general, los espectros presentan contribuciones de estados localizados que generan una forma de línea con una caída exponencial sin picos definidos, a excepción de una banda a 1,95 eV asociada a la lámpara. Los espectros obtenidos, muestran una disminución de la intensidad para las muestras 0,25CeTi, 0,05CeTi y la referencia Ti, respecto a las de alta concentración de CeO_x y la muestra 0,01CeTi.

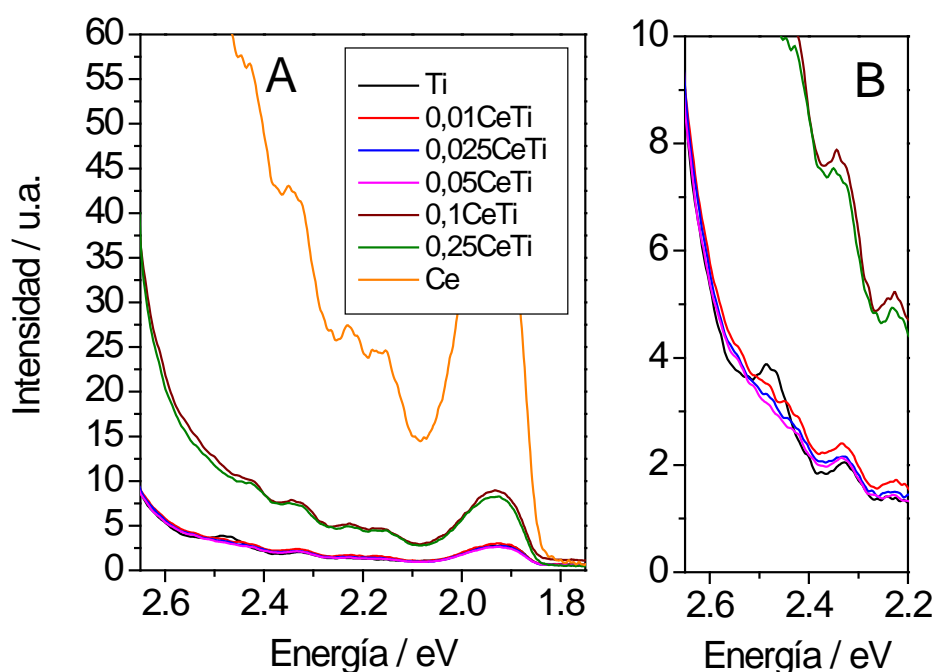


Figura 3.11(A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

3.1.7. Actividad y selectividad

La velocidad de reacción determinada siguiendo la metodología experimental descrita en la Sección 2.3 del Capítulo 2, se muestra en la Figura 3.12. En esta se han incluido también las correspondientes barras de error para cada experimento, determinados de acuerdo a la metodología que puede consultarse en el Apéndice 3.

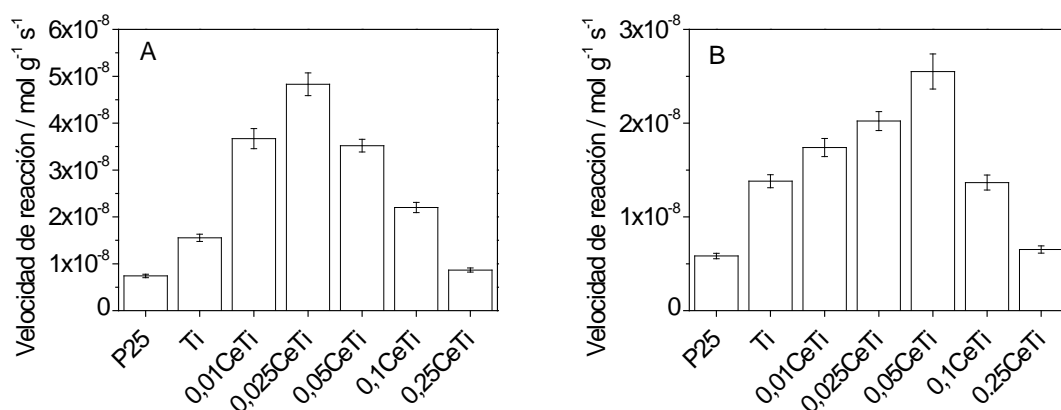


Figura 3.12 Velocidad de reacción de las muestras xCeTi y las referencias P25 y Ti irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

La selectividad hacia los productos de la reacción, benzaldehído y dióxido de carbono, para cada fuente de irradiación se muestran en la Figura 3.13. También se ha incluido en la figura la desviación media para cada experimento realizado.

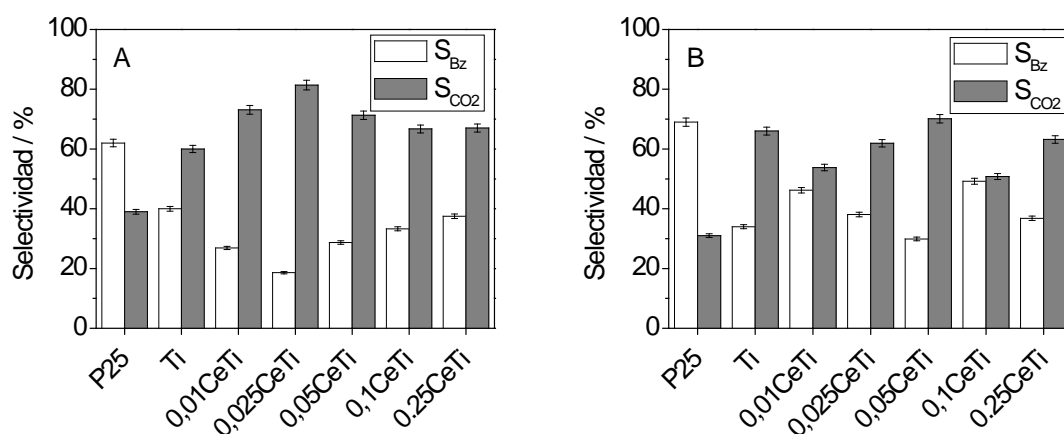


Figura 3.13 Selectividad de las muestras xCeTi y las referencias P25 y Ti irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

Nótese que, además de la referencia Ti obtenida utilizando el mismo método de preparación de las muestras xCeTi, se han incluido los resultados para la referencia P25, teniendo en cuenta que es el fotocatalizador comercial más utilizado.

3.2. SISTEMA BINARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO/DIÓXIDO DE TITANIO

3.2.1. Análisis elemental

En la Tabla 3.5 se presentan los catalizadores que conforman la serie nitruro de carbono grafítico/dióxido de titanio (xg/Ti, donde x representa la relación en peso g-C₃N₄/TiO₂) así como las referencias TiO₂ y g-C₃N₄. Se incluye la nomenclatura utilizada para cada muestra y los resultados del análisis elemental obtenido por espectroscopia de absorción atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

Tabla 3.5 Serie de catalizadores xg/Ti.^a

Serie	Compuesto	Código de muestra	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ (mas./mol.)
	TiO ₂	Ti	-
xg/Ti	0,25g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	0,25g/Ti	0,0026/0,0023
	0,5g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	0,5g/Ti	0,0051/0,0044
	1g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	1g/Ti	0,0104/0,0090
	2g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	2g/Ti	0,0205/0,0178
	4g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	4g/Ti	0,0402/0,0349
	g-C ₃ N ₄	g	-

^aDesviación estándar: 5 %.

3.2.2. Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N₂

Los espectros UV-vis de las muestras que conforman esta serie de catalizadores y las referencias Ti y g, se muestran en la Figura 3.14. El componente g-C₃N₄ muestra una fuerte absorción en la zona del espectro correspondiente a la luz visible, permitiendo una absorción hasta 450 nm. En el caso de los compuestos binarios, las propiedades ópticas están claramente dominadas por el TiO₂ y su banda de transferencia de carga O²⁻→Ti⁴⁺,¹ sin embargo, puede detectarse una pequeña modificación en los espectros (Panel interior de la Figura 3.14) lo cual sugiere la existencia de una ligera modificación de la capacidad de absorción de los nuevos materiales.

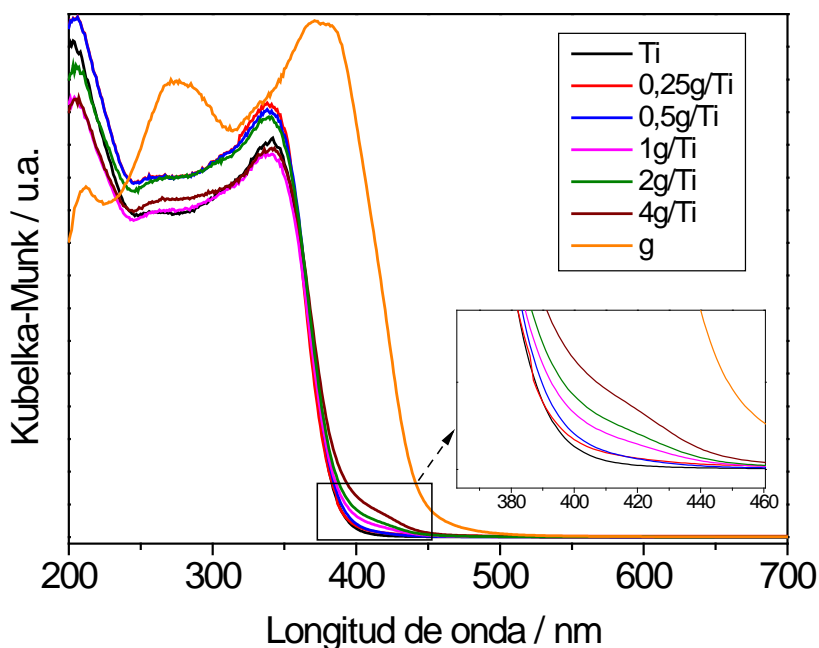


Figura 3.14 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti .

En la Figura 3.15 se muestran las isoterms de adsorción-desorción de N_2 y distribución de poros. La forma de las isoterms de adsorción (isoterms IV con histéresis tipo H2)⁴ no presentan modificaciones al depositar el componente $g-C_3N_4$ en la superficie del TiO_2 , lo cual es un resultado esperable considerando el relativo suave tratamiento utilizado en la deposición del $g-C_3N_4$ sobre la superficie del TiO_2 . Las isoterms para el componente $g-C_3N_4$, presenta una forma tipo III,⁴ lo cual es un comportamiento característico cuando existe una baja interacción del adsorbato y el adsorbente. Los fotocatalizadores presentan una buena distribución de poros (Figura 3.15B), dominada por el componente mayoritario TiO_2 . En la Figura 3.15B se ha incluido un panel adicional donde se ha representado independientemente la referencia g . Como puede apreciarse, presenta una distribución de poros asimétrica con una amplia contribución de poros con diámetros superiores a 50 nm.

En la Tabla 3.6 se resumen los valores de energía de banda prohibida para la fase anatasa, el área superficial y los parámetros de porosidad de los fotocatalizadores, obtenidos siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2.

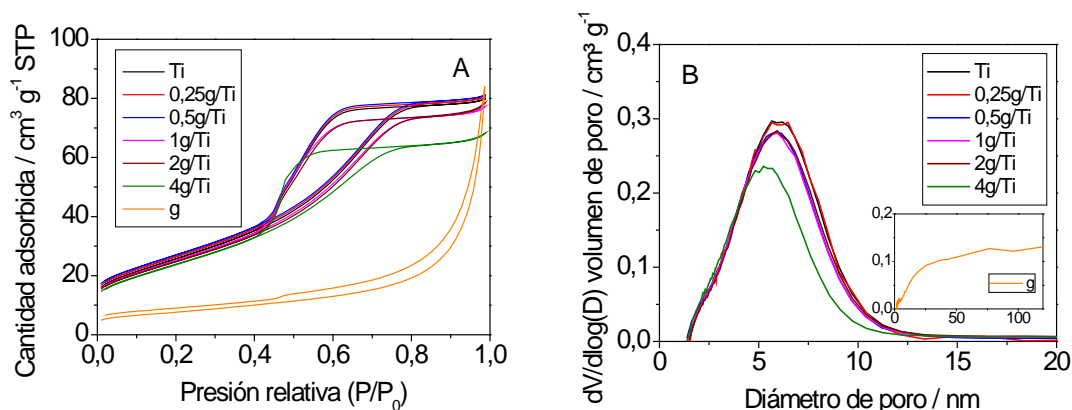


Figura 3.15 Isothermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras xg/Ti y la referencia g y Ti .

Tabla 3.6 Energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras xg/Ti y las referencias g y Ti .^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área BET ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%)
Ti	3,19	92,0	0,123	5,2	32
0,25g/Ti	3,00	91,5	0,119	5,2	32
0,5g/Ti	3,05	89,4	0,119	5,2	32
1g/Ti	3,05	92,6	0,118	5,1	32
2g/Ti	3,00	90,9	0,119	5,3	32
4g/Ti	3,01	88,2	0,104	4,7	29
g	2,70	26,8	0,103	15,1	18

^aDesviación estándar: energía de banda prohibida 2 %, área BET 1 %, parámetros de porosidad 8 %.

3.2.3. Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los patrones de XRD de las muestras y referencias se muestran en la Figura 3.16. Esta técnica solo detecta la fase anatasa (JCPDS no. 78-2486; grupo espacial $I4_1/amd$) en los sistemas binarios. En la Figura 3.16, también es posible observar el espectro de difracción del $g-C_3N_4$, con un patrón típico de esta estructura gráfica dominado por la señal asociada a la acumulación de capas de caras expuestas (002). Puede observarse también la presencia del plano de difracción (001).^{16,17}

Los tamaños de partícula primaria y microtensiones de la fase anatasa, determinados según el procedimiento descrito en la Sección 2.2.2 del Capítulo 2, se muestran en la Tabla 3.7. En dicha tabla se presentan también los correspondientes valores de los parámetros de celda del componente TiO_2 .

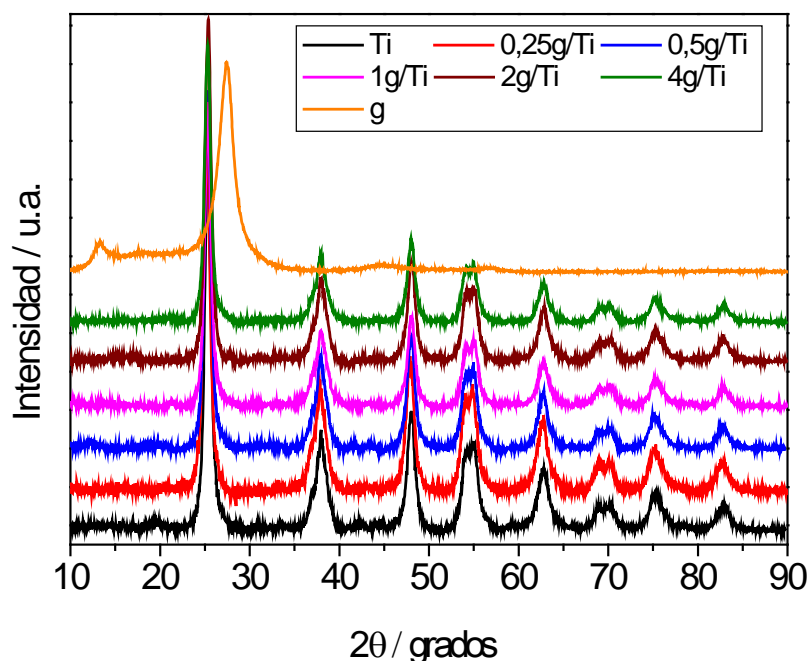


Figura 3.16 Difractogramas de rayos X de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

Tabla 3.7 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras xg/Ti y la referencia Ti .^a

Muestra	Tamaño de cristal TiO_2 (nm)	Microtensiones TiO_2 $\langle \xi^2 \rangle^{1/2} (x 10^{-3})$	Parámetros de red TiO_2 (Å)	
			a	b
Ti	12,1	2,07	3,789	9,477
0,25g/Ti	12,2	2,01	3,785	9,471
0,5g/Ti	12,1	2,10	3,790	9,475
1g/Ti	12,0	2,11	3,787	9,471
2g/Ti	12,0	2,09	3,787	9,476
4g/Ti	12,1	2,10	3,787	9,474

^aDesviación estándar: tamaño de cristal 12 %, microtensiones 10 %, parámetros de red 0,1 %.

Los espectros IR, obtenidos de acuerdo a la metodología presentada en la Sección 2.2.4 del Capítulo 2, proveen información de la fase minoritaria $g-C_3N_4$ y se muestran en la Figura 3.17. En el caso de la referencia g , tanto en altos como en bajos números de onda, se detecta la presencia de contribuciones provocadas por vibraciones de tensión de los enlaces N-H en la región $3500-2500\text{ cm}^{-1}$. Esta banda ancha está relacionada con los grupos residuales NH_x y la contribución de moléculas de agua adsorbidas en superficie.¹⁸

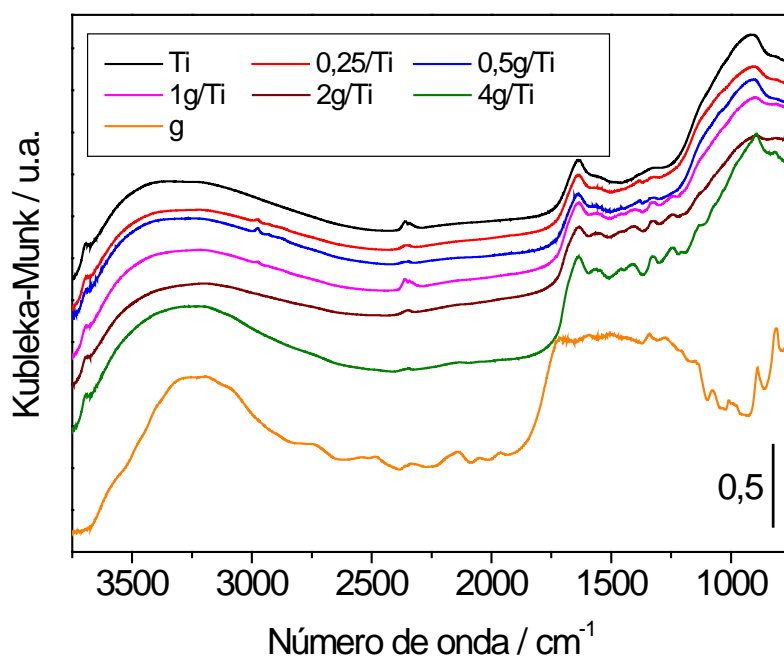


Figura 3.17 Espectros infrarrojo de las muestras xg/Ti y referencias g y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

En la región $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ pueden observarse varias contribuciones, principalmente asociadas con las tensiones de los compuestos heterocíclicos de los enlaces N-C. Finalmente, en la región $850-800\text{ cm}^{-1}$ puede verse contribuciones adicionales asociadas a modos de flexión de la tris-s-triazina ($-C_6N_7$).¹⁹ En el caso de las muestras compuestas, en algunas zonas usualmente asociadas con contribuciones de moléculas de agua o hidroxilos (por encima de 3000 cm^{-1}), existe superposición de bandas con la contribución del componente $g-C_3N_4$. Sin embargo, la región por debajo de 1600 cm^{-1} muestra claramente la contribución de las señales de $g-C_3N_4$. Específicamente, en la región $1600-800\text{ cm}^{-1}$, la presencia de bandas producidas por modos de flexión de la tris-s-triazina indican la presencia del componente $g-C_3N_4$ sobre el TiO_2 así como el mantenimiento integro de sus características estructurales. La pequeñas diferencias entre algunas bandas de tensión de los enlaces N-H pueden ser atribuidas a las interacciones entre los dos semiconductores y menos probablemente a las pequeñas diferencias en la morfología del material nanoestructurado $g-C_3N_4$.

3.2.4. Microscopia electrónica de transmisión

Las imágenes obtenidas por microscopia de transmisión para las muestras seleccionadas (1g/Ti y 4g/Ti) y la referencia g se muestran en la Figura 3.18. En el caso del g-C₃N₄ (Figuras 3.18A y B) las imágenes muestran la estructura laminar característica de este nanopolímero. En las imágenes seleccionadas de las muestras 1g/Ti y 4g/Ti puede observarse principalmente el componente dominante TiO₂. La mayoría de las zonas analizadas por EDX indican la presencia simultánea de carbono y nitrógeno, principalmente en las zonas oscuras (0,9 y 3,9 % molar, para las muestras 1g/Ti y 4g/Ti, respectivamente).

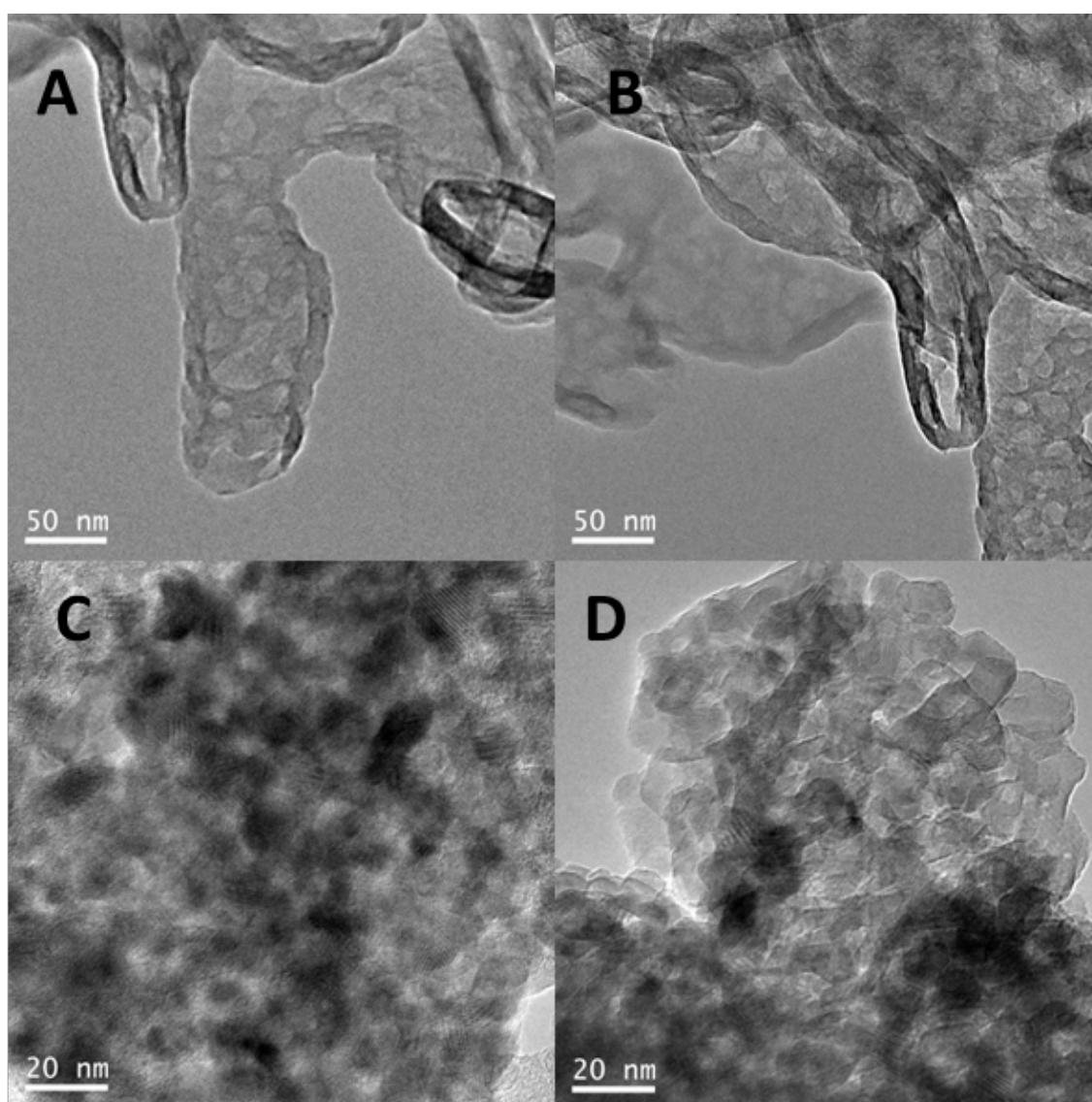


Figura 3.18 Imágenes de microscopia para las muestras g (A,B), 1g/Ti (C) y 4g/Ti (D).

3.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 3.19 se muestra un ejemplo del procedimiento de ajuste para las regiones XPS C1s y N1s para la muestra 1g/Ti. En el Apéndice 2, puede consultarse el ajuste de ambas regiones para todas las muestras analizadas así como la representación de las regiones XPS Ti2p y O1s. En los dos últimos casos no se observaron diferencias destacables entre muestras y se asignan, por tanto, como la referencia Ti descrita anteriormente en la Sección 3.1.5.

Las contribuciones asociadas exclusivamente a la estructura del g-C₃N₄ se asignaron a contribuciones de grupos C₃-N y N-C-N de acuerdo a sus valores de energía de ligadura.²⁰⁻²² Las Figuras 3.20 y 3.21 muestran el resultado del ajuste de las regiones XPS C1s y N1s, respectivamente, para las muestras 1g/Ti y 4g/Ti y la referencia g.

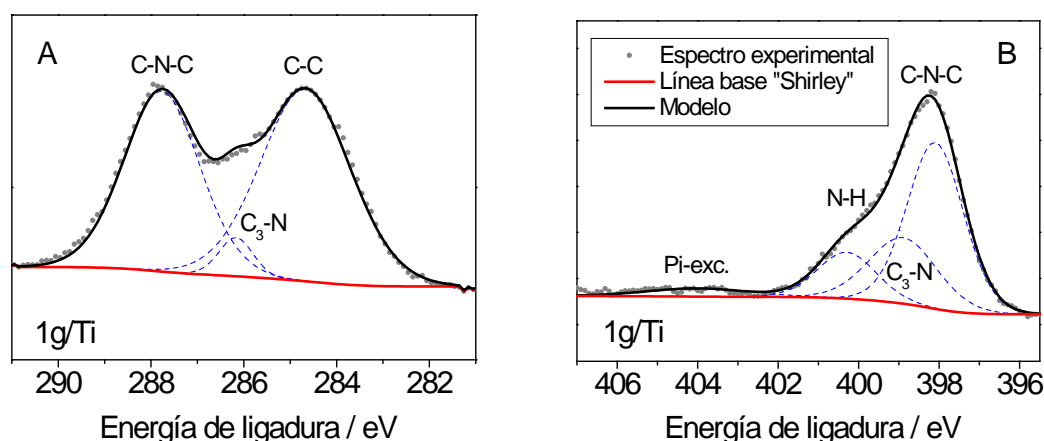


Figura 3.19 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones XPS C1s (A) y N1s (B) para la muestra 1g/Ti.

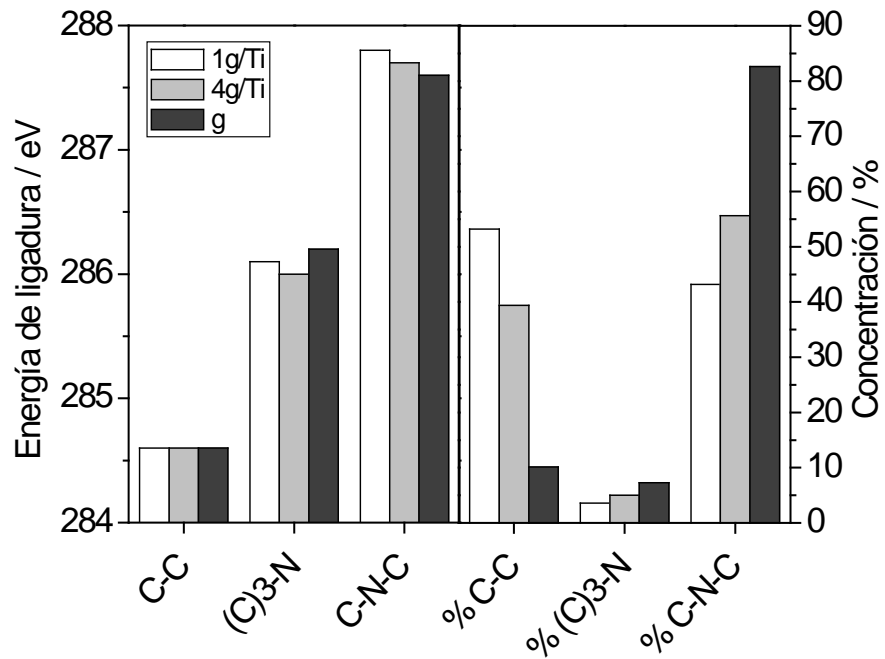


Figura 3.20 Resultados del ajuste de la región XPS C1s para las muestras 1g/0,025CeTi, 4g/0,025CeTi y la referencia g.

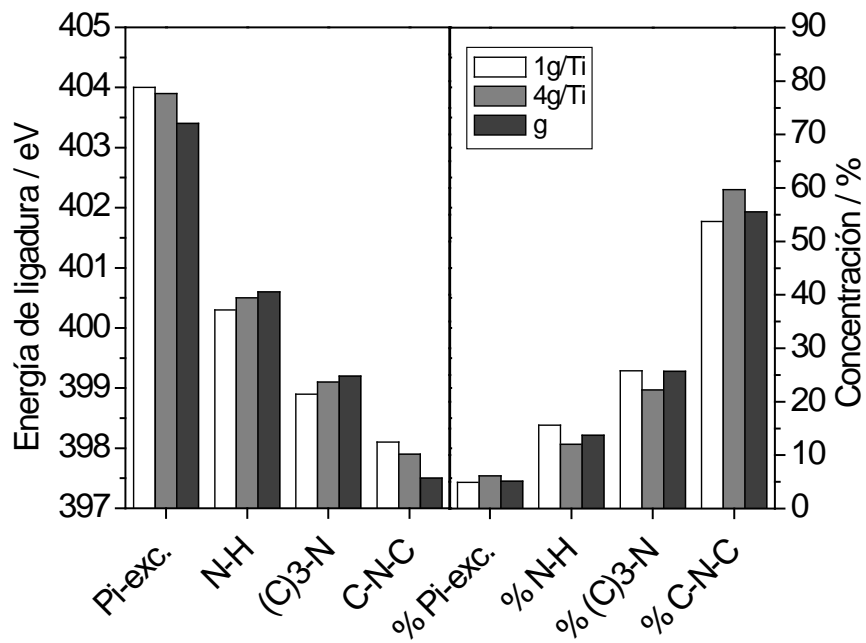


Figura 3.21 Resultados del ajuste de la región XPS N1s para las muestras 1g/0,025CeTi, 4g/0,025CeTi y la referencia g.

3.2.6. Espectroscopia de fotoluminiscencia

En la Figura 3.22 se muestran las medidas de fotoluminiscencia que permiten explicar en parte el comportamiento fotocatalítico bajo excitación UV. La referencia g muestra una elevada fotoluminiscencia dominada por la banda ancha característica del compuesto g-C₃N₄. Esta banda, situada en valores similares a su energía de banda prohibida, es resultado principalmente de transiciones electrónicas n- π^* entre pares de átomos de nitrógeno.^{23,24} El incremento de la intensidad en los sistemas binarios está relacionado directamente con el aumento del contenido de g-C₃N₄. En paralelo se observa variaciones en la forma del espectro con un máximo cercano a la banda ancha característica de la referencia g.

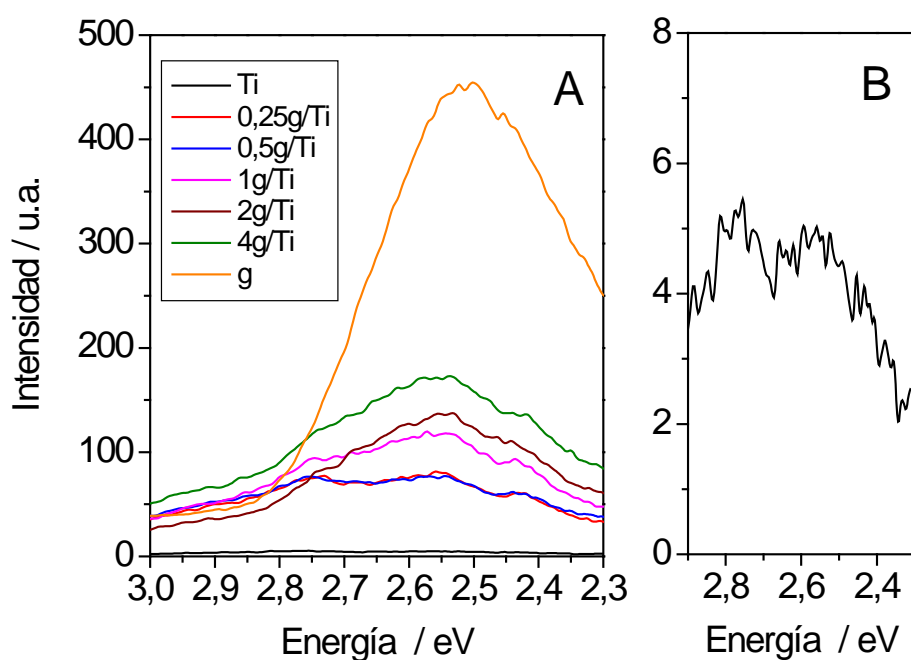


Figura 3.22 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xg/Ti y la referencia Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

En el caso de los experimentos con longitud de onda de excitación de 420 nm (Figura 3.23), los espectros están también dominados por la banda ancha característica del componente g-C₃N₄, lo cual es un comportamiento esperado considerando el valor de la energía de banda prohibida de este semiconductor orgánico y la energía de excitación. Bajo estas condiciones, se observa un decremento en la intensidad de fotoluminiscencia en las muestras con baja concentración de g-C₃N₄, alcanzando su valor mínimo en las muestras con una concentración de g-C₃N₄ menor o igual que 0,5 % en peso.

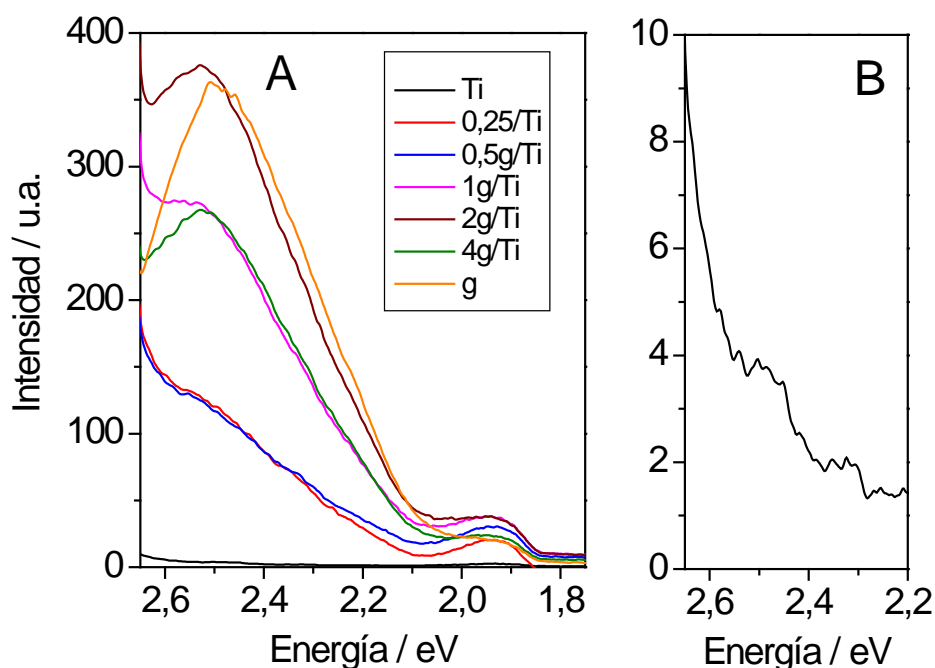


Figura 3.23 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras xg/Ti y la referencia Ti bajo excitación de 420 nm. (B). Detalle de la zona de baja intensidad.

3.2.7. Actividad y selectividad

En la Figura 3.24 se muestra la velocidad de reacción obtenida cuando las muestras fueron irradiadas con luz UV y tipo solar. Los experimentos se realizaron siguiendo la metodología experimental descrita en la Sección 2.3 del Capítulo 2. Se incluyen los errores relativos determinados según el procedimiento descrito en el Apéndice 3, que considera la propagación de errores desde los observables experimentales necesarios para su determinación.

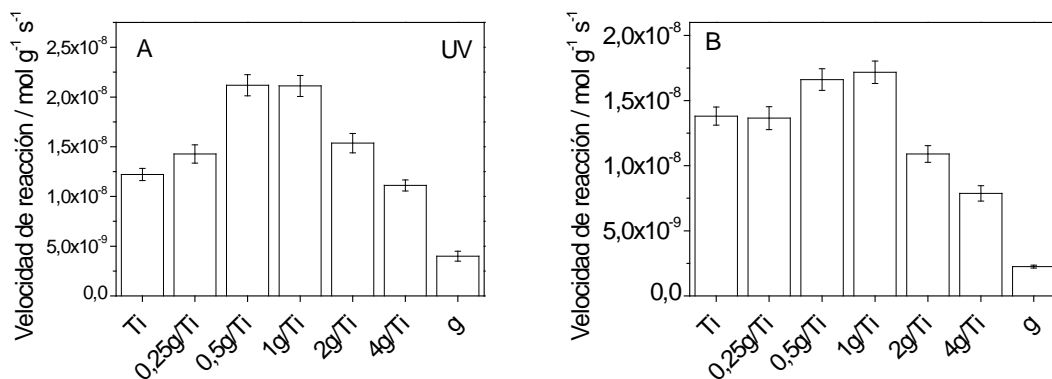


Figura 3.24 Velocidad de reacción de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

Los valores de selectividad hacia los productos de la reacción para ambas fuentes de irradiación se muestran en la Figura 3.25. La figura también presenta los correspondientes errores experimentales.

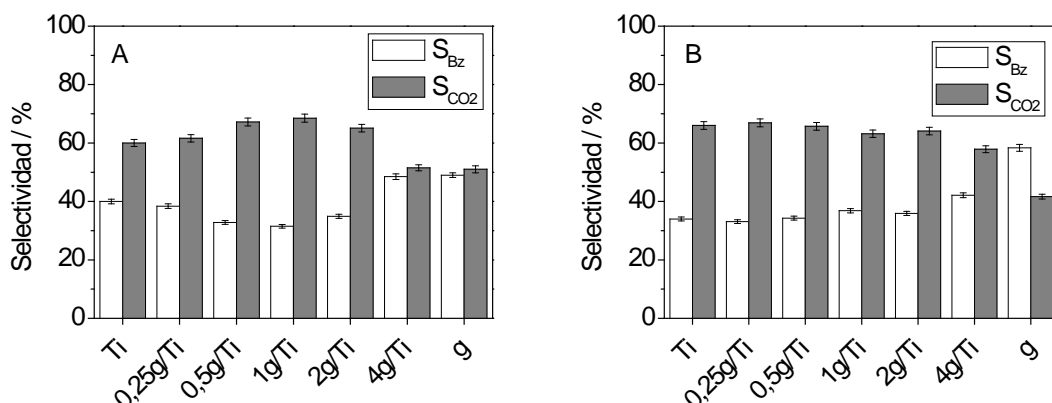


Figura 3.25 Selectividad de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

3.3. SISTEMA TERNARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO/ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

3.3.1. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental obtenido por espectroscopia de absorción atómica con plasma de acoplamiento inductivo para la serie de catalizadores xg/0,025CeO_x-TiO₂ se resumen en la Tabla 3.8. En este sistema, x representa el porcentaje en peso de la relación g-C₃N₄/0,025CeO_x-TiO₂. En la Tabla 3.8 también se incluye la nomenclatura utilizada para cada muestra y referencia.

Tabla 3.8 Serie de catalizadores xg/CeTi.^a

Serie	Compuesto	Código de muestra	Ce/Ti at.	g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂ (mas./mol.)
xg/CeTi	TiO ₂	Ti	-	-
	0,025CeO _x -TiO ₂	0,025CeTi	0,03	-
	0,5g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂	0,5g/0,025CeTi	0,03	0,0050/0,0045
	1g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂	1g/0,025CeTi	0,03	0,0099/0,0089
	2g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂	2g/0,025CeTi	0,03	0,0204/0,0183
	4g-C ₃ N ₄ /CeO _x -TiO ₂	4g/0,025CeTi	0,03	0,0401/0,0360
	g-C ₃ N ₄	g	-	-

^aDesviación estándar: 5 %.

3.3.2. Espectroscopia UV-vis e isothermas de adsorción-desorción de N_2

Los espectros UV-vis para las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias de esta serie Ti, $0,025CeTi$ y g, se muestran en la Figura 3.26. Los espectros correspondientes a la referencia Ti y g muestran las correspondientes diferencias comentadas en la Sección 3.2.2. El desplazamiento del borde de absorción hacia la zona correspondiente al espectro visible puede observarse en todas las muestras y está asociado principalmente a las transiciones del componente CeO_x , así como a las que pueden surgir de la interfase de estos óxidos. No se detectan modificaciones en los espectros cuando se deposita el componente polimérico en la superficie.

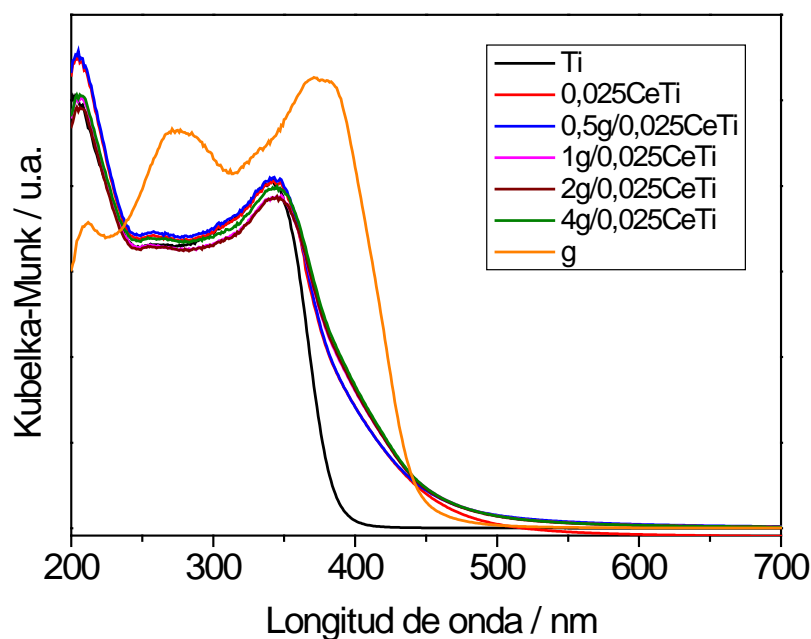


Figura 3.26 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras $xg/0,025CeTi$ y referencias g, $0,025CeTi$ y Ti.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución del tamaño de poros se muestran en la Figura 3.27A. Al igual que en las series anteriores (Secciones 3.1.2 y 3.2.2), las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras $xg/0,025CeTi$ y la referencia Ti presentan forma tipo IV e histéresis H2, mientras que la referencia g, muestra un comportamiento tipo III.⁴ La distribución de los tamaños de poros de los catalizadores se muestran en la Figura 3.27B. La distribución tiene forma de campana razonablemente simétrica centrada aproximadamente en 6 nm para las muestras

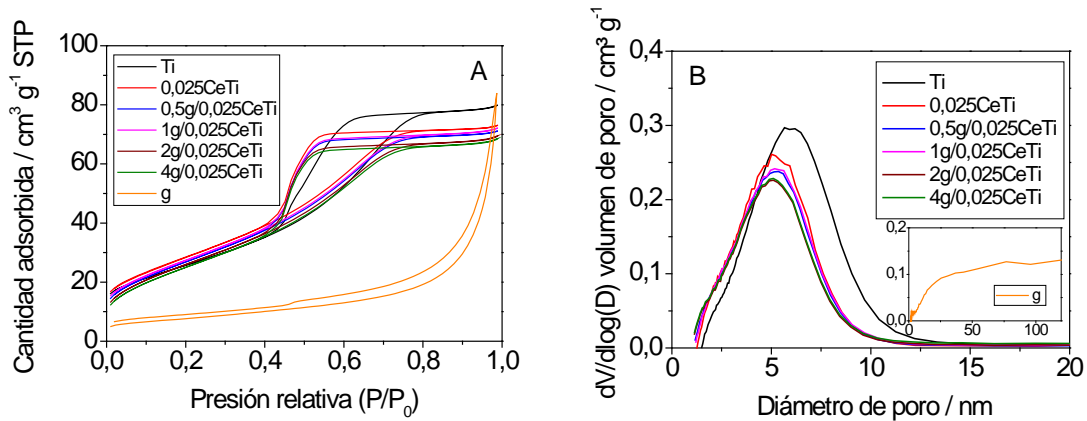


Figura 3.27 Isothermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras $xg/0,025CeTi$ y referencias g , $0,025CeTi$ y Ti .

$xg/0,025CeTi$ y la referencia Ti , y evidencia la presencia de meso y macroporos para la referencia g .

La energía de banda prohibida determinada por espectroscopia UV-vis, área superficial, volumen y tamaño de poros, y porosidad de la serie se resumen en la Tabla 3.9. Estos parámetros se obtuvieron siguiendo la misma metodología que en las series anteriores, descritas en las Secciones 2.2.7 y 2.2.9 del Capítulo 2. Es señalable las pequeñas diferencias entre las muestras que conforman la serie $xg/0,025CeTi$ y la gran similitud respecto a la referencia $0,025CeTi$. También puede destacarse las diferencias en todos los parámetros morfológicos determinados respecto a la referencia Ti y mucho más acusadamente respecto a la muestra g .

Tabla 3.9 Análisis elemental, energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias g , $0,025CeTi$ y Ti .^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área BET ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%)
Ti	3,19	92,0	0,123	5,2	32
0,025CeTi	2,97	103,2	0,115	4,3	31
0,5g/0,025CeTi	2,97	101,7	0,109	4,3	30
1g/0,025CeTi	2,95	103,2	0,110	4,3	30
2g/0,025CeTi	2,89	100,1	0,107	4,3	30
4g/0,025CeTi	2,86	101,1	0,111	4,3	31
g	2,70	26,8	0,103	15,1	18

^aDesviación estándar: energía de banda prohibida 2 %, área BET 1%, parámetros de porosidad 8 %.

3.3.3. Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los patrones de XRD de las muestras y referencias se presentan en la Figura 3.28. La comparación de los espectros que contienen el componente TiO_2 indica claramente la presencia de la fase anatasa, así como el patrón tipo para la referencia g (identificación en las Secciones 3.1.3 y 3.2.3). De acuerdo al análisis realizado en el sistema binario CeO_x - TiO_2 no es posible detectar la fase fluorita del CeO_x . Tampoco es detectable el componente g- C_3N_4 en las muestras fotocatalíticas por XRD.

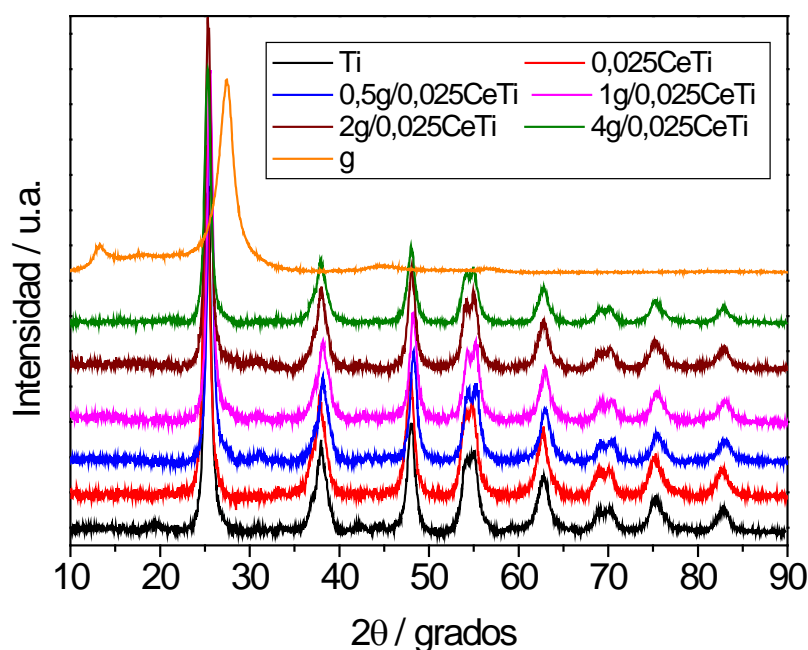


Figura 3.28 Difractogramas de rayos X de las muestras $xg/0,025\text{CeTi}$ y referencias g, $0,025\text{CeTi}$ y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

Los parámetros cristalográficos del componente mayoritario TiO_2 se resumen en la Tabla 3.10. Estos fueron obtenidos utilizando la misma metodología que en las series de catalizadores presentadas anteriormente, descrita detalladamente en la Sección 2.2.6 del Capítulo 2.

Los espectros infrarrojo de las muestras y las referencias se muestran en la Figura 3.29. En este caso, al igual que en las muestras xg/Ti , se detectan contribuciones asociadas a las tensiones de los enlaces N-H en la región $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, así como las bandas asociadas a las tensiones de los enlaces N-C de los compuestos heterocíclicos en la región 1600-

1200 cm^{-1} .^{18,19} Finalmente en la región $850\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ pueden ser apreciadas varias bandas asociadas a la estructura $\text{-C}_6\text{N}_7$,^{18,19} las cuales no presentan variaciones importantes entre muestras y constituyen, al igual que en el sistema binario xg/Ti , una prueba de la estabilidad de la especie $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en contacto con el sistema binario $0,025\text{CeTi}$.

Tabla 3.10 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras $\text{xg}/0,025\text{CeTi}$ y las referencias $0,025\text{CeTi}$ y Ti .^a

Muestra	Tamaño de cristal TiO_2 (nm)	Microtensiones TiO_2 $\langle \xi^2 \rangle^{1/2} (\times 10^{-3})$	Parámetros de red TiO_2 (Å)	
			a=b	c
Ti	12,1	2,08	3,789	9,481
0,025CeTi	13,7	1,97	3,794	9,497
0,5g/0,025CeTi	12,9	1,99	3,792	9,496
1g/0,025CeTi	13,0	1,97	3,793	9,493
2g/0,025CeTi	12,9	2,01	3,789	9,489
4g/0,025CeTi	13,1	1,97	3,790	9,487

^aDesviación estándar: tamaño de cristal 12 %, microtensiones 10 %, parámetros de red 0,1 %.

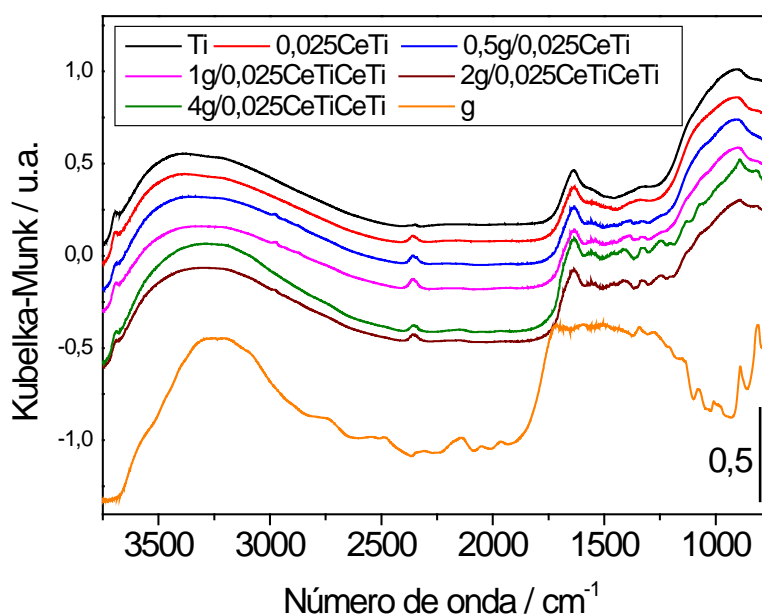


Figura 3.29 Espectros infrarrojo de las muestras $\text{xg}/0,025\text{CeTi}$ y referencias g , $0,025\text{CeTi}$ y Ti . Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 3.30 se muestran imágenes seleccionadas de microscopía electrónica de transmisión para las muestras $1\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y $4\text{g}/0,025\text{CeTi}$. La baja concentración de los componentes CeO_x y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hace difícil su apreciación a simple vista, sin embargo,

varios análisis EDX confirman la presencia de ambos en la estructura de los nuevos materiales. En varias de las zonas oscuras presentes en la Figura 3.30 se detectaron por EDX concentraciones de CeO_x entre 1 y 5 % molar, y del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ entre 1,5 y 4,3 % molar, para las muestras 1g/0,025CeTi y 4g/0,025CeTi, respectivamente. Además, en las imágenes de la muestra con el mayor contenido de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figuras 3.30C y D) es posible observar, en la parte inferior de las micrografías, la estructura laminar característica del nanopolímero $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

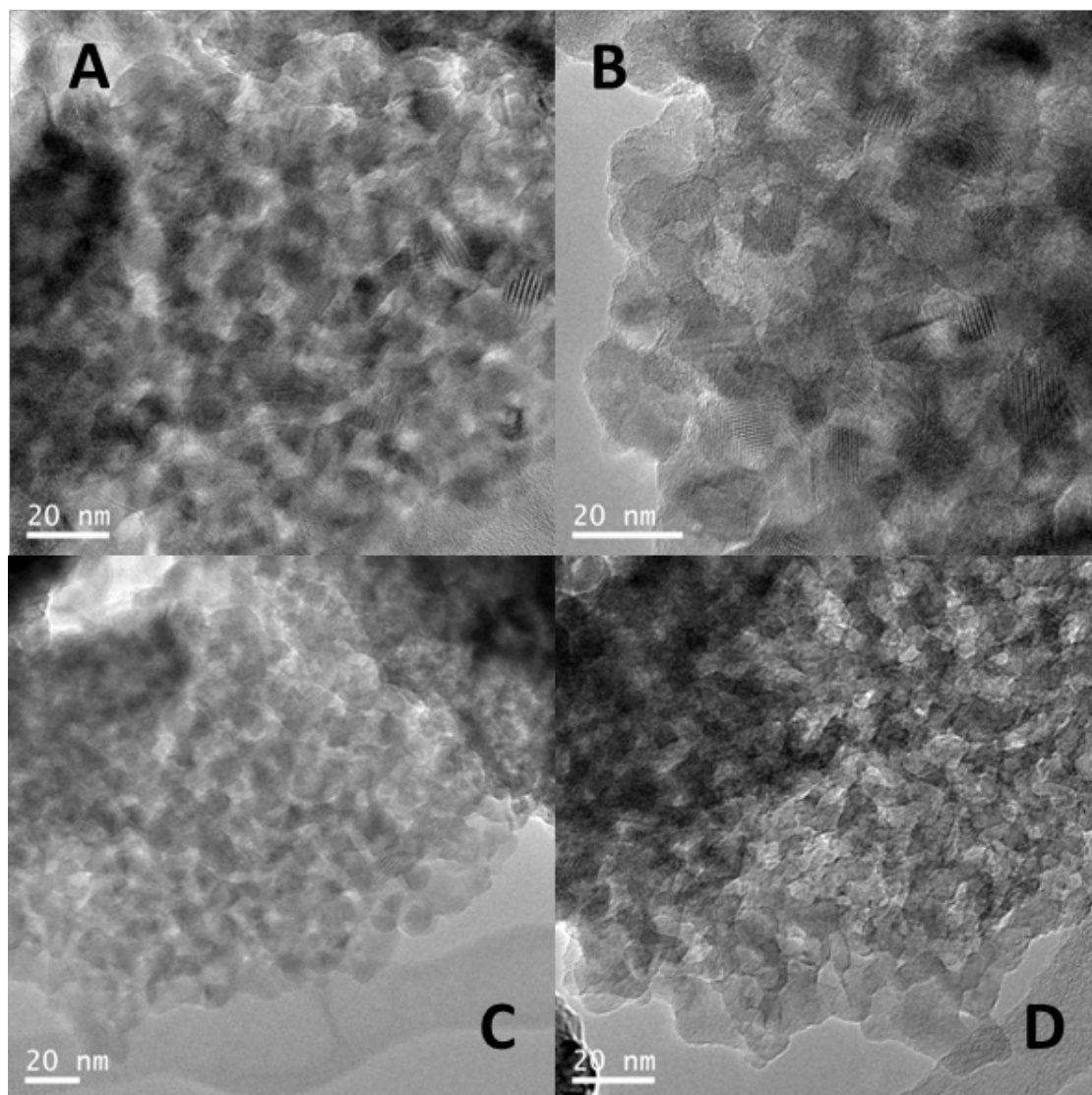


Figura 3.30 Imágenes de microscopía de transmisión para las muestras 1g /0,025CeTi (A,B) y 4g/0,025CeTi (C,D).

3.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite estudiar con un alto nivel de precisión los componentes minoritarios en superficie, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y CeO_x . Las

características del componente de cerio no presentan variaciones respecto a la referencia 0,025CeTi tras la deposición del compuesto g-C₃N₄, resultado esperado si se tiene en cuenta la baja interacción química que provoca el método de deposición utilizado. Respecto a la estabilidad del g-C₃N₄, resulta interesante el análisis de las regiones XPS C1s y N1s. A modo de ejemplo se muestra el procedimiento de ajuste de ambas regiones en la Figura 3.31 para la muestra 1g/0,025CeTi. Los espectros y los ajustes realizados para el resto de las muestras pueden consultarse en el Apéndice 2. En este apéndice se incluye también los espectros de las regiones XPS Ti2p y O1s las cuales no presentan diferencias importantes a lo largo de la serie analizada, confirmando la presencia del compuesto TiO₂, según lo comentado en la Sección 3.1.5.

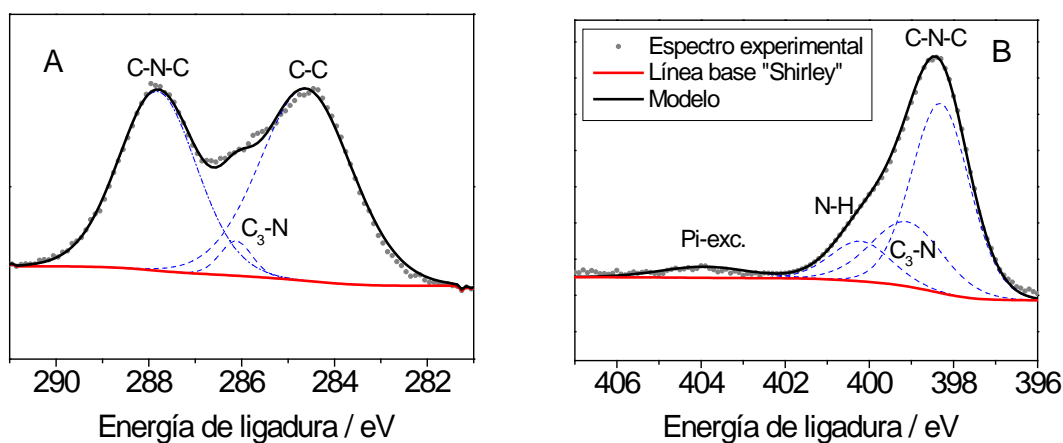


Figura 3.31 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones C1s (A) y N1s (B) para la muestra 1g/0,025CeTi.

La información del ajuste de las regiones XPS C1s y N1s se presenta en las Figuras 3.32 y 3.33, respectivamente. En estas figuras, se han incluido como referencias los sistemas binarios xg/Ti con las correspondientes concentraciones de g-C₃N₄. Como puede verse, la similitud entre las contribuciones que pueden atribuirse exclusivamente al compuesto polimérico (C₃-N y N-C-N) es evidente. Igualmente, la relación entre la concentración de los picos en cada muestra y el g-C₃N₄ se mantiene en valores razonablemente similares confirmando la estabilidad de este compuesto en los fotocatalizadores.

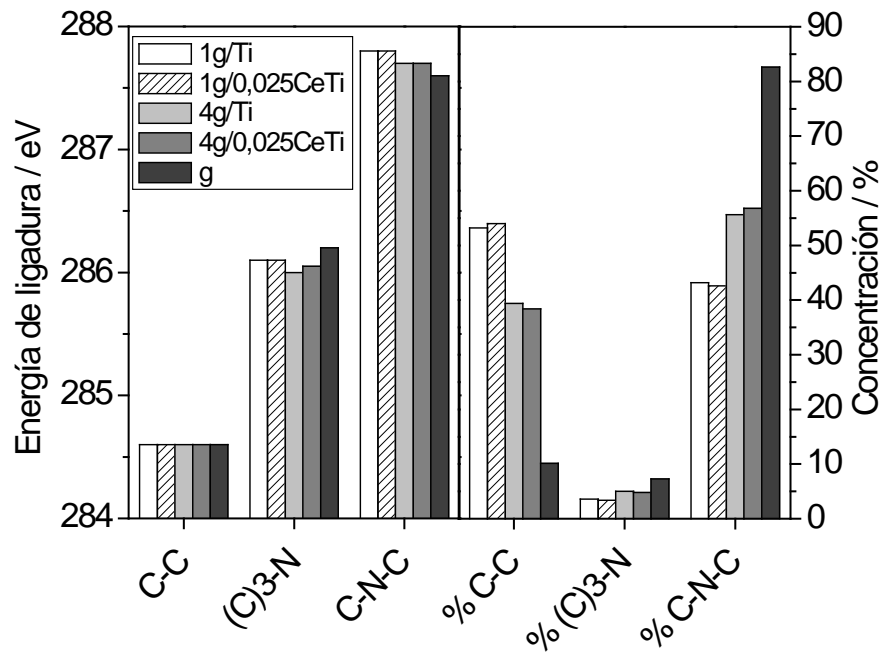


Figura 3.32 Resultados del ajuste de la región XPS C1s para las muestras 1g/0,025CeTi y 4g/0,025CeTi y las referencias 1g/Ti, 4g/Ti y g.

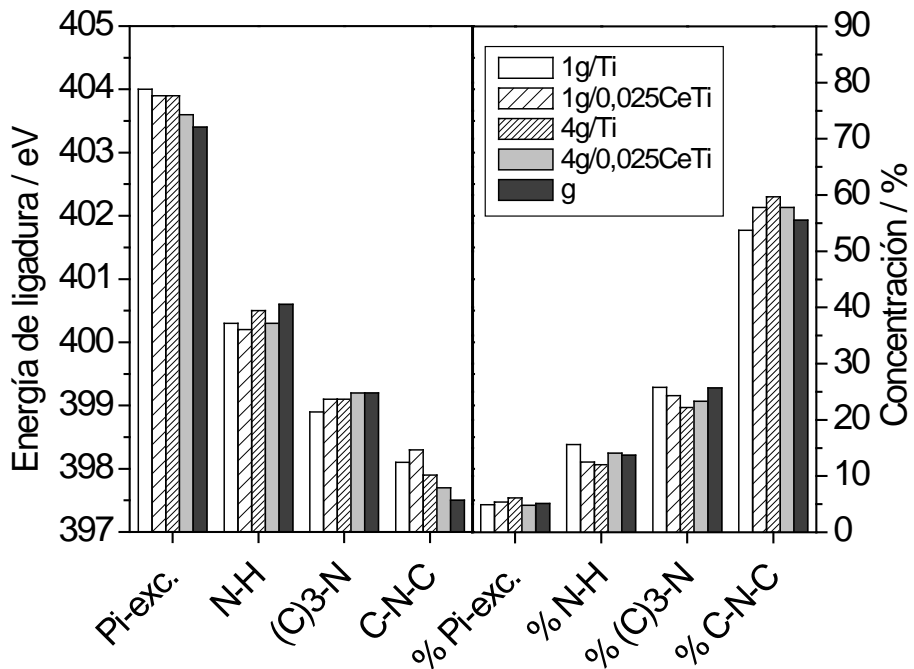


Figura 3.33 Resultados del ajuste de la región XPS N1s para las muestras 1g/0,025CeTi y 4g/0,025CeTi y las referencias 1g/Ti, 4g/Ti y g.

3.3.6. Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros determinados cuando los catalizadores fueron excitados a 280 nm (Figura 3.34), muestran un incremento de la intensidad al aumentar la concentración de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Puede verse el detalle de la región de mayor interés en el panel B de la Figura 3.34 y la asignación en la Sección 3.2.6 correspondiente a la serie xg/Ti . Puede apreciarse también en la Figura 3.34B las pequeñas diferencias de intensidad entre las referencias Ti y $0,025\text{CeTi}$, así como la menor intensidad detectada para la muestra con 0,5 % de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. La forma de las bandas sigue la misma tendencia que en el caso de los sistemas binarios xg/Ti , hacia una banda ancha característica del semiconductor orgánico.

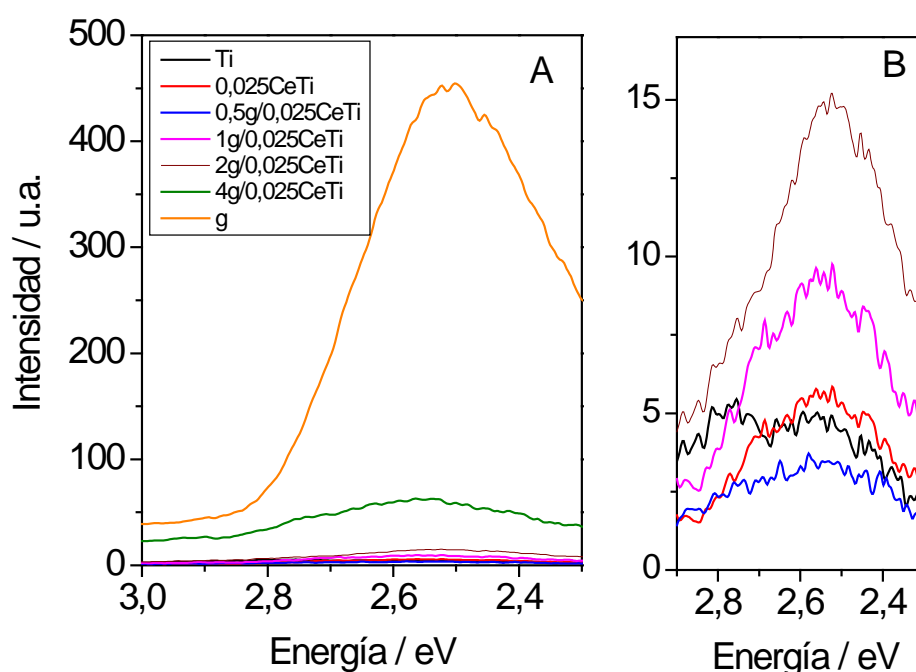


Figura 3.34 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $xg/0,025\text{CeTi}$ y las referencias g , $0,025\text{CeTi}$ y Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

La Figura 3.35 muestra la fotoluminiscencia obtenida para la serie excitada a 420 nm. En esta zona de excitación se observa también la banda ancha del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tal y como se asignó en la Sección 3.2.6, y una tendencia similar en la serie, a la observada bajo irradiación UV; obteniéndose intensidades relativamente similares para las referencias Ti y $0,025\text{CeTi}$, un valor mínimo para la muestra $0,5g/0,025\text{CeTi}$, y un incremento sostenido de la intensidad al aumentar la concentración de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ según puede verse con detalle en la Figura 3.35B.

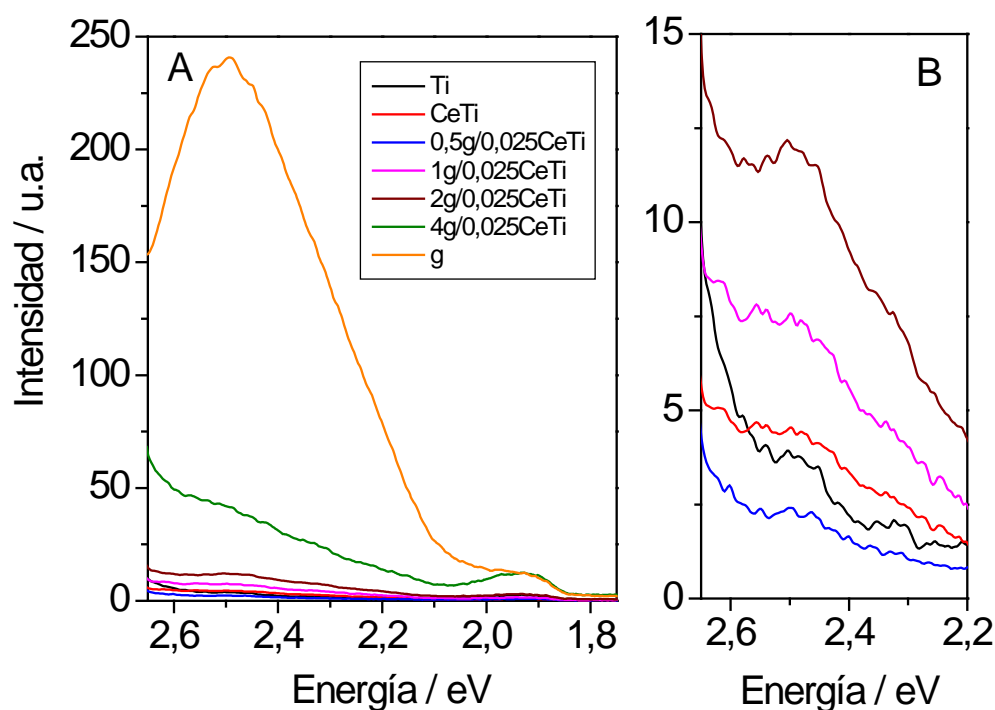


Figura 3.35 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $xg/0,025CeTi$ y las referencias g , $0,025CeTi$ y Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

3.3.7. Actividad y selectividad

La actividad de la serie $xg/0,025CeTi$ y las referencias Ti , $0,025CeTi$ y g , bajo luz UV y tipo solar se muestran en la Figura 3.36. La metodología experimental para su determinación fue la misma que en los casos anteriormente presentados y puede consultarse en la Sección 2.3 del Capítulo 2. Las correspondientes barras de errores para cada experimento se obtuvieron de acuerdo a la metodología para la determinación de errores expuesta en el Apéndice 3.

En la Figura 3.37 se presentan los valores de selectividad hacia benzaldehído y dióxido de carbono cuando las muestras fueron irradiadas con los dos tipos de lámparas estudiadas. En esta figura, se han incluido las barras de error experimental para cada muestra y tipo de irradiación.

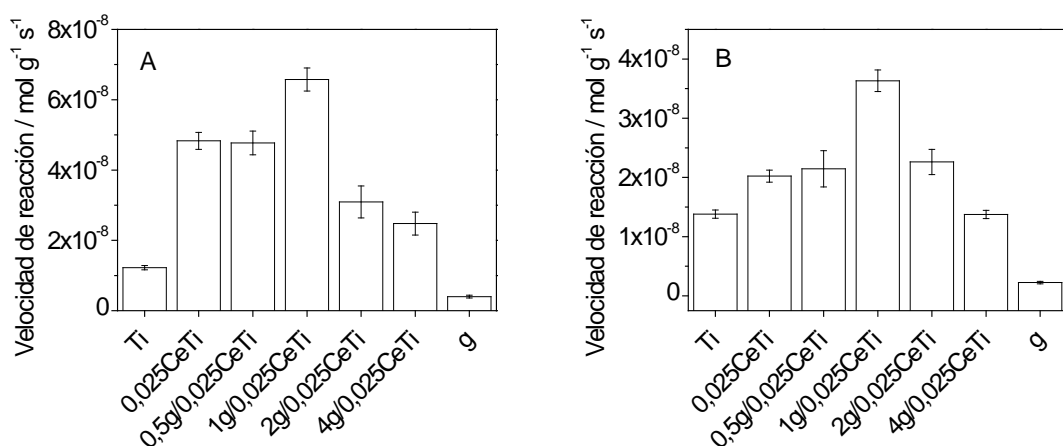


Figura 3.36 Velocidad de reacción de las muestras xg/0,025CeTi y las referencias Ti, 0,025CeTi y g, irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

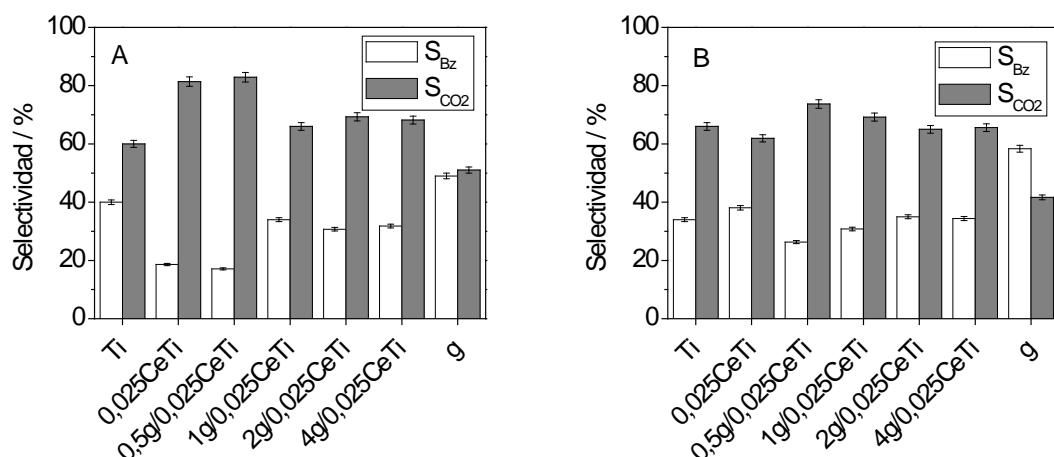


Figura 3.37 Selectividad de las muestras xg/0,025CeTi y las referencias Ti, 0,025CeTi y g, irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

3.4. SISTEMA TERNARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO MODIFICADO/ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

3.4.1. Análisis elemental

En la Tabla 3.11 se presentan los resultados del análisis elemental obtenido por espectroscopia de absorción atómica con plasma de acoplamiento inductivo para las muestras 1g-C₃N₄-MnO_xOH_y/TiO₂ y 1g-C₃N₄-MnO_xOH_y/0,025CeO_x-TiO₂, y las correspondientes referencias. Se incluye también la nomenclatura para cada material.

Tabla 3.11 Análisis elemental de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.^a

Muestra	Código de muestra	Ce/Ti at.	g-C ₃ N ₄ -Mn/CeO _x -TiO ₂ (mas./mol.)	Mn/g-C ₃ N ₄ (mas./mol.)
TiO ₂	Ti	-	-	-
1g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	1g/Ti	-	0,0104/0,0090	-
1g-C ₃ N ₄ -MnO _x OH _y /TiO ₂	1g-Mn/Ti	-	0,0104/0,0090	-
0,025CeO _x -TiO ₂	0,025CeTi	0,03	-	-
1g-C ₃ N ₄ /0,025CeO _x -TiO ₂	1g/0,025CeTi	0,03	0,0099/0,0089	-
1g-C ₃ N ₄ -MnO _x OH _y /0,025CeO _x -TiO ₂	1g-Mn/0,025CeTi	0,03	0,0099/0,0089	-
g-C ₃ N ₄ -MnO _x OH _y	g-Mn	-	-	0,0100/0,0167
g-C ₃ N ₄	g	-	-	-

^aDesviación estándar: 5 %.

3.4.2. Espectroscopia UV-vis e isotermas de adsorción-desorción de N₂

Los espectros UV-Vis de las muestras 1g-Mn/Ti, 1g-Mn/0,025CeTi y las correspondientes referencias se presentan en la Figura 3.38. De igual forma que en los sistemas anteriores con presencia del componente g-C₃N₄, pueden observarse las diferencias de absorción entre la referencia Ti, que absorbe principalmente en la región correspondiente a la luz UV del espectro electromagnético y la referencia g-C₃N₄, la cual absorbe energía con longitudes de onda hasta 450 nm. El g-C₃N₄ modificado con la especie de Mn no muestra diferencias destacables respecto a su precursor g-C₃N₄. Además, los espectros de los nuevos materiales muestran una clara dependencia respecto a su óxido precursor, por lo que en todos los casos los espectros de los materiales con g-C₃N₄ o g-C₃N₄-Mn son muy similares a los de su par binario y a los del TiO₂ y CeO_x-TiO₂, descritos en las series anteriores. Dichas referencias han sido presentadas en las secciones anteriores (3.1-3.3).

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de poros, presentan formas similares a las analizadas en las series anteriores, resultados que se muestran en las Figuras 3.39A y B, respectivamente. La adición de pequeñas cantidades del componente Mn no afecta sensiblemente la forma de las isotermas ni la distribución de poros, según puede observarse en la Figura 3.39A y el panel adicional dentro de la Figura 3.39B.

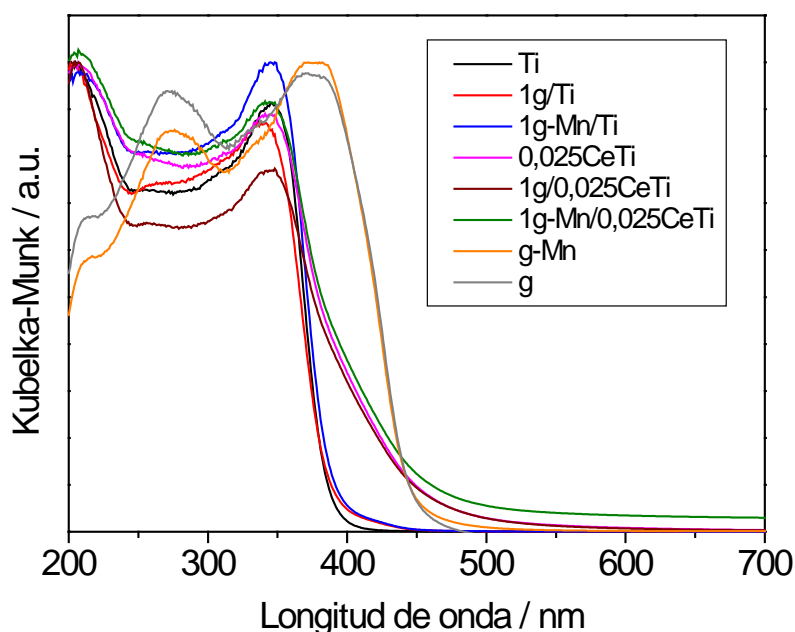


Figura 3.38 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.

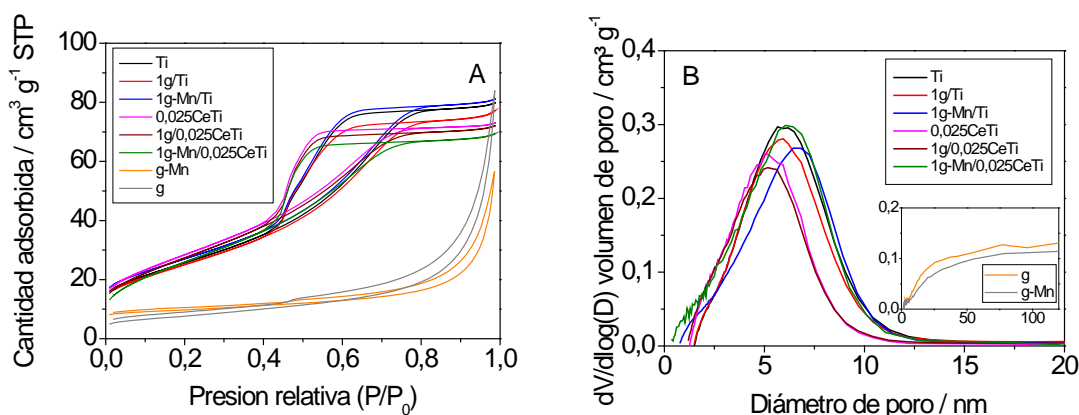


Figura 3.39 Isothermas de adsorción-desorción (A) y distribución de tamaño de poros (B) de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.

Los valores de energía de la banda prohibida (para la fase anatasa) de las muestras obtenidas por UV-vis se muestran en la Tabla 3.12. En esta se presentan también los valores de área superficial y otros parámetros asociados a la porosidad de los compuestos. La metodología seguida para su determinación se encuentra descrita en las Secciones 2.2.7 y 2.2.9 del Capítulo 2. Estos tres grupos de catalizadores, con propiedades dominadas por el TiO_2 , la presencia de CeO_x y del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ están claramente representados en la Tabla 3.12. Valores alrededor de 92, 100 y $26,8 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para las muestras

basadas en Ti, 0,025CeTi y g, respectivamente, confirman esta tendencia. La misma conclusión puede obtenerse al comparar el resto de parámetros de acuerdo a los datos de la Tabla 3.12.

Tabla 3.12 Energía de banda prohibida (fase anatasa) y propiedades morfológicas de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Porosidad (%)
Ti	3,19	92,0	0,123	5,2	32
1g/Ti	3,05	92,6	0,118	5,1	32
1g-Mn/Ti	3,10	92,0	0,123	5,2	32
0,025CeTi	2,97	103,2	0,115	4,3	31
1g/0,025CeTi	2,95	103,2	0,110	4,3	30
1g-Mn/0,025CeTi	2,96	100,4	0,114	4,8	31
g-Mn	2,70	26,8	0,102	14,9	18
g	2,70	23,8	0,103	15,1	17

^aDesviación estándar: energía de banda prohibida 2 %, área BET 1 %, parámetros de porosidad 8 %.

3.4.3. Difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La Figura 3.40 muestra los patrones de XRD de las muestras y las correspondientes referencias binarias y ternarias. Solo es posible detectar la fase anatasa del compuesto mayoritario TiO_2 (asignación presentada en la Sección 3.1.3) en todas las muestras que lo contienen. En la Figura 3.40 se incluye también los espectros de las referencias g y g-Mn, en los cuales puede observarse la señal dominante del componente g- C_3N_4 asociada a la cara (002) según asignación descrita en la Sección 3.2.2

En consonancia con las propiedades morfológicas, las propiedades cristalográficas incluidas en la Tabla 3.13 y determinadas según metodología descrita en la Sección 2.2.2 del Capítulo 2, cambian moderadamente para las muestras con base Ti y 0,025CeTi y solo muy modestamente en presencia de los componentes g- C_3N_4 y g- C_3N_4 modificado con Mn. La similitud en el comportamiento de estos parámetros es una consecuencia del método de preparación; mientras el sistema $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ es preparado en un único paso por microemulsión, la posterior introducción de los componentes nanopoliméricos por deposición simple no afecta de manera importante el óxido preparado en la primera etapa.

La estabilidad del componente g- C_3N_4 o g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ sobre los óxidos puede ser analizada utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier al igual que en

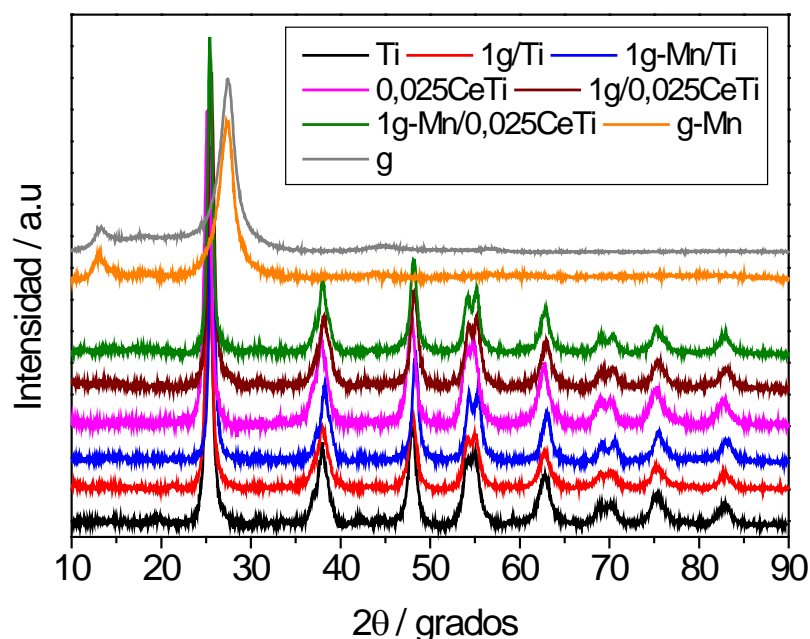


Figura 3.40 Difractogramas de rayos X de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

los casos anteriores. Los espectros de los fotocatalizadores y sus correspondientes referencias se muestran en la Figura 3.41. En esta pueden observarse las contribuciones, según identificación realizada en la Sección 3.2.3, asociadas a la especie g-C₃N₄. Estas son: tensiones de los enlaces N-H en la región 3500-2500 cm⁻¹, tensiones de los enlaces N-C de los compuestos heterocíclicos en la región 1600-1200 cm⁻¹ y bandas asociadas a la estructura -C₆N₇ en la región 850-800 cm⁻¹.

Tabla 3.13 Tamaño de cristal, microtensiones y parámetros de red (fase anatasa) de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti.^a

Muestra	Tamaño de cristal TiO ₂ (nm)	Microtensiones TiO ₂ $\langle \xi^2 \rangle^{1/2}$ (x 10 ⁻³)	Parámetros de red TiO ₂ (Å)	
			a	b
Ti	12,1	2,08	3,790	9,491
1g/Ti	12,0	2,11	3,787	9,471
1g-Mn/Ti	12,4	2,01	3,791	9,491
0,025CeTi	13,7	1,97	3,794	9,497
1g/0,025CeTi	13,0	1,97	3,793	9,493
1g-Mn/0,025CeTi	13,8	1,97	3,793	9,502

^aDesviación estándar: tamaño de cristal 12 %, microtensiones 10 %, parámetros de red 0,1 %.

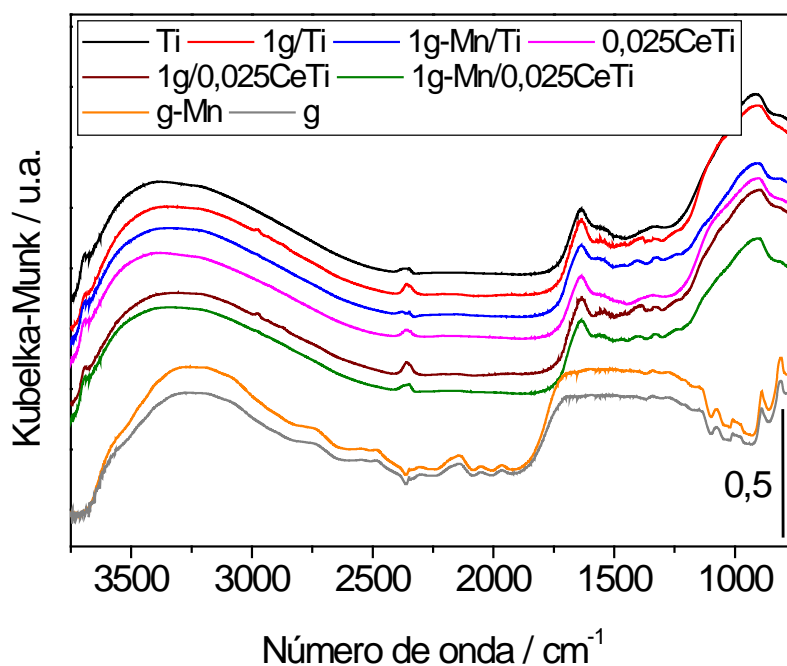


Figura 3.41 Espectros infrarrojo de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

3.4.4. Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 3.42A muestra una imagen de la referencia g-Mn. En esta se aprecia la estructura laminar característica del componente g-C₃N₄. En el resto de las imágenes puede observarse el componente TiO₂ y la presencia de las láminas del componente g-C₃N₄ tanto en la superficie de la muestra como separadamente. En las micrografías puede observarse como, mientras el componente CeO_x se distribuye por toda la estructura (ver detalles en Sección 3.1.4) de la fase anatasa, el material g-C₃N₄ o g-C₃N₄-Mn se deposita principalmente en los bordes de la estructura del TiO₂. Por EDX se detectaron concentraciones de CeO_x entre 1 y 3 % molar, y del componente g-C₃N₄ entre 1,5 y 2,5 % molar.

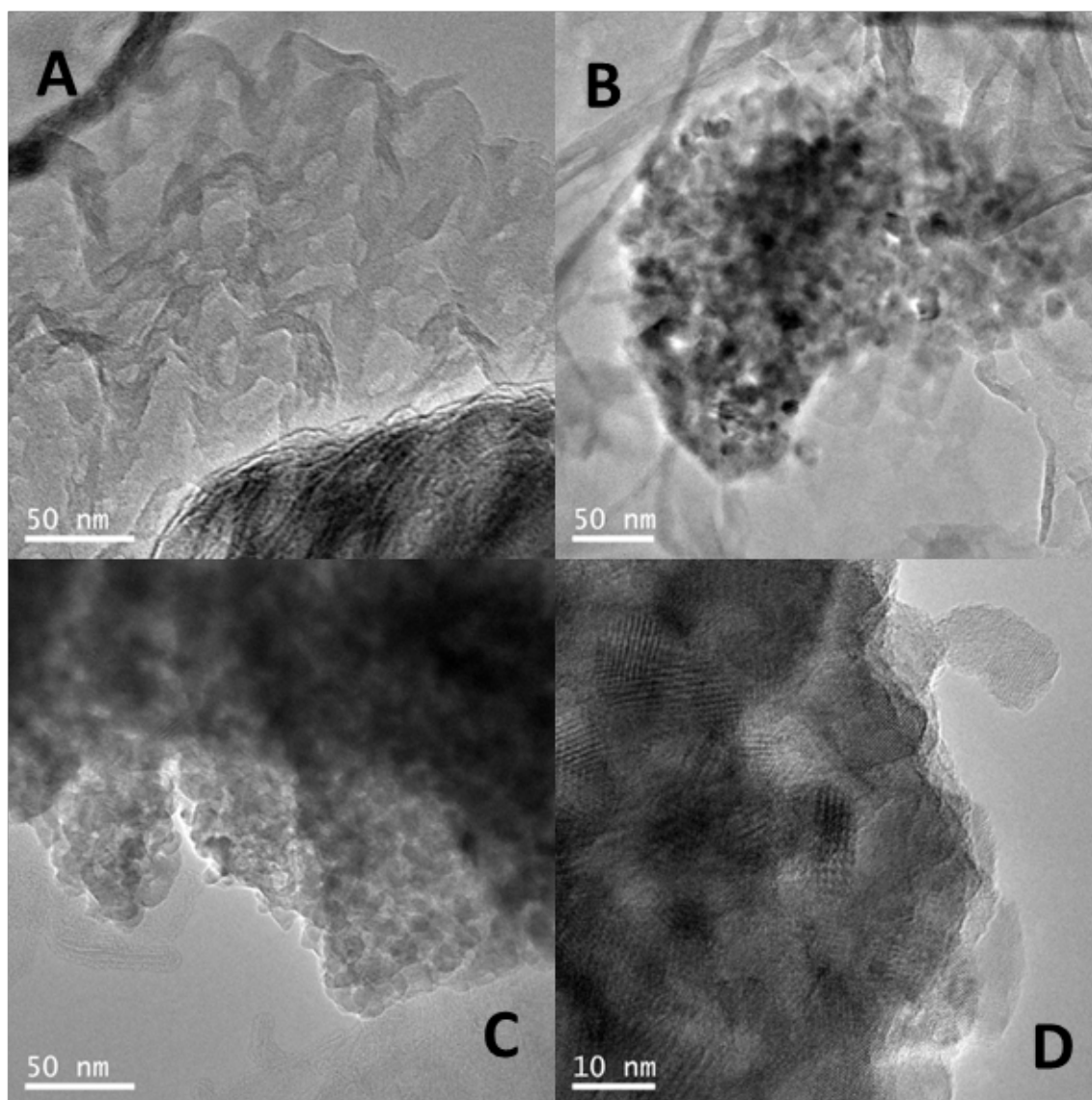


Figura 3.42 Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución para las muestras g-Mn (A), 1g-Mn/Ti (B) y 1g-Mn/0,025CeTi (C,D).

3.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y resonancia paramagnética electrónica

En la Figura 3.43 se muestra a modo de ejemplo el ajuste realizado para la referencia g-Mn de las regiones XPS C1s, N1s y Mn2p, siguiendo la metodología de ajuste descrita en la Sección 2.2.6 del Capítulo 2. El ajuste y los resultados obtenidos para las regiones XPS C1s y N1s de todas las muestras y los espectros de las regiones XPS Ti2p y O1s se muestran en el Apéndice 2. El estudio indica la ausencia de diferencias en estas dos últimas regiones dominadas por el componente mayoritario TiO₂ de acuerdo a lo descrito en las secciones anteriores. En el caso de la región XPS Mn2p que se muestra en la Figura 3.43 C, se detecta la existencia de un pico situado a 641,1 eV lo cual es compatible con

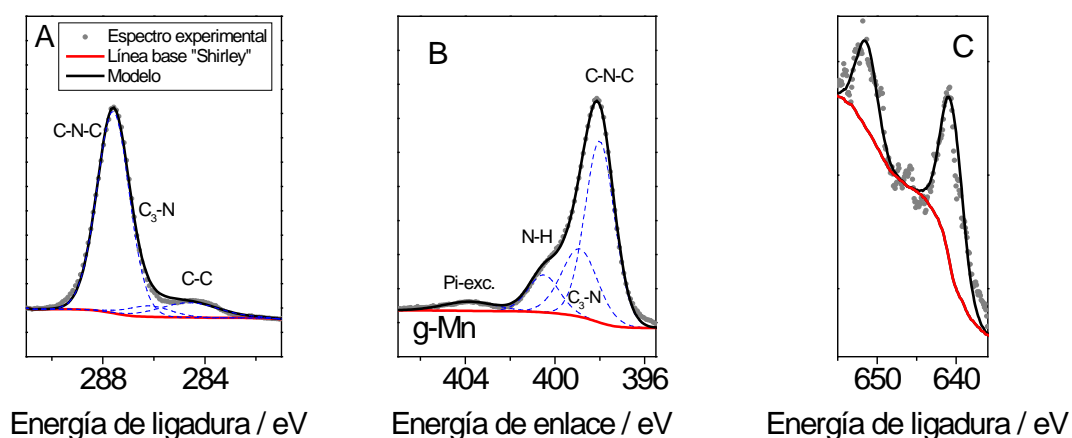


Figura 3.43 Ejemplo del procedimiento de ajuste de las regiones XPS C1s (A), N1s (B) y Mn2p (C) para la referencia g-Mn.

dos estados oxidados del Mn. El estado Mn^{2+} es compatible con la presencia de oxo-hidróxido, mientras que el estado Mn^{3+} puede ser únicamente justificado con un entorno puramente oxidico.²⁵

La información obtenida por XPS de las regiones XPS C1s y N1s sobre las referencias g y g-Mn, y el resto de referencias binarias y ternarias, así como los nuevos catalizadores de esta serie se muestran en las Figuras 3.44 y 3.45.

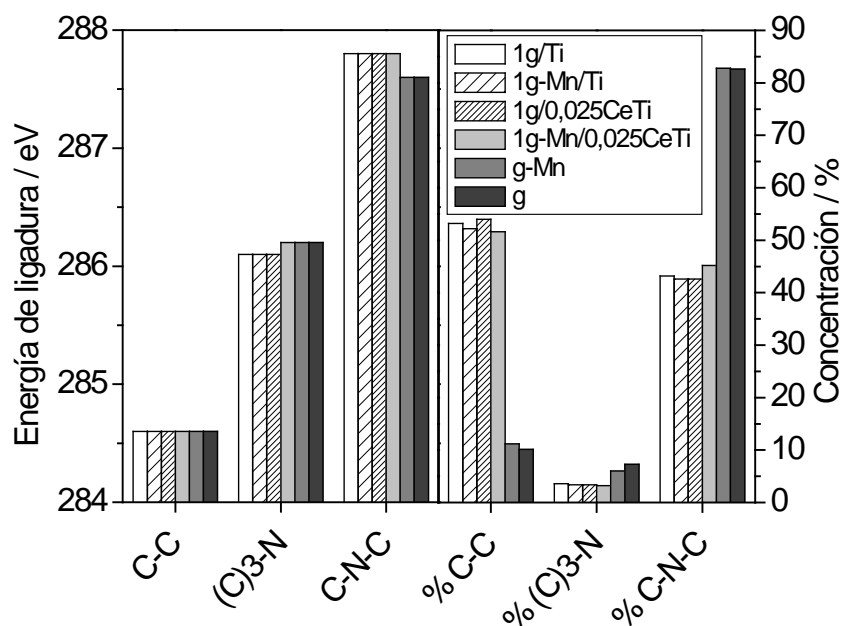


Figura 3.44 Resultados del ajuste de la región XPS C1s para las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/Ti y 1g/0,025CeTi.

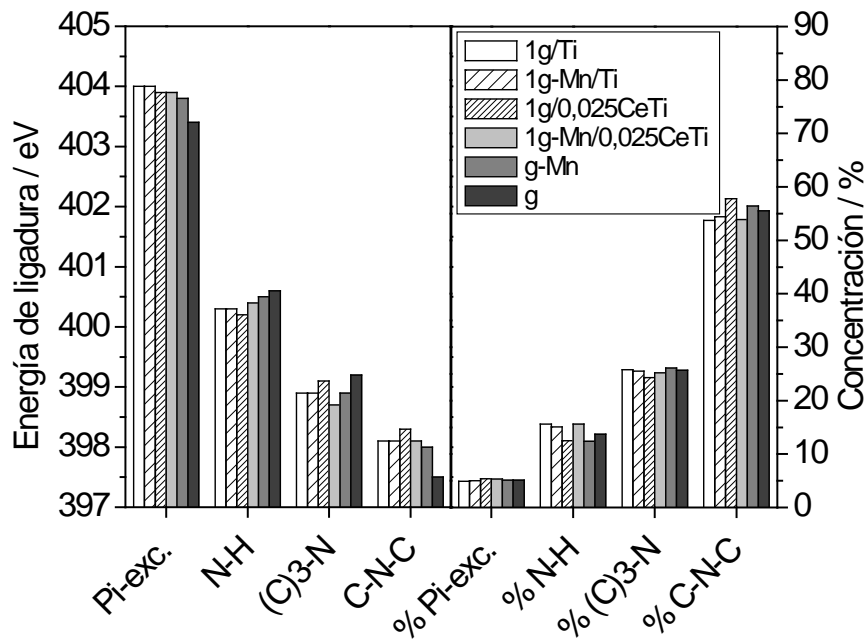


Figura 3.45 Resultados del ajuste de la región XPS N1s para las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias g, g-Mn, 1g/Ti y 1g/0,025CeTi.

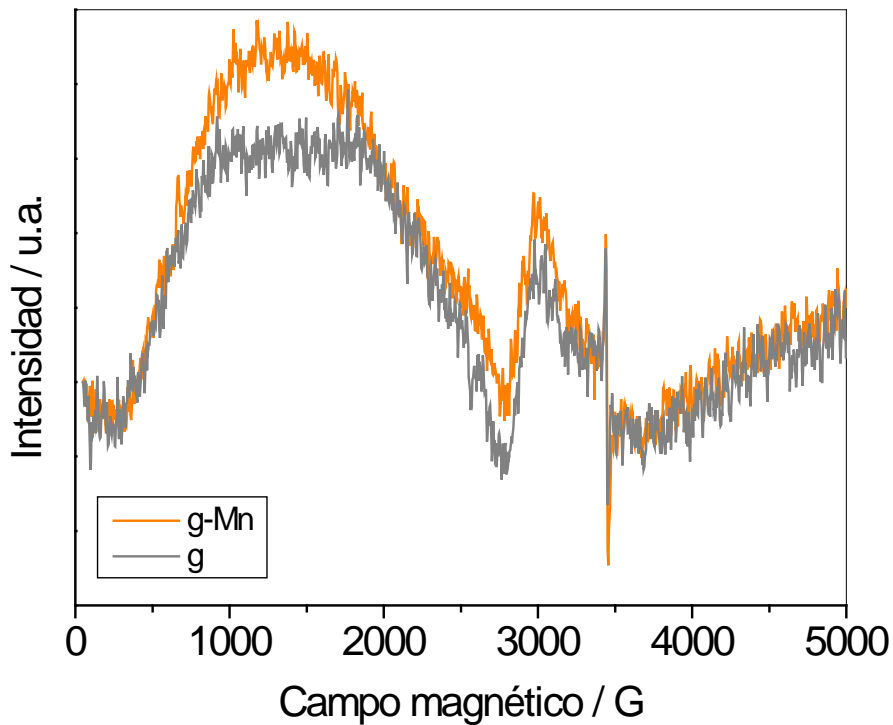


Figura 3.46 Espectros EPR de las referencias g y g-Mn.

La Figura 3.46 muestra los espectros obtenidos por EPR para la referencia g y g-Mn. Las señales obtenidas muestran el espectro característico del componente puro g-C₃N₄²⁶ y no se detectan diferencias apreciables en las señales en ausencia y presencia del catión Mn.

3.4.6. Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras tras excitación UV (280 nm) se presentan en la Figura 3.47. Las señales para las referencias g y g-Mn son muy similares y están dominadas por la banda ancha característica del compuesto g-C₃N₄, asignación según lo descrito en las Secciones 3.2.6 y 3.3.6. En los sistemas binarios 1g/Ti y 0,025CeTi, las propiedades de fotoluminiscencia están dominadas por el componente TiO₂, aunque las correspondientes intensidades son considerablemente diferentes, lo cual está asociado a como favorece o no cada uno de los componentes minoritarios el manejo de carga en los sistemas. El compuesto binario 1g/Ti muestra una alta luminiscencia respecto a la referencia Ti demostrando que su espectro está dominado por el componente g-C₃N₄. Una situación similar se presenta entre el sistema ternario 1g/0,025CeTi y la referencia 0,025CeTi en donde como puede verse en la Figura 3.47, el componente g-C₃N₄ domina la forma e intensidad del espectro de la muestra con g-C₃N₄. Como se aprecia en las Figuras 3.47A y B, en ausencia de Mn las dos especies (g-C₃N₄ y CeO_x) presentan un comportamiento significativamente similar con su correspondiente referencia binaria o ternaria. Sin embargo, la presencia del componente Mn provee una beneficiosa modificación del manejo de carga, teniendo en cuenta la disminución de la luminiscencia.

En el caso de los experimentos con luz visible (420 nm) presentados en la Figura 3.48, se puede observar la banda ancha del compuesto g-C₃N₄ en la referencia g y g-Mn, ya descrita en la Sección 3.2.6. También es destacable la disminución de la intensidad de luminiscencia en los componentes con el componente polimérico modificado con Mn respecto a sus correspondientes referencias binarias y ternarias, respectivamente (Figura 3.48B).

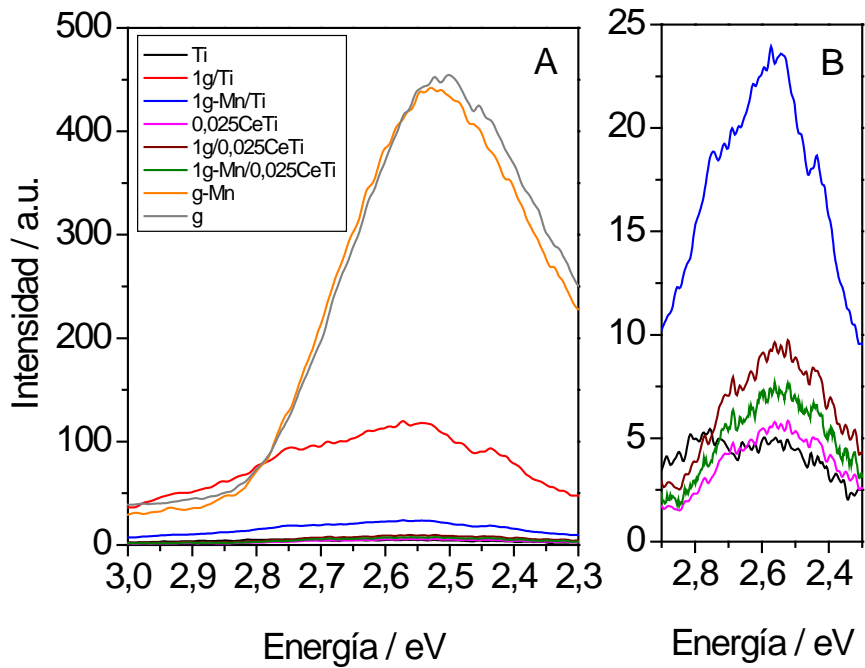


Figura 3.47 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti bajo excitación de 280 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

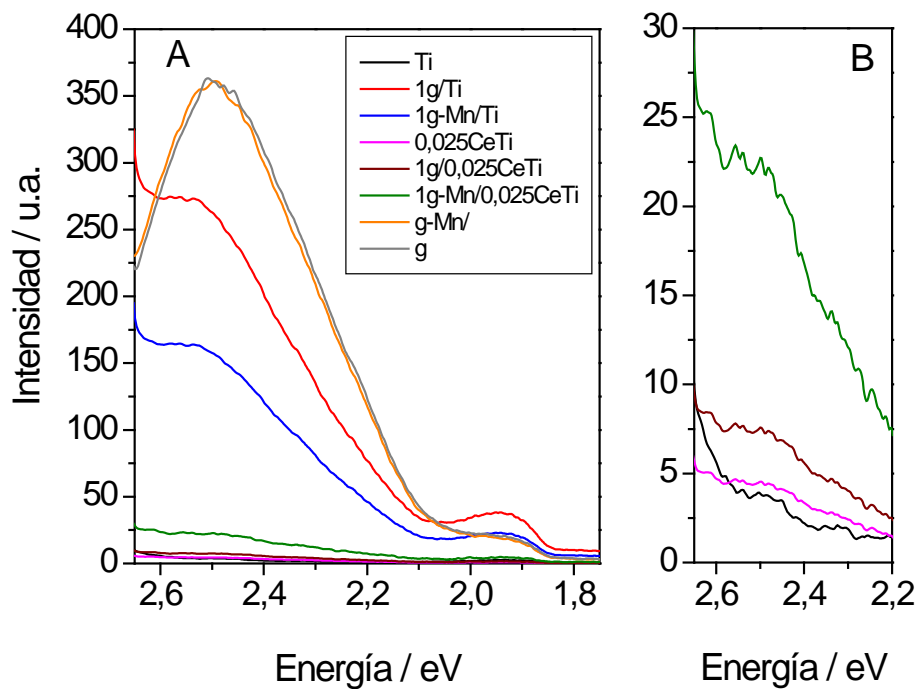


Figura 3.48 (A) Espectros de fotoluminiscencia de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias 1g/0,025CeTi, 0,025CeTi, 1g/Ti y Ti bajo excitación de 420 nm. (B) Detalle de la zona de baja intensidad.

3.4.7. Actividad y selectividad

La actividad de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las correspondientes referencias en reacciones bajo luz UV y tipo solar se presentan en la Figura 3.49. La metodología experimental seguida para su determinación fue la misma que en las series anteriores y puede consultarse en la Sección 2.3 del Capítulo 2. Se incluyen los errores para cada muestra y lámpara determinados siguiendo la metodología descrita en el Apéndice 3.

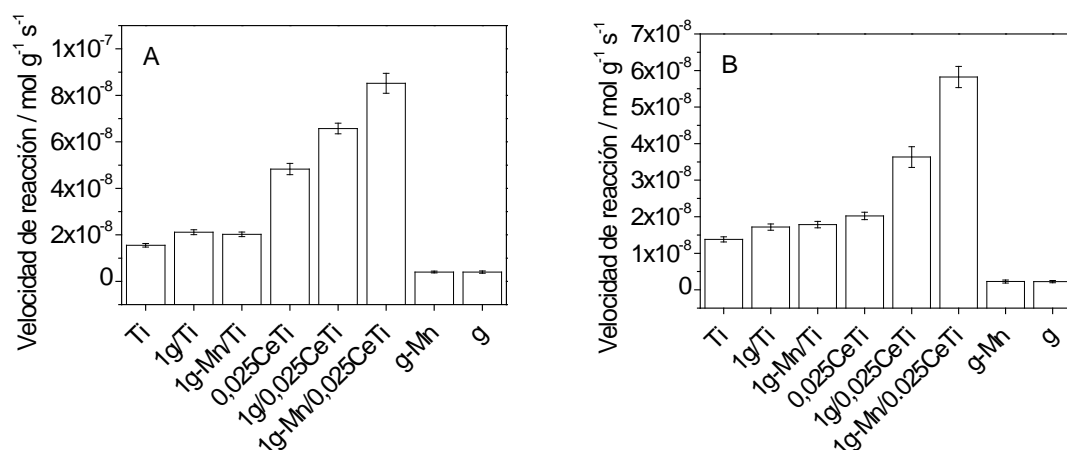


Figura 3.49 Velocidad de reacción de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias correspondientes irradiadas con luz UV (A) y tipo solar (B).

En la Figura 3.50 se presentan los valores de selectividad hacia benzaldehído y dióxido de carbono cuando las muestras fueron irradiadas luz UV y tipo solar. En esta figura se han incluido las barras de error experimental para cada experimento.

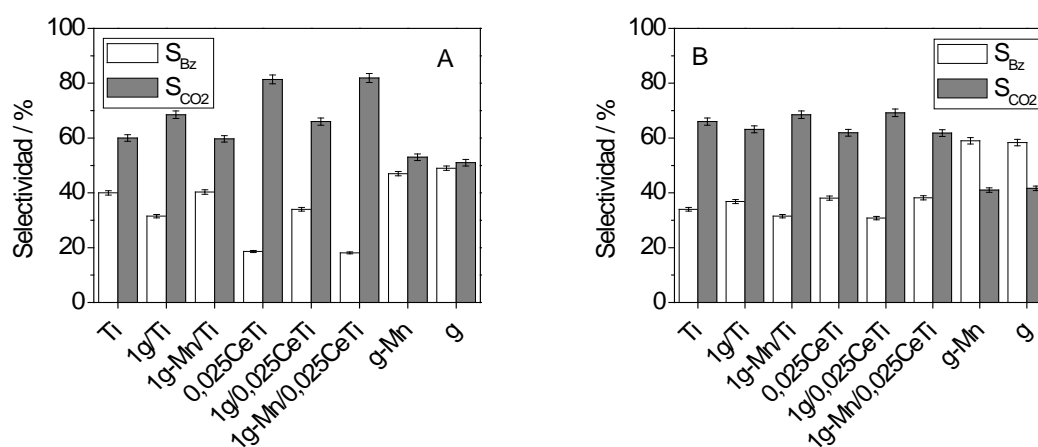


Figura 3.50 Selectividad de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi, y las referencias correspondientes irradiadas luz UV (A) y tipo solar (B).

3.5. CARACTERIZACIÓN POST-REACCIÓN

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de los catalizadores se realizaron varios análisis a las muestras tras reacción. Para la serie $x\text{CeTi}$, se obtuvieron los espectros de XRD tras reacción bajo radiación UV, los cuales se muestran en la Figura 3.51. Para facilitar la visualización, en esta figura se han incluido los correspondientes espectros de las muestras iniciales y en líneas discontinuas los resultados de las muestras post-reacción.

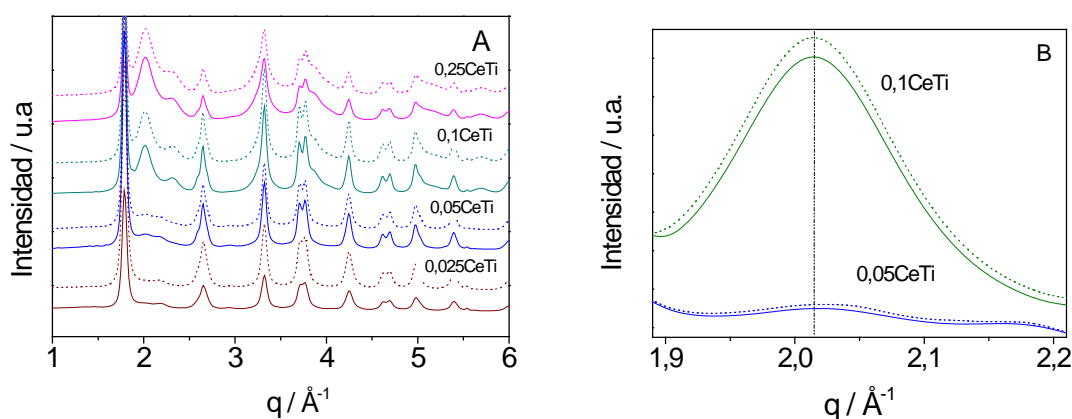


Figura 3.51 Difractogramas de rayos X de las muestras $x\text{CeTi}$. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). (B) Detalle del pico más intenso del componente CeO_x para las muestras 0,05CeTi y 0,1CeTi. Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

También se obtuvieron los espectros UV-vis para las muestras sometidas a irradiación UV, los cuales se muestran en la Figura 3.52. Utilizando esta información se determinaron los valores de energía de banda prohibida que se resumen en la Tabla 3.14. Nótese que se han incluido también los valores correspondientes a las muestras iniciales para facilitar la comparación.

Tabla 3.14 Energía de banda prohibida (fase anatasa) de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti iniciales y post-reacción.^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV) (Muestras iniciales)	Energía de banda prohibida (eV) (Muestras post-reacción)
Ti	3,19	3,20
0,01CeTi	3,01	3,02
0,025CeTi	2,97	2,93
0,05CeTi	2,53	2,56
0,1CeTi	2,54	2,58
0,25CeTi	2,50	2,48

^aDesviación estándar: 2 %.

En el caso de los materiales con los componentes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ en su estructura, se seleccionaron tres muestras (4g/0,025CeTi, 1g-Mn/0,025CeTi y la referencia g) y se obtuvieron los espectros infrarrojo previa eliminación de las especies adsorbidas. Estos espectros corresponden a los materiales sometidos a 20 horas de reacción bajo luz tipo solar y rinden información sobre el componente nitruro de carbono gráfico. Los espectros obtenidos para las muestras iniciales también se muestran en la Figura 3.53.

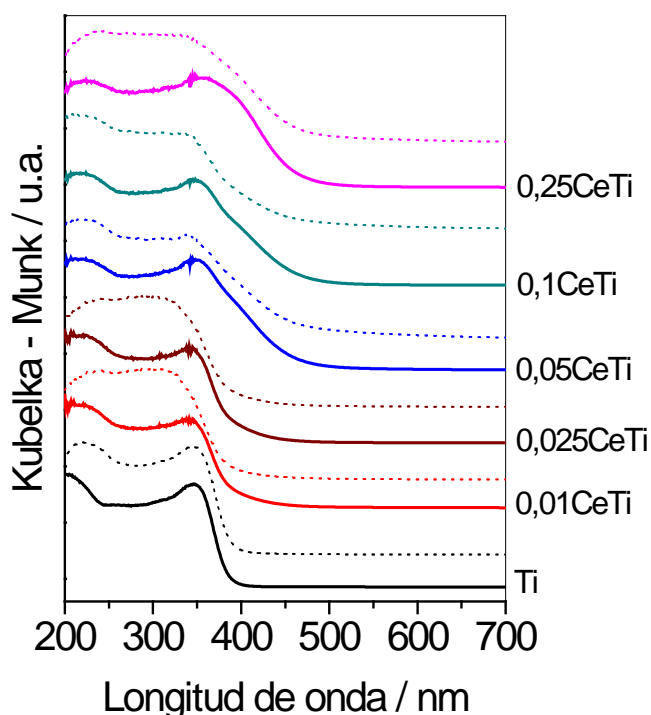


Figura 3.52 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

Además, tras reacción con luz tipo solar, se obtuvieron los espectros UV-vis, mostrados en la Figura 3.54, así como los valores de energía de banda prohibida (Tabla 3.15). En ambos casos se incluyen los observables correspondientes a las muestras iniciales. La comparación entre muestras iniciales y post-reacción para todos los observables analizados, demuestra la estabilidad del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en condiciones de reacción.

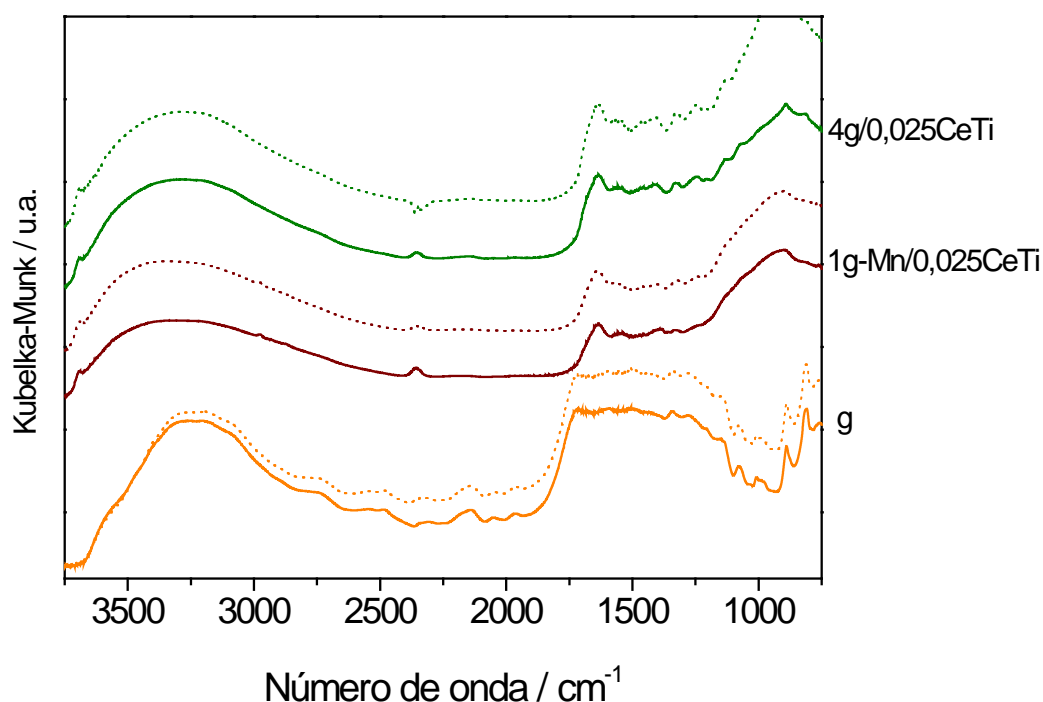


Figura 3.53 Espectros infrarrojo de las muestras 4g/0,025CeTi, 1g-Mn/0,025CeTi y la referencia g. Iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

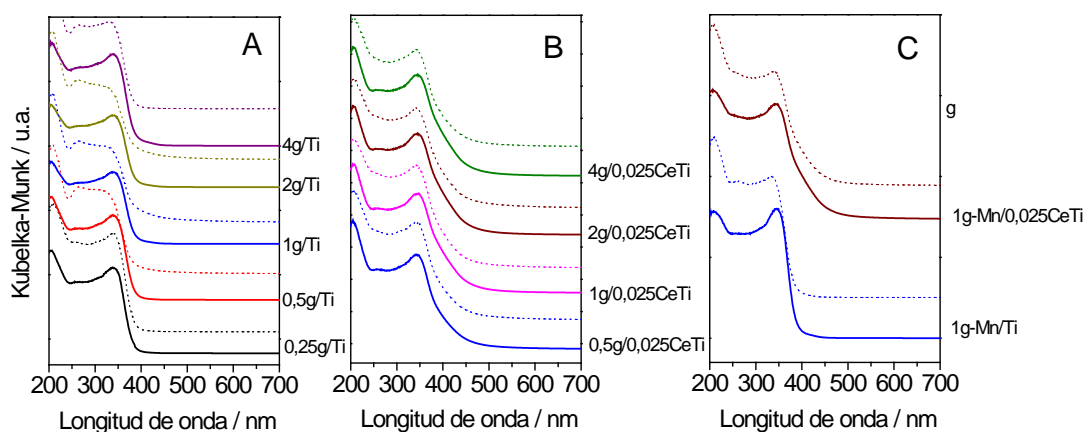


Figura 3.54 Espectros UV-vis en reflectancia difusa de las muestras iniciales (líneas continuas) y post-reacción (líneas discontinuas) correspondientes a las series xg/Ti (A), xg/0,025CeTi (B) y 1g-Mn/0,025CeTi (C). Espectros desplazados verticalmente para mejor visualización.

Tabla 3.15 Energía de banda prohibida de las muestras iniciales y post-reacción para las series $x\text{g}/\text{Ti}$, $x\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y $1\text{g-Mn}/0,025\text{CeTi}$.^a

Muestra	Energía de banda prohibida (eV) (Muestras iniciales)	Energía de banda prohibida (eV) (Muestras post-reacción)
0,25g/Ti	3,00	3,01
0,5g/Ti	3,05	3,08
1g/Ti	3,05	3,01
2g/Ti	3,00	3,05
4g/Ti	3,01	3,00
0,5g/0,025CeTi	2,97	2,95
1g/0,025CeTi	2,95	2,91
2g/0,025CeTi	2,89	2,86
4g/0,025CeTi	2,86	2,85
1g-Mn/Ti	3,10	3,13
1g-Mn/0,025CeTi	2,96	2,92

^aDesviación estándar: 2 %.

La combinación de los resultados presentados en esta sección señala que todos los componentes de los sistemas bajo estudio y particularmente aquellos minoritarios, tanto CeO_x como $\text{g-C}_3\text{N}_4$, son razonablemente estables en condiciones de reacción, sin que las técnicas instrumentales aplicadas permitan observar variaciones significativas en sus características químico-físicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* 112, 1555–614 (2012).
2. Yu, J. G., Su, Y. R. & Cheng, B. Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/Mesoporous Titania. *Adv. Funct. Mater.* 17, 1984–1990 (2007).
3. Christoforidis, K. C., Figueroa, S. J. a. & Fernández-García, M. Iron–sulfur codoped TiO₂ anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 117-118, 310–316 (2012).
4. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* (Springer Science & Business Media, 2012).
5. Fernández-García, M., Martínez-Arias, A., Fuerte, A. & Conesa, J. C. Nanostructured Ti-W mixed-metal oxides: structural and electronic properties. *J. Phys. Chem. B* 109, 6075–83 (2005).
6. Mikami, M., Nakamura, S., Kitao, O. & Arakawa, H. Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study. *Phys. Rev. B* 66, 155213 (2002).
7. Tompsett, G. A. *et al.* The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). *J. Raman Spectrosc.* 26, 57–62 (1995).
8. Fang, J., Bi, X., Si, D., Jiang, Z. & Huang, W. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂–TiO₂ mixed oxides. *Appl. Surf. Sci.* 253, 8952–8961 (2007).
9. Nagaveni, K., Hegde, M. S. & Madras, G. Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2±δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method. *J. Phys. Chem. B* 108, 20204–20212 (2004).
10. Paparazzo, E. On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides. *Mater. Res. Bull.* 46, 323–326 (2011).
11. Wagner, C. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy.* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979).

12. Tachikawa, T. & Majima, T. Exploring the spatial distribution and transport behavior of charge carriers in a single titania nanowire. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 8485–95 (2009).
13. Wang, X. *et al.* Trap states and carrier dynamics of TiO₂ studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 7083–90 (2010).
14. Mercado, C., Seeley, Z., Bandyopadhyay, A., Bose, S. & McHale, J. L. Photoluminescence of dense nanocrystalline titanium dioxide thin films: effect of doping and thickness and relation to gas sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 2281–8 (2011).
15. Finazzi, E., Di Valentin, C. & Pacchioni, G. Nature of Ti Interstitials in Reduced Bulk Anatase and Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. C* 113, 3382–3385 (2009).
16. Groenewolt, M. & Antonietti, M. Synthesis of g-C₃N₄ Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. *Adv. Mater.* 17, 1789–1792 (2005).
17. Yan, S. C., Li, Z. S. & Zou, Z. G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir* 25, 10397–401 (2009).
18. Yan, H. & Yang, H. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. *J. Alloys Compd.* 509, L26–L29 (2011).
19. Zhang, J. *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* 4, 675–678 (2011).
20. Yu, J., Wang, S., Low, J. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 16883–90 (2013).
21. Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q. & Qiu, J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 20, 33–50 (2014).
22. Obregón, S. & Colón, G. Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 775–782 (2014).

23. Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *J. Phys. Chem. C* 115, 7355–7363 (2011).
24. Khabashesku, V. N., Zimmerman, J. L. & Margrave, J. L. Powder Synthesis and Characterization of Amorphous Carbon Nitride. *Chem. Mater.* 12, 3264–3270 (2000).
25. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2717–2730 (2011).
26. Chen, S., Hu, Y., Meng, S. & Fu, X. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. *Appl. Catal. B Environ.* 150-151, 564–573 (2014).

CAPÍTULO 4. MODELADO MATEMÁTICO Y ESPECTRO- CINÉTICO

En este capítulo se describe la metodología y principales resultados del modelado matemático para la determinación de las eficiencias fotocatalíticas. Esto incluye: las ecuaciones para calcular el área real iluminada, la velocidad local de absorción de fotones y el factor selectividad. Se presenta también el desarrollo de la expresión cinética obtenida para la fotodegradación de tolueno en fase gas, que considera explícitamente la interacción luz-catalizador. Finalmente, se muestran los resultados del modelado espectro-cinético desarrollado para validar e interpretar sobre bases cuantitativas rigurosas la actividad de los sistemas más destacados.

4.1. EFICIENCIA CUÁNTICA. INTERACCIÓN LUZ-MATERIA Y EFECTOS QUÍMICOS

La formulación clásica de la eficiencia cuántica (η_q) requiere la determinación de la relación en porcentaje entre el número de moléculas que reaccionan (velocidad de reacción expresada en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y el número de fotones que interactúan con el catalizador (velocidad de fotones expresada en Einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) según la Ecuación 4.1.¹⁻⁷

$$\eta_q = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{r_{\text{fotones}}} \times 100 \quad 4.1$$

El numerador de la Ecuación 4.1 se obtiene de los experimentos fotocatalíticos presentados en el Capítulo 3, pero requiere la determinación del área superficial efectiva (ver unidades del numerador). Para evaluar el denominador de manera estricta ($r_{\text{fotones}} = e^{a,S} S$) es necesario calcular la velocidad local de absorción de fotones ($e^{a,S}$) considerando el número de especies portadoras de carga involucradas en la generación química (S).

4.1.1. Área real iluminada

En la formulación clásica de la eficiencia cuántica, la velocidad de reacción en la Ecuación 4.1 se normaliza por el área nominal del reactor ocupada por la muestra. Esto es obviamente una simplificación de la situación química, puesto que considera la superficie fotocatalíticamente activa como la superficie del catalizador. Como la luz en general no es absorbida por todo el volumen de catalizador, limitando la superficie activa disponible para generar química, se presentan dos situaciones límites respecto al área real iluminada: área mínima (área superficial del reactor en la cual el catalizador es depositado) y área máxima (el área superficial del catalizador determinada a partir de mediciones experimentales como área BET).

La estimación del área iluminada puede ser obtenida utilizando la Ecuación 4.2.

$$A_i = \beta A_{BET} \quad 4.2$$

Donde A_i es la superficie de área iluminada correspondiente a la masa depositada en el reactor durante la fotorreacción accesible a la fase gas y β es un factor adimensional que puede tomar valores entre 0 y 1.

Para la determinación del factor β es necesario determinar el camino libre efectivo (e), el cual puede ser calculado utilizando la Ecuación 4.2.

$$e = \frac{\int_{\lambda} \int_{\Omega} 2/\alpha_{\lambda} I_{\lambda}(x,y,z,\Omega) \underline{n}_G d\Omega}{\int_{\Omega} I_{\lambda}(x,y,z,\Omega) \underline{n}_G d\Omega} \quad 4.2$$

El camino libre efectivo se calcula para una absorción del 99 % de la luz incidente y como puede observarse en la ecuación anterior, es función de las propiedades espectrales de la lámpara ($I_{\lambda}(x, y, z, \Omega)$) y del coeficiente de absorción espectral (α_{λ}). De acuerdo al sistema de coordenadas adoptado (Figura 2.12) y a las expresiones desarrolladas en la Sección 2.4.3 del Capítulo 2, el camino libre efectivo puede determinarse por la Ecuación 4.3.

$$e = \frac{\sum_{L=1}^{L=4} \int_{\lambda} \int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} 2/\alpha_{\lambda} I_{\lambda,L} \text{sen}^2 \theta (n_x \cos \varphi + n_y \text{sen} \varphi) d\varphi d\theta}{\sum_{L=1}^{L=4} \int_{\lambda} \int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} I_{\lambda,L} \text{sen}^2 \theta (n_x \cos \varphi + n_y \text{sen} \varphi) d\varphi d\theta} \quad 4.3$$

Los límites de integración (φ y θ) dependen de la geometría del reactor y pueden obtenerse de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 2.4.3 del Capítulo 2.

Conociendo el camino libre efectivo y las propiedades morfológicas de la película de fotocatalizador (espesor de la capa de catalizador, tamaño de partícula secundario y porosidad) puede determinarse el volumen de material iluminado (V_i). Este que puede plantearse también como la diferencia entre el volumen total (V_T) y el volumen oscuro (V_o). El factor β (fracción iluminada) está definido como la relación del volumen iluminado respecto al volumen total de acuerdo a la Ecuación 4.4.

$$\beta = \frac{V_T - V_o}{V_T} \quad 4.4$$

Nótese que el factor β se calcula en función del volumen y la Ecuación 4.2 considera la superficie del sistema. Sin embargo, este valor puede utilizarse directamente considerando que en un espacio Euclideo la relación entre las superficies es igual a la relación entre volúmenes en dos sólidos topológicamente similares. Un ejemplo ilustrativo se presenta en la Sección 4.2.

4.1.2. Velocidad local de absorción de fotones

La velocidad local de absorción de fotones para cada punto de la superficie del catalizador con coordenadas \underline{x} está definida por la Ecuación 4.5.

$$e^{a,s}(\underline{x}) = q_s(\underline{x}) F_{A_s} \quad 4.5$$

Donde F_{A_s} es la fracción absorbida de luz por la muestra y $q_s(\underline{x})$ el flujo de radiación que llega a la superficie del catalizador. q_s se obtiene de atenuar el valor del flujo neto proveniente de las lámparas del reactor (q_n), por los diferentes componentes entre las lámparas y el catalizador.

De acuerdo al desarrollo presentado en la Sección 2.4.3 del Capítulo 2, el flujo neto de radiación en cada punto ($\underline{x} \equiv x, y, z$) para el reactor anular multi-lámpara, está definido por la Ecuación 4.6.

$$q_n(x, y, z) = \sum_{L=1}^{L=4} \sum_{\lambda} \int_{\varphi_{min,L(x,y)}}^{\varphi_{max,L(x,y)}} \int_{\theta_{min(x,y,\varphi)}}^{\theta_{max(x,y,\varphi)}} I_{\lambda} \text{sen}^2 \theta \left(\left(\frac{X_s - X_L}{R} \right) \cos \varphi + \left(\frac{Y_s}{R} \right) \text{sen} \varphi \right) d\varphi d\theta \quad 4.6$$

En cada punto de los componentes (vidrio o catalizador), una fracción de luz es absorbida, transmitida o reflectada.

$$F_{A_i} = 1 - F_{T_i} - F_{R_i} \quad 4.7$$

Donde F representa la correspondiente fracción absorbida (A), transmitida (T) o reflectada (R) por el componente i , siendo $i = g$ para el vidrio y s para el catalizador. Dichas fracciones pueden determinarse utilizando espectroscopia UV-vis.

En este trabajo se han desarrollado dos aproximaciones para la solución del modelo de radiación. La primera considera que la fracción reflectada es despreciable y define el modelo de radiación T, por “transmitancia”. La segunda es una aproximación más compleja y considera tanto la fracción transmitida como la fracción reflectada, para obtener el flujo de radiación que incide sobre el catalizador, definiendo el modelo de radiación T-R, por “transmitancia y reflectancia”. La determinación del flujo se obtiene realizando un balance de radiación dividiendo el reactor en cinco regiones como se muestra en la Figura 4.1A. El flujo de radiación en cada una de las regiones está denotado como q_i donde i representa la región correspondiente.

El sistema de ecuaciones para la determinación de los flujos de radiación en cada región considerando solo la transmitancia (modelo de radiación T) se presenta en el Apéndice 2. La solución de este permite obtener el flujo de radiación sobre la película de catalizador de acuerdo a la Ecuación 4.8. q_s^T es por tanto, la contribución de los flujos q_1^+ y q_2^- , esto es, los flujos que inciden sobre la película de catalizador. Nótese además que por simetría, los valores de flujo q_1^+ y q_2^- son iguales a q_4^- y q_3^+ , obteniéndose la misma ecuación para la determinación del flujo total que incide sobre la superficie del material.

$$q_s^T = q_n \left(F_{T_g} + F_{T_g}^3 F_{T_s} \right) \quad 4.8$$

En el caso del modelo de radiación que considera tanto la contribución de la transmitancia como de la reflectancia (modelo de radiación T-R), es necesario plantear un sistema de ecuaciones tanto para la coordenada x como para la coordenada y (Apéndice 2). Esto se debe a que de acuerdo con la configuración del reactor (compuesto por ámulos), la fracción reflectada tiene una contribución en el eje x (ver Figura 4.1A).

En la Figura 4.1B puede observarse el convenio de signos utilizado en el sistema. Para resolver el modelo es necesario dividir en dos (A y B) la zona en la cual se resuelve el modelo. La división en dos zonas se debe a que las correspondientes fracciones reflectadas pueden tomar dirección opuesta o paralela respecto a la fracción transmitida en cada zona en el eje y . El sistema de ecuaciones para las direcciones \uparrow/\downarrow y $+/-$ de las coordenadas x e y se resume en el Apéndice 2.

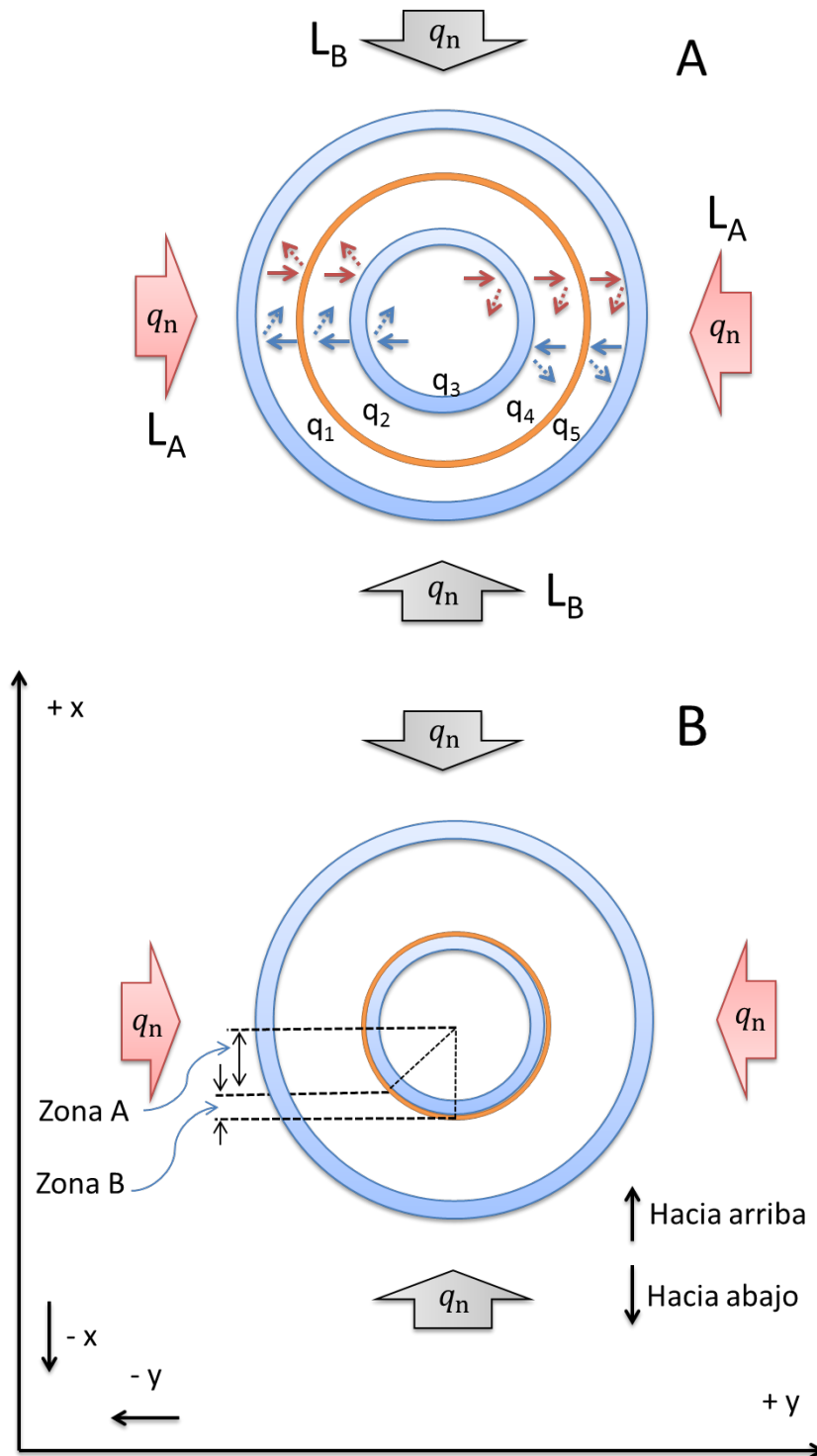


Figura 4.1 (A) Representación esquemática del reactor anular multi-lámpara y la componente de los vectores q_i . (B). Representación de las zonas A y B y convenio de signos \uparrow/\downarrow y $-/+$ para las coordenadas y/x . Código de colores: vidrio (azul), catalizador (naranja), pares de lámpara L_A (rojo), pares de lámpara L_B (gris). En la Figura A, las flechas indican la fracción de luz transmitida (línea continua) y reflejada (línea discontinua) en cada interfase.

En las dos zonas, el balance del flujo de radiación sobre cualquier línea de x constante fue resuelto analíticamente, mientras que las contribuciones fuera de esta línea permiten únicamente un análisis numérico realizado en una segunda etapa.

Considerando la pareja de lámparas L_A (Figura 4.1B) y resolviendo el balance de la componente analítica (supra índice *Anal*) en la coordenada y (ver sistema de ecuaciones para la coordenada y y modelo T-R en el reactor anular multi-lámpara del Apéndice 2), el flujo de radiación para las contribuciones que inciden directamente sobre el catalizador (q_1^+ y q_2^-), en cada una de las zonas (A y B), están definidas por las Ecuaciones 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12. Los signos para definir la dirección de los vectores pueden verse en la Figura 4.1.

- Zona A

$${}^y q_1^+ = -F_{Tg} q_n (F_{R_s} F_{R_g}^2 {}^y F_s^3 - {}^y F_s^2 F_{R_s} F_{R_g} - {}^y F_s F_{R_s} F_{T_g}^2 - {}^y F_s F_{R_g} + 1) / (F_{R_s}^2 F_{R_g}^3 {}^y F_s^4 {}^y F_g - {}^y F_s^3 F_{R_s}^2 F_{R_g}^2 {}^y F_g - F_{R_s}^2 {}^y F_s^2 {}^y F_g F_{R_g} F_{T_g}^2 - F_{R_s} F_{R_g}^2 {}^y F_s^3 - F_{R_s} {}^y F_s^2 {}^y F_g F_{R_g}^2 + {}^y F_s^2 F_{R_s} F_{R_g} + F_{R_s} {}^y F_s {}^y F_g F_{R_g} + {}^y F_s F_{R_s} F_{T_g}^2 - F_{R_g}^3 {}^y F_s^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g + {}^y F_s F_{R_g}^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g + {}^y F_s F_{R_g} + F_{T_g}^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g F_{R_g} - 1)$$

4.9

$${}^y q_2^- = F_{T_s} F_{T_g} q_n (-F_{T_g}^2 + {}^y F_s^2 F_{R_g}^2 - {}^y F_s F_{R_g}) / (F_{R_s}^2 F_{R_g}^3 {}^y F_s^4 {}^y F_g - {}^y F_s^3 F_{R_s}^2 F_{R_g}^2 {}^y F_g - F_{R_s}^2 {}^y F_s^2 {}^y F_g F_{R_g} F_{T_g}^2 - F_{R_s} F_{R_g}^2 {}^y F_s^3 - F_{R_s} {}^y F_s^2 {}^y F_g F_{R_g}^2 + {}^y F_s^2 F_{R_s} F_{R_g} + F_{R_s} {}^y F_s {}^y F_g F_{R_g} + {}^y F_s F_{R_s} F_{T_g}^2 - F_{R_g}^3 {}^y F_s^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g + {}^y F_s F_{R_g}^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g + {}^y F_s F_{R_g} + F_{T_g}^2 F_{T_s}^2 {}^y F_g F_{R_g} - 1)$$

4.10

- Zona B

$$\begin{aligned}
 {}_{Anal}q_1^+ = & -F_{T_g} q_n (1 + 2F_{T_s} {}^y F_g F_{R_g} {}^y F_s F_{R_s} F_{T_g}^2 + 4F_{T_s} {}^y F_g F_{R_g}^2 {}^y F_s^2 F_{R_s} F_{T_g} + F_{T_s}^2 {}^y F_g F_{R_g}^3 {}^y F_s^2 + \\
 & F_{T_s}^2 {}^y F_g F_{R_g} F_{T_g}^2 + {}^y F_s^4 F_{R_s}^2 {}^y F_g F_{R_g}^3 + 2F_{T_s}^2 {}^y F_g F_{R_g}^2 F_{T_g} {}^y F_s + 2F_{T_s} {}^y F_g F_{R_g}^3 {}^y F_s^3 F_{R_s} + \\
 & {}^y F_s^2 F_{R_s}^2 {}^y F_g F_{R_g} F_{T_g}^2 + 2 {}^y F_s^3 F_{R_s}^2 {}^y F_g F_{R_g}^2 F_{T_g}) / (-1 + 4F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^4 {}^y F_s F_{R_s} + \\
 & 12F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^3 {}^y F_s^2 F_{R_s} + 12F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g}^2 {}^y F_s^3 F_{R_s} + \\
 & 6F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^4 {}^y F_s^2 F_{R_s}^2 + 18F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^3 {}^y F_s^3 F_{R_s}^2 + \\
 & 18F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g}^2 {}^y F_s^4 F_{R_s}^2 + F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^3 {}^y F_s F_{R_s} + 3F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^2 {}^y F_s^2 F_{R_s} + \\
 & 3F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g} {}^y F_s^3 F_{R_s} + 4F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^3 {}^y F_s^2 F_{R_s}^2 + 12F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^2 {}^y F_s^3 F_{R_s}^2 + \\
 & 12F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g} {}^y F_s^4 F_{R_s}^2 + 6F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^3 {}^y F_s^3 F_{R_s}^3 + \\
 & 18F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^2 {}^y F_s^4 F_{R_s}^3 + 18F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g} {}^y F_s^5 F_{R_s}^3 + 4F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 F_{T_g} {}^y F_s^4 F_{R_s} + \\
 & 6F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 F_{T_g} {}^y F_s^5 F_{R_s}^2 + 4F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 {}^y F_s^3 F_{R_s}^3 F_{T_g}^4 + F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^4 + \\
 & 12F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 {}^y F_s^5 F_{R_s}^4 F_{T_g}^2 + 12F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 {}^y F_s^6 F_{R_s}^4 F_{T_g} + 4F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 {}^y F_s^6 F_{R_s}^3 F_{T_g} + \\
 & 12F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 {}^y F_s^4 F_{R_s}^3 F_{T_g}^3 + 12F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 {}^y F_s^5 F_{R_s}^3 F_{T_g}^2 + 4F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 {}^y F_s^4 F_{R_s}^4 F_{T_g}^3 + \\
 & {}^y F_s^8 F_{R_s}^5 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 + {}^y F_s^5 F_{R_s}^5 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^3 + 3 {}^y F_s^6 F_{R_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g}^2 + \\
 & 3F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^3 {}^y F_s + 3F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g}^2 {}^y F_s^2 + F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 F_{T_g} {}^y F_s^3 + \\
 & F_{T_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 {}^y F_s^4 F_{R_s} + 4F_{T_s}^3 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 {}^y F_s^5 F_{R_s}^2 + 6F_{T_s}^2 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 {}^y F_s^6 F_{R_s}^3 + \\
 & 4F_{T_s} {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 {}^y F_s^7 F_{R_s}^4 + {}^y F_s^4 F_{R_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^2 F_{T_g}^4 + 3 {}^y F_s^5 F_{R_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^3 + \\
 & 3 {}^y F_s^6 F_{R_s}^5 {}^y F_g^2 F_{R_g}^3 F_{T_g}^2 + 3 {}^y F_s^7 F_{R_s}^5 {}^y F_g^2 F_{R_g}^4 F_{T_g} + {}^y F_s^7 F_{R_s}^4 {}^y F_g^2 F_{R_g}^5 F_{T_g})
 \end{aligned}$$

4.11

$$\begin{aligned}
 {}_{anal}q_2^- = & -(F_{Tg} + {}^yF_s F_{Rg})^2 F_{Tg} q_n (3F_{Ts}^2 {}^yF_g F_{Rg}^2 {}^yF_s^3 F_{Rs}^2 + F_{Ts}^3 {}^yF_g F_{Rg}^2 {}^yF_s^2 F_{Rs} + \\
 & {}^yF_s^4 F_{Rs}^4 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg} + F_{Ts}^3 {}^yF_g F_{Rg}^2 F_{Tg} {}^yF_s + {}^yF_s^4 F_{Rs}^3 {}^yF_g F_{Rg}^2 F_{Tg} + \\
 & 3F_{Ts} {}^yF_g F_{Rg} {}^yF_s^2 F_{Rs}^2 F_{Tg}^2 + F_{Ts}^3 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg} {}^yF_s F_{Rs} + {}^yF_s^3 F_{Rs}^3 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg}^2 + \\
 & 3F_{Ts} {}^yF_g F_{Rg}^2 {}^yF_s^4 F_{Rs}^3 + 3F_{Ts} {}^yF_g F_{Rg} {}^yF_s^3 F_{Rs}^3 F_{Tg} + F_{Ts} + F_{Ts}^3 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg}^2 + {}^yF_s F_{Rs} + \\
 & {}^yF_s^5 F_{Rs}^4 {}^yF_g F_{Rg}^2 + 3F_{Ts}^2 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg}^2 {}^yF_s F_{Rs} + 3F_{Ts}^2 {}^yF_g F_{Rg} F_{Tg} {}^yF_s^2 F_{Rs}^2 + \\
 & 3F_{Ts}^2 {}^yF_g F_{Rg}^2 F_{Tg} {}^yF_s^2 F_{Rs} + 3F_{Ts} {}^yF_g F_{Rg}^2 {}^yF_s^3 F_{Rs}^2 F_{Tg}) / (-1 + F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^4 + \\
 & {}^yF_s^8 F_{Rs}^5 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 + 4F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 {}^yF_s^3 F_{Rs}^3 F_{Tg}^4 + 12F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 {}^yF_s^4 F_{Rs}^3 F_{Tg}^3 + \\
 & 12F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 {}^yF_s^5 F_{Rs}^3 F_{Tg}^2 + 4F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 {}^yF_s^4 F_{Rs}^4 F_{Tg}^3 + 12F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 {}^yF_s^5 F_{Rs}^4 F_{Tg}^2 + \\
 & 12F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 {}^yF_s^6 F_{Rs}^4 F_{Tg} + 4F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 {}^yF_s^6 F_{Rs}^3 F_{Tg} + 3 {}^yF_s^7 F_{Rs}^5 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg} + \\
 & {}^yF_s^7 F_{Rs}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 F_{Tg} + 3F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^3 {}^yF_s + 3F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg}^2 {}^yF_s^2 + \\
 & F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 F_{Tg} {}^yF_s^3 + F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 {}^yF_s^4 F_{Rs} + 4F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 {}^yF_s^5 F_{Rs}^2 + \\
 & 6F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 {}^yF_s^6 F_{Rs}^3 + 4F_{Ts} {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 {}^yF_s^7 F_{Rs}^4 + {}^yF_s^4 F_{Rs}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^4 + \\
 & 3 {}^yF_s^5 F_{Rs}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^3 + 3 {}^yF_s^6 F_{Rs}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg}^2 + {}^yF_s^5 F_{Rs}^5 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^3 + \\
 & 3 {}^yF_s^6 F_{Rs}^5 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^2 + 4F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^4 {}^yF_s F_{Rs} + 12F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^3 {}^yF_s^2 F_{Rs} + \\
 & 12F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg}^2 {}^yF_s^3 6F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^4 {}^yF_s^2 F_{Rs}^2 + 18F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^3 {}^yF_s^3 F_{Rs}^2 + \\
 & 18F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg}^2 {}^yF_s^4 F_{Rs}^2 + F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^3 {}^yF_s F_{Rs} + 3F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^2 {}^yF_s^2 F_{Rs} + \\
 & F_{Rs} + 3F_{Ts}^4 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg} {}^yF_s^3 F_{Rs} + 4F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^3 {}^yF_s^2 F_{Rs}^2 + \\
 & 4F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 F_{Tg} {}^yF_s^4 F_{Rs} + 6F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^5 F_{Tg} {}^yF_s^5 F_{Rs}^2 + 12F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^2 {}^yF_s^3 F_{Rs}^2 + \\
 & 12F_{Ts}^3 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg} {}^yF_s^4 F_{Rs}^2 + 6F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^2 F_{Tg}^3 {}^yF_s^3 F_{Rs}^3 + \\
 & 18F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^3 F_{Tg}^2 {}^yF_s^4 F_{Rs}^3 + 18F_{Ts}^2 {}^yF_g^2 F_{Rg}^4 F_{Tg} {}^yF_s^5 F_{Rs}^3)
 \end{aligned}$$

4.12

En la componente x del balance (ver sistema de ecuaciones para la coordenada x del modelo T-R en el reactor anular multi-lámpara del Apéndice 2), los flujos que inciden sobre la superficie del catalizador en la zona analizada (q_1^\uparrow , q_2^\downarrow), pueden ser determinados según las ecuaciones siguientes:

$${}_{Anal}xq_1^\uparrow = {}^xF_g F_{Rg} {}_{Anal}yq_1^- \quad 4.13$$

$${}_{Anal}xq_2^\downarrow = {}^xF_s F_{Rg} {}_{Anal}yq_2^+ \quad 4.14$$

Las Ecuaciones 4.13 y 4.14 son válidas para ambas zonas (A y B) de la Figura 4.1B.

En las Ecuaciones 4.9-4.14, los vectores unitarios que describen la dirección espacial de la fracción reflejada y su contribución sobre la componente x e y para el vidrio (g) y la muestra (s), se definen según las ecuaciones:

$$y_{F_S} = \left| \frac{X_S Y_S}{F_{R_S}^2} + \frac{X_S}{F_{R_S}} \sqrt{\left(1 - \left(\frac{X_S}{F_{R_S}}\right)^2\right)} \right| \quad 4.15$$

$$y_{F_g} = \left| \frac{X_g Y_g}{F_{R_g}^2} + \frac{X_g}{F_{R_g}} \sqrt{\left(1 - \left(\frac{X_g}{F_{R_g}}\right)^2\right)} \right| \quad 4.16$$

$$x_{F_S} = \left| \frac{X_S^2}{F_{R_S}^2} - \frac{Y_S}{F_{R_S}} \times \sqrt{\left(1 - \left(\frac{X_S}{F_{R_S}}\right)^2\right)} \right| \quad 4.17$$

$$x_{F_g} = \left| \frac{X_g^2}{F_{R_g}^2} - \frac{Y_g}{F_{R_g}} \times \sqrt{\left(1 - \left(\frac{X_g}{F_{R_g}}\right)^2\right)} \right| \quad 4.18$$

Las ecuaciones antes presentadas tienen en cuenta que geoméricamente la posición y las ecuaciones para la determinación de los vectores $^{x,y}F_i$ del vidrio interior en el cual está depositado el catalizador, coincide con la posición del ánulo catalizador, considerando que el material depositado forma una capa sobre el vidrio infinitamente delgada ($^{x,y}F_{g\text{-interior}} = ^{x,y}F_S$).

Finalmente, el flujo de radiación sobre la superficie para la pareja de lámparas L_A está definido por las ecuaciones:

$$L_A^y q_1^+ = Anal^y q_1^+ + Num^y q_1^+ \quad 4.19$$

$$L_A^y q_2^- = Anal^y q_2^- + Num^y q_2^- \quad 4.20$$

$$L_A^x q_1^\uparrow = Anal^x q_1^\uparrow + Num^x q_1^\uparrow \quad 4.21$$

$$L_A^x q_2^\downarrow = Anal^x q_2^\downarrow + Num^x q_2^\downarrow \quad 4.22$$

Donde la parte numérica incluye la contribución de los principales eventos de reflectancia del sistema no considerados en la Figura 4.1 y representados esquemáticamente en la Figura 4.2. Estos eventos consideran la contribución de la fracción reflectada originada en un punto diferente a la posición donde el componente del flujo es determinado.

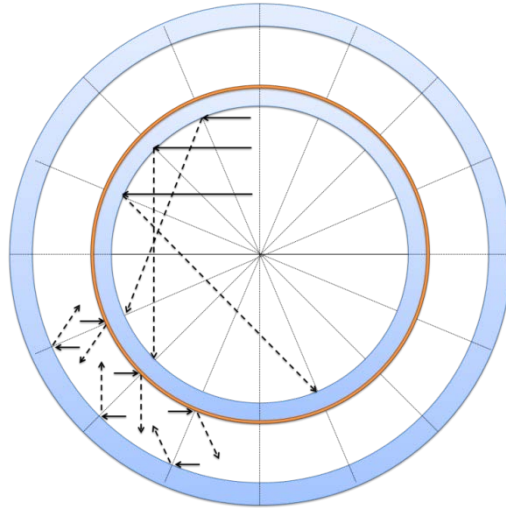


Figura 4.2 Representación esquemática de la contribución de la reflectancia en diferentes puntos para las dos zonas simuladas. Líneas continuas: radiación incidente, líneas discontinuas radiación reflejada. Código de colores: vidrio (azul) y catalizador (naranja). Los valores de las componentes determinadas numéricamente, de acuerdo a las aproximaciones consideradas en el modelo para cada coordenada, están definidos por las ecuaciones siguientes:

$${}_{Num}^y q_1^+ = {}^y J_g F_{R_g} q_1^- \quad 4.23$$

$${}_{Num}^y q_2^- = {}^y J_s F_{R_g} q_2^+ \quad 4.24$$

$${}_{Num}^x q_1^\uparrow = {}^x J_g F_{R_g} q_1^- \quad 4.25$$

$${}_{Num}^x q_2^\downarrow = {}^x J_s F_{R_g} q_2^+ \quad 4.26$$

De igual forma que lo comentado anteriormente para la determinación de los vectores ${}^{x,y} F_i$, se ha considerado ${}^{x,y} J_s = {}^{x,y} J_{g\text{-interior}}$. Para la obtención de la componente numérica, se consideró $q_i^{-,+} = {}_{Anal} q_i^{-,+}$. Los vectores ${}^y J_s$, ${}^y J_g$, ${}^x J_s$ y ${}^x J_g$, vectores unitarios de dirección espacial, se obtuvieron numéricamente (geoméricamente) en una fase previa. Estos tienen la misma expresión matemática que los definidos en las Ecuaciones 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18, si bien los puntos (X_s, Y_s) y (X_g, Y_g) son distintos de aquel en el que se realiza el balance de radiación.

Finalmente, el flujo total de radiación para las cuatro lámparas puede ser determinado considerando la simetría del reactor y los dos pares de lámparas L_A y L_B , de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$${}_{L_B}^x q_1^\uparrow = {}_{L_A}^y q_1^+ \quad 4.27$$

$$L_B^x q_2^\downarrow = L_A^y q_2^- \quad 4.28$$

$$L_B^y q_1^+ = L_A^x q_1^\downarrow \quad 4.29$$

$$L_B^x q_2^- = L_A^x q_2^\uparrow \quad 4.30$$

Las componentes totales, ${}^x q$ y ${}^y q$, pueden determinarse por las Ecuaciones 4.31 y 4.32.

$${}^x q = L_A^x q_1^\uparrow + L_B^x q_1^\downarrow + L_A^x q_2^\downarrow + L_B^x q_2^\uparrow \quad 4.31$$

$${}^y q = L_A^y q_1^+ + L_B^y q_1^+ + L_A^y q_2^- + L_B^y q_2^- \quad 4.32$$

Finalmente, el flujo de radiación sobre la superficie, puede determinarse como el módulo de la suma vectorial de sus componentes x e y, definido por la Ecuación 4.33.

$$q_s^{T-R} = \sqrt{{}^x q^2 + {}^y q^2} \quad 4.33$$

Con el objetivo de estudiar la influencia del modelo de emisión sobre el cálculo de la eficiencia cuántica, se determinó el flujo de radiación que llega a la superficie del catalizador para otras dos configuraciones comúnmente utilizadas en reacciones fotocatalíticas: reactor plano⁸⁻¹¹ y reactor anular.¹²⁻¹⁶

Teniendo en cuenta las ecuaciones desarrolladas en la Sección 2.4.3 del Capítulo 2 para el reactor principal (anular multi-lámpara) y siguiendo una metodología similar para las otras dos configuraciones presentadas en el Apéndice 2, el valor de q_n se puede determinar por las Ecuaciones 4.34 (reactor plano)⁸⁻¹¹ y 4.35 (reactor anular).^{12,15,16}

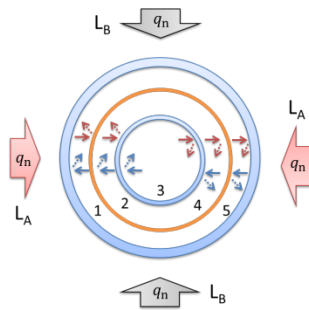
$$q_n(x, y, z) = \sum_{L=1}^{L=4} \sum_{\lambda} \int_{\varphi_{min,L(x,y)}}^{\varphi_{max,L(x,y)}} \int_{\theta_{min}(x,y,\varphi)}^{\theta_{max}(x,y,\varphi)} I_{\lambda} \sin^2 \theta \cos \varphi d\varphi d\theta \quad 4.34$$

$$q_n(r, z) = \sum_{\lambda} \int_{\varphi_{min}(r)}^{\varphi_{max}(r)} \int_{\theta_{min}(r,z,\varphi)}^{\theta_{max}(r,z,\varphi)} I_{\lambda} \sin \varphi \sin^2 \theta d\varphi d\theta \quad 4.35$$

Los límites de integración para cada uno de los sistemas pueden consultarse en el Apéndice 2. En este apéndice también pueden consultarse los sistemas de ecuaciones del balance de radiación utilizados para la obtención de los flujos de radiación que inciden sobre la película de catalizador, para cada uno de los reactores y modelos de radiación desarrollados (T y T-R).

La Figura 4.3 resume las ecuaciones que permiten determinar el flujo de radiación que incide sobre la película de catalizador así como una representación esquemática de los tres reactores modelados.

Esquema de reactor



Modelo: Transmitancia

$$q_s^T = q_n (F_{Tg} + F_{Tg}^3 F_{Ts})$$

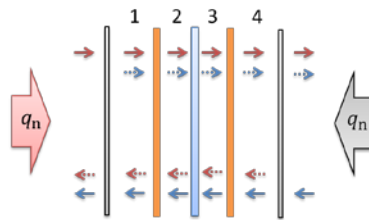
Modelo: Transmitancia-reflectancia

$$q_s^{T-R} = \sqrt{xq^2 + yq^2}$$

$$xq = L_A^x q_1^{\uparrow} + L_B^x q_1^{\uparrow} + L_A^x q_2^{\downarrow} + L_B^x q_2^{\downarrow}$$

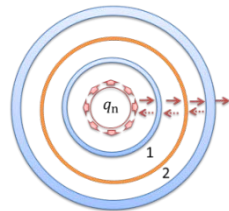
$$yq = L_A^y q_1^{\downarrow} + L_B^y q_1^{\downarrow} + L_A^y q_2^{\uparrow} + L_B^y q_2^{\uparrow}$$

$$L_A^x q_1^{\uparrow}, L_B^x q_1^{\uparrow}, L_A^x q_2^{\downarrow}, L_B^x q_2^{\downarrow}, L_A^y q_1^{\downarrow}, L_B^y q_1^{\downarrow}, L_A^y q_2^{\uparrow}, L_B^y q_2^{\uparrow} = f(q_n, F_{Tg}, F_{Ts}, F_{Rg}, F_{Rs})$$



$$q_s^T = q_n (F_{Tg} + F_{Tg}^2 F_{Ts})$$

$$q_s^{T-R} = q_n F_{Ta} \left(1 + \frac{F_{Rg} F_{Ts} - F_{Rg}^2 F_{Rs} F_{Ts} + F_{Tg} F_{Ts} + F_{Tg}^2 F_{Rs} F_{Ts}}{1 - 2F_{Rg} F_{Rs} + F_{Rg}^2 F_{Rs}^2 - F_{Tg}^2 F_{Rs}^2} \right)$$



$$q_s^T = q_n F_{Tg}$$

$$q_s^{T-R} = q_n (F_{Tg} + F_{Tg} F_{Ts} F_{Rg})$$

Figura 4.3 Representación esquemática de las geometrías de los reactores y ecuaciones para la determinación del flujo neto de radiación sobre la película de catalizador. De arriba hacia abajo: reactor anular multi-lámpara, reactor plano y reactor anular. En las figuras: vidrio (subíndice g) presentado en azul y muestra de catalizador (subíndice s) presentado en naranja. Las flechas indican la fracción de luz transmitida (línea continua) y reflejada (línea discontinua) en cada interfase.

4.1.3. Selectividad

El factor selectividad necesario para la determinación de la eficiencia cuántica, está definido por la Ecuación 4.36.

$$S = \sum_i \frac{1}{n_i} s_{e_i} \quad 4.36$$

Donde S es una constante adimensional asociada a la selectividad de la reacción, s_e es la selectividad hacia el producto i y n es número de cargas requerido para obtener el producto i . Este factor representa el número de portadores de cargas requerido para generar una molécula de los productos correspondientes.

El mecanismo de reacción del tolueno es relativamente complejo y ha sido estudiado en varias contribuciones.¹⁷⁻²⁰ Aunque los detalles del mecanismo no están completamente definidos, se acepta de manera general que la degradación se produce por el ataque directo de radicales hidroxilo generados en los sitios activos de los fotocatalizadores al reaccionar huecos y moléculas de agua adsorbidas en superficie.¹⁷⁻¹⁹ Teniendo en cuenta esto, es posible determinar el número de radicales hidroxilo consumidos para la formación de los dos únicos productos detectados en la fotodegradación de tolueno en fase gas, benzaldehído y dióxido de carbono.

La Tabla 4.1 muestra las ecuaciones químicas generales para la generación de los dos productos de la reacción, el sistema de ecuaciones obtenido y el posible valor del número de cargas consumido para cada producto. El balance de oxígeno, hidrógeno y cargas provee un sistema de ecuaciones lineal que brinda las soluciones con sentido físico (valores positivos para todos los coeficientes) que se presentan en la Tabla 4.1. Para el estudio de la eficiencia cuántica se utilizó la solución correspondiente al límite superior (4 y 36), aunque la utilización de otras combinaciones no afecta la tendencia de los valores obtenidos ni el análisis posterior.

Tabla 4.1 Etapas y sistema de ecuaciones de la fotogeneración de benzaldehído y dióxido de carbono a partir de tolueno.

Reacción	Sistema de ecuaciones	Solución
$C_7H_8 + [n H_2O + k n h^+] + [i O_2 + e^-] \rightarrow C_7H_6O + j H^+$	$n + 2i = 1 + m$ $8 + 2n = 6 + 2m + j$ $n k - i = j$	$n \leq 4$
$C_7H_8 + [n H_2O + k n h^+] \rightarrow 7CO_2 + m H_2O + j H^+$	$n + 2i = 14 + m$ $8 + 2n = 2m + j$ $n k - i = j$	$9 \leq n \leq 36$

4.2. EFICIENCIA CUÁNTICA. CASO DE ESTUDIO: SISTEMA BINARIO ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO.

Para mostrar la importancia de cada uno de los factores descritos anteriormente sobre el valor de la eficiencia cuántica, en esta sección se presenta un estudio utilizando la serie $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y dos fuentes de iluminación, UV y tipo solar en el reactor anular multi-lámpara. Se decidió utilizar esta serie como ejemplo ilustrativo debido a los cambios tanto en las propiedades ópticas como en la morfología de las muestras que se presentan al variar el contenido de CeO_x a lo largo de la serie.

4.2.1. Área real iluminada

Para estudiar la influencia de las variables morfológicas, en primer lugar se realizó un estudio por microscopia a partir del cual se estimaron las dimensiones promedio de los agregados que forman la película de catalizador. En la Figura 4.4 se muestran algunos de los agregados obtenidos por HAADF-STEM de las muestras 0,025CeTi, 0,25CeTi y la referencia Ti. La Figura 4.5 presenta la distribución de las dos dimensiones principales (a y b) para las muestras que conforman la serie y la referencia Ti, determinadas de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 2.2.5 del Capítulo 2. En estas figuras se ha incluido también el valor medio para cada una de las dimensiones determinadas.

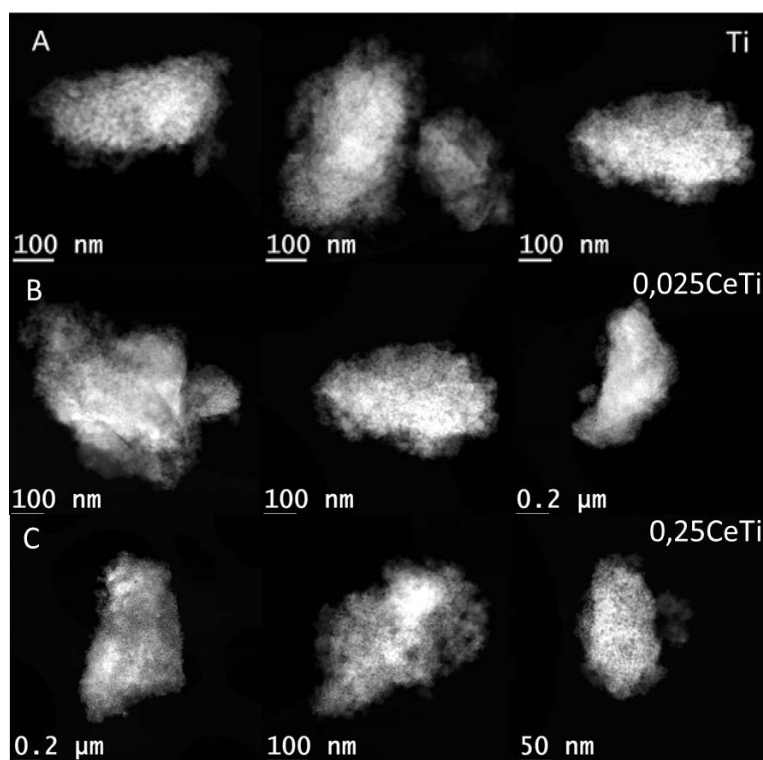
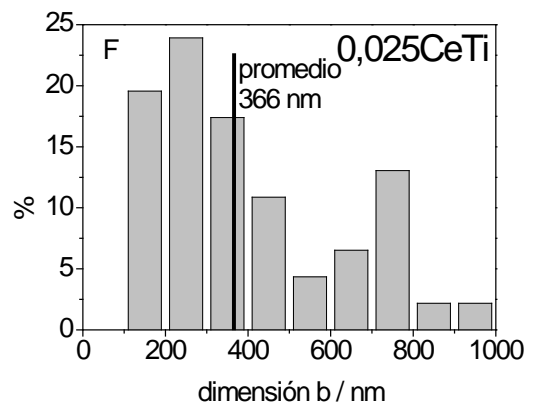
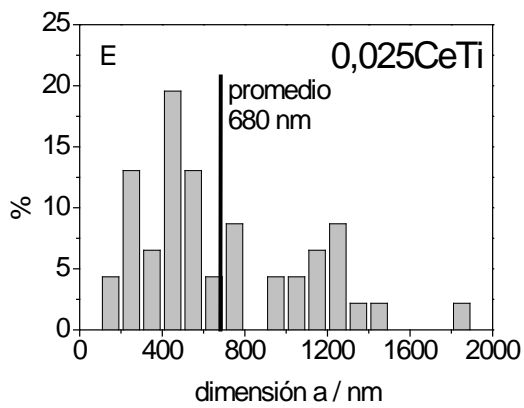
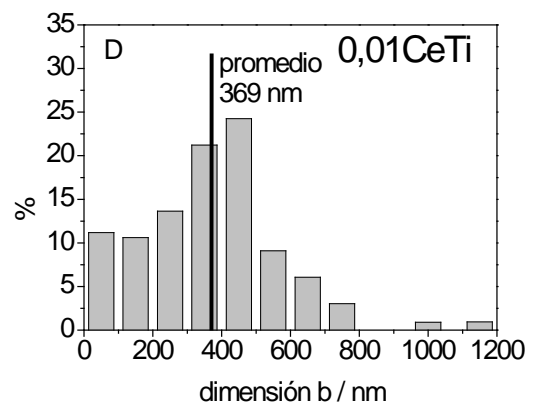
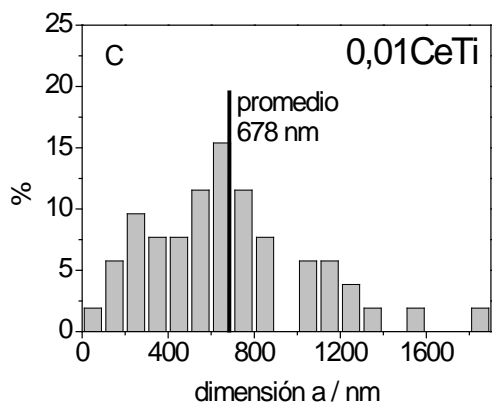
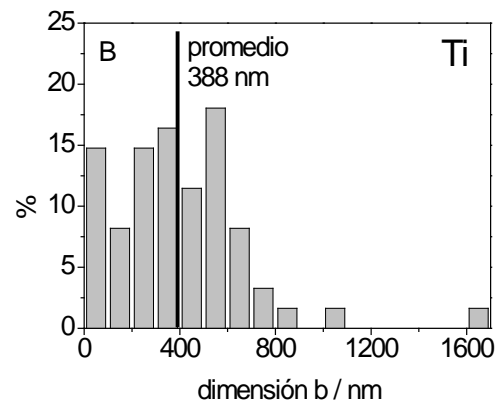
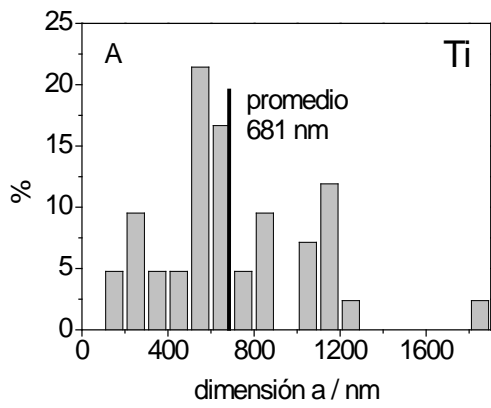


Figura 4.4 Imágenes HAADF-STEM de algunos aglomerados de las muestras 0,025CeTi, 0,25CeTi y la referencia Ti.



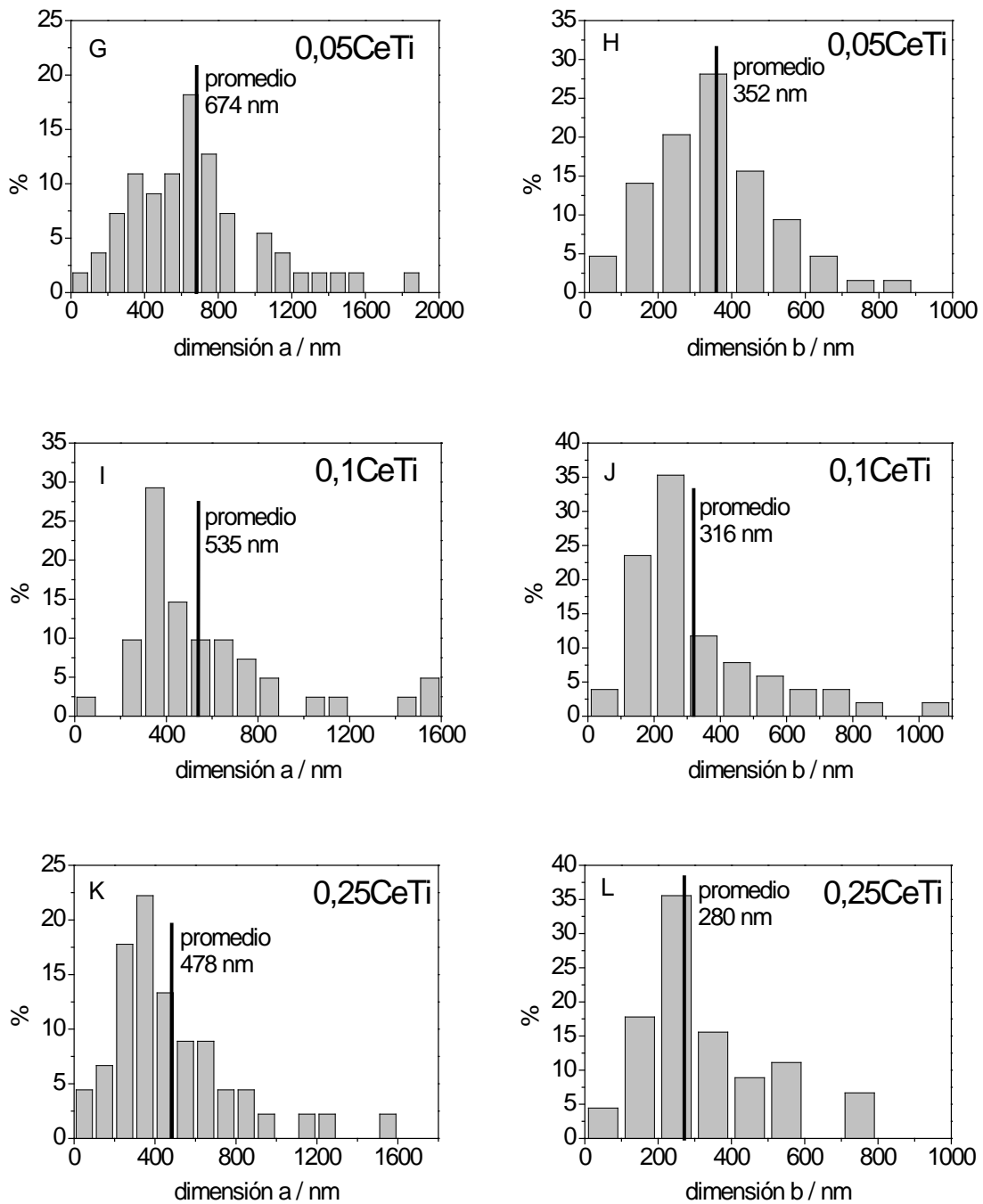


Figura 4.5 Distribución y valor promedio (línea negra) de las dimensiones a y b de los aglomerados analizados. Ti (A) dimensión a, (B) dimensión b; 0,01CeTi (C) dimensión a, (D) dimensión b; 0,025CeTi (E) dimensión a, (F) dimensión b; 0,05CeTi (G) dimensión a, (H) dimensión b; 0,1CeTi (I) dimensión a, (J) dimensión b y 0,25CeTi (K) dimensión a, (L) dimensión b.

Para estimar la tercera dimensión (dimensión c) se llevaron a cabo estudios de tomografía en dos muestras representativas de baja y alta concentración de CeO_x , 0,025CeTi y 0,25CeTi, respectivamente. La Figura 4.6 presenta la imagen de un aglomerado de la

muestra $0,025\text{CeTi}$ y las tres dimensiones analizadas. La Figura 4.7 presenta este resultado para un aglomerado de la muestra $0,25\text{CeTi}$.

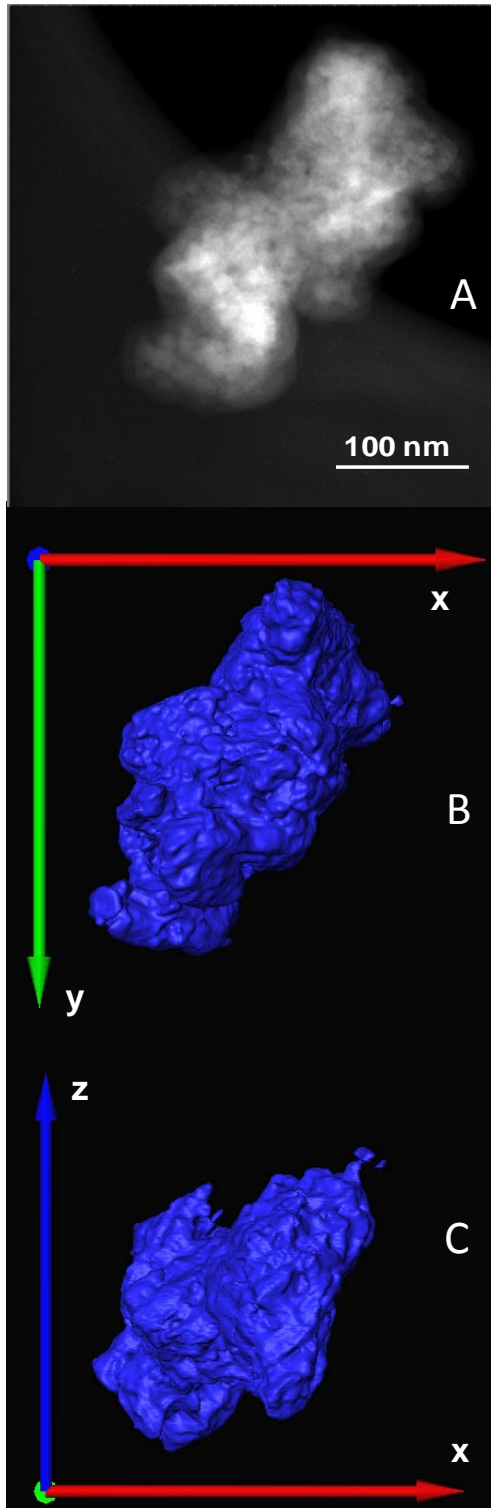


Figura 4.6 Imagen HAADF-STEM (A) y reconstrucción tomográfica (B,C) de un aglomerado de la muestra $0,025\text{CeTi}$.

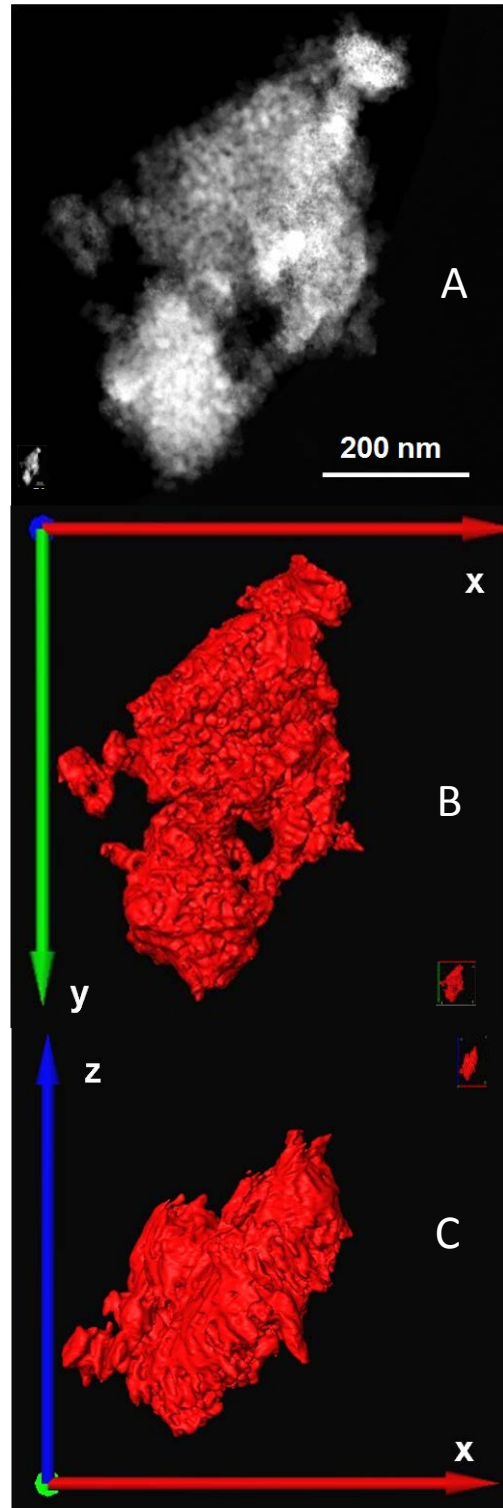


Figura 4.7 Imagen HAADF-STEM (A) y reconstrucción tomográfica (B,C) de un aglomerado de la muestra $0,25\text{CeTi}$.

La dimensión c es aproximadamente igual a la dimensión b para 0,025CeTi y entre 10 y 15 % menor a la dimensión b para la muestra 0,25CeTi. Considerando la similitud del resto de las propiedades morfológicas, se han considerado las muestras 0,01CeTi, 0,025CeTi y 0,05CeTi como de baja concentración y las muestras 0,1CeTi y 0,25CeTi de alta concentración de CeO_x. Bajo esta consideración se estimaron los 3 ejes principales para los tamaños de partícula secundario promedio de cada una de las muestras. Estos valores se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Tamaño secundario promedio de partícula para la serie xCeTi y la referencia Ti.^a

Muestra	Tamaño secundario de partícula promedio (nm)
Ti	680 × 388 × 349
0,01CeTi	678 × 369 × 333
0,025CeTi	680 × 366 × 330
0,05CeTi	674 × 352 × 318
0,1CeTi	535 × 316 × 300
0,25CeTi	470 × 280 × 280

^aDesviación estándar: (basado en el volumen del agregado) 8 % para cada dimensión.

Los coeficientes de absorción para cada catalizador se determinaron siguiendo la metodología experimental descrita en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2. Estos resultados y los perfiles de emisión espectral relativa para las dos fuentes de irradiación utilizada se muestran en la Figura 4.8. Usando la Ecuación 4.3 se pueden determinar los valores de camino libre efectivo para cada muestra y fuente de irradiación utilizada, valores que se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Camino libre efectivo de fotones para las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo radiación UV y tipo solar.^a

Muestra	Camino libre promedio de fotones bajo radiación UV (nm)	Camino libre promedio de fotones bajo radiación tipo solar (nm)
Ti	340	641
0,01CeTi	340	641
0,025CeTi	340	641
0,05CeTi	339	640
0,1CeTi	324	617
0,25CeTi	301	581

^aDesviación estándar: 5,1 %.

Considerando una película de catalizador de 1 micra, valor obtenido por estudios anteriores,^{21,22} esta contendría dos o tres agregados. Teniendo en cuenta el número de agregados y la porosidad interagregado de las muestras, determinada en este caso como la

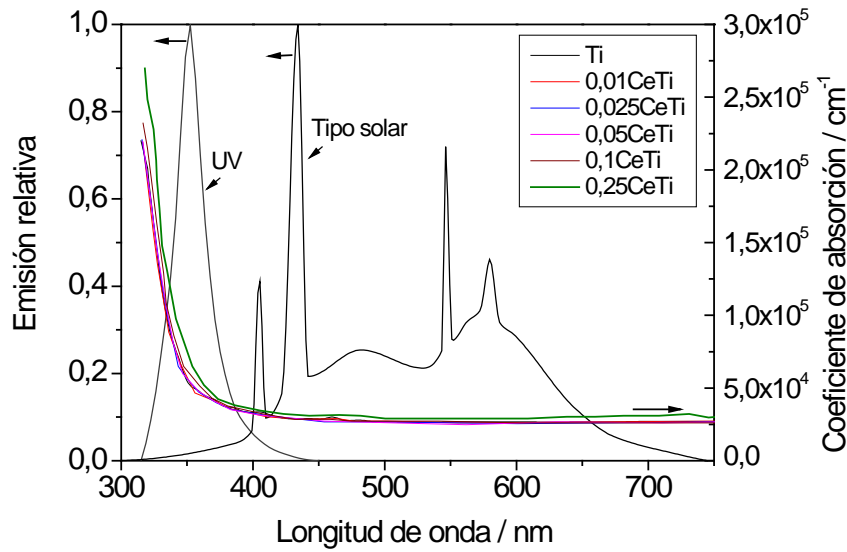


Figura 4.8 Coeficiente de absorción para la muestras de la serie $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti y emisión espectral relativa de las lámpara UV y tipo solar.

diferencia entre las medidas de absorción de N_2 y Hg, se determinaron los correspondientes factores β . La Figura 4.9 muestra un esquema que describe la determinación del volumen iluminado de la muestra $0,025\text{CeTi}$ bajo irradiación UV.

Teniendo en cuenta el correspondiente valor del camino libre efectivo (340 nm) y las dimensiones de los aglomerados que forman la capa de catalizador ($680 \times 388 \times 330$ nm) provocan que en este caso solo estén siendo iluminadas una parte de los aglomerados que se encuentran en la parte exterior de la película de catalizador, lo cual se ha representado en color rojo en la Figura 4.9. El resto de los aglomerados y la fracción no iluminada de las partículas de la superficie (representado en color azul) no están siendo iluminados ni participando en los procesos fotocatalíticos.

Los factores β para cada una de las muestras, considerando películas formadas por 2 (empaquetamiento más ordenado) o 3 aglomerados (número máximo de agregados para otros empaquetamientos) y el correspondiente valor medio se resumen en la Tabla 4.4. El área del reactor, área total y área iluminada (determinada por la Ecuación 4.4) para cada muestra y tipo de lámpara se presentan en la Tabla 4.5. Detalles sobre la determinación de sus correspondientes errores estándares pueden consultarse en el Apéndice 3.

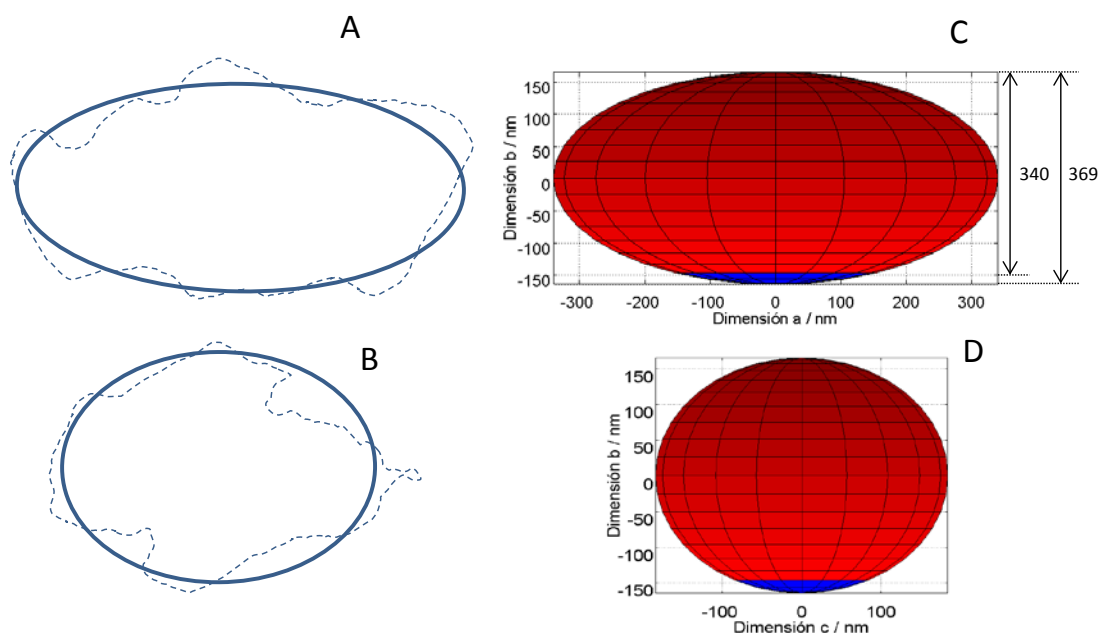


Figura 4.9 Representación esquemática de la determinación del volumen iluminado para un aglomerado de la muestra 0,025CeTi bajo irradiación UV. (A) y (B) Representación en dos dimensiones del aglomerado y el elipsoide simulado. (B) y (C) Simulación de la superficie iluminada (rojo) y oscura (azul).

Tabla 4.4 Factor β para películas de catalizador formada por 2 o 3 agregados y valor promedio.^a

Muestra	β (2 agregados)		β (3 agregados)		β (película promedio)	
	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
Ti	0,50	0,97	0,33	0,69	0,42	0,83
0,01CeTi	0,50	0,97	0,33	0,65	0,42	0,81
0,025CeTi	0,50	0,98	0,33	0,65	0,42	0,81
0,05CeTi	0,50	0,98	0,33	0,66	0,42	0,82
0,1CeTi	0,67	1,00	0,45	0,67	0,56	0,83
0,25CeTi	0,64	1,00	0,43	0,67	0,53	0,84

^aDesviación estándar: 14,5 %.

Tabla 4.5 Área de reactor, área total y área iluminada para las muestras xCeTi y la referencia Ti bajo irradiación UV y tipo solar.^a

Muestra	Área de reactor (m ²)	Área total (m ²)	Área iluminada (m ²)	
			UV	Tipo solar
Ti	7,5×10 ⁻³	3,7	1,5	3,0
0,01CeTi		4,1	1,7	3,0
0,025CeTi		4,1	1,7	3,0
0,05CeTi		4,1	1,7	3,0
0,1CeTi		4,2	2,4	3,1
0,25CeTi		4,5	2,4	3,1

^aDesviación estándar: área del reactor 0,5 %, área total 1 %, área iluminada 14,6 %.

4.2.2. Velocidad local de absorción de fotones

Las propiedades ópticas, transmitancia y reflectancia, de las muestras y el vidrio (componente de los fotorreactores), se muestran en la Figura 4.10. Dichas propiedades se determinaron utilizando la metodología descrita en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2. La figura incluye también la emisión relativa de las dos fuentes de irradiación UV y tipo solar.

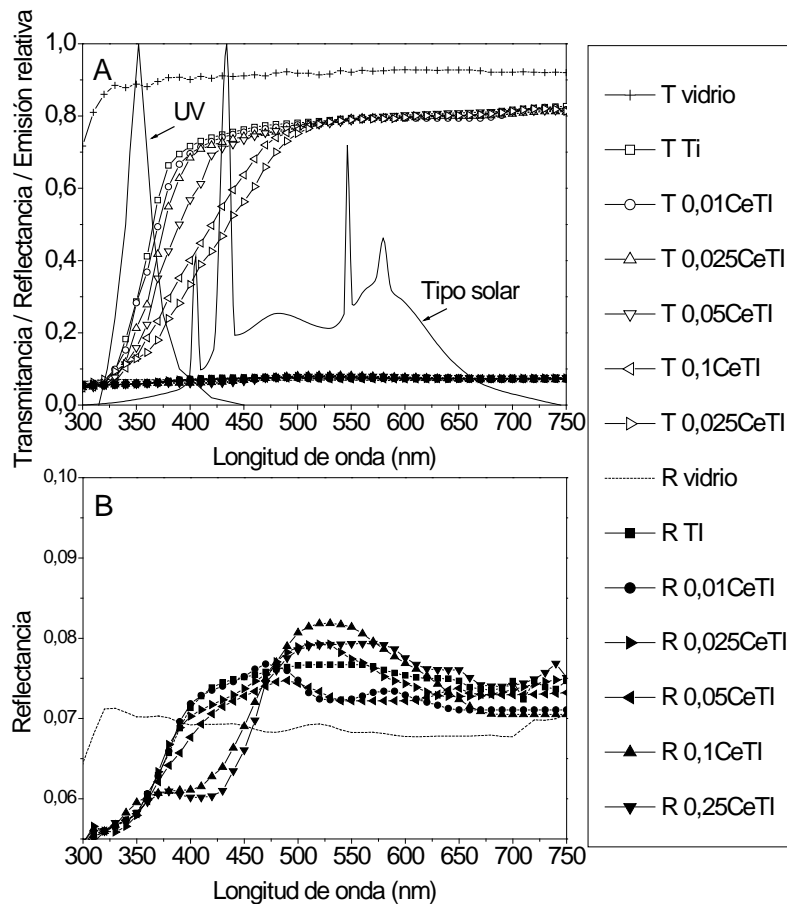


Figura 4.10 Transmitancia y reflectancia de las muestras $x\text{CeTi}$, la referencia Ti y el vidrio del reactor, y emisión espectral relativa de las lámparas UV y tipo solar. (B) Detalle de la zona de reflectancia.

Para estudiar la influencia de la configuración del reactor sobre los modelos de radiación desarrollados, se determinó el flujo de radiación sobre la película de TiO_2 y la velocidad local de absorción de fotones bajo iluminación UV para las tres configuraciones descritas anteriormente. Estos valores promedios se presentan en la Tabla 4.6. La velocidad local de absorción de fotones utilizando luz UV para cada reactor se presenta en la Figura 4.11.

Tabla 4.6 Flujo de radiación sobre la superficie del catalizador y velocidad de absorción de fotones promedio.^a

Reactor	$\langle q_s \rangle$ (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)		$\langle e^{a,s} \rangle$ (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	
	T	T-R	T	T-R
Anular multi-lámpara	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-8}$	$9,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-8}$
Plano	$2,9 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^{-9}$	$5,6 \times 10^{-9}$
Anular	$8,6 \times 10^{-12}$	$8,8 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-12}$

^aDesviación estándar: 5 %

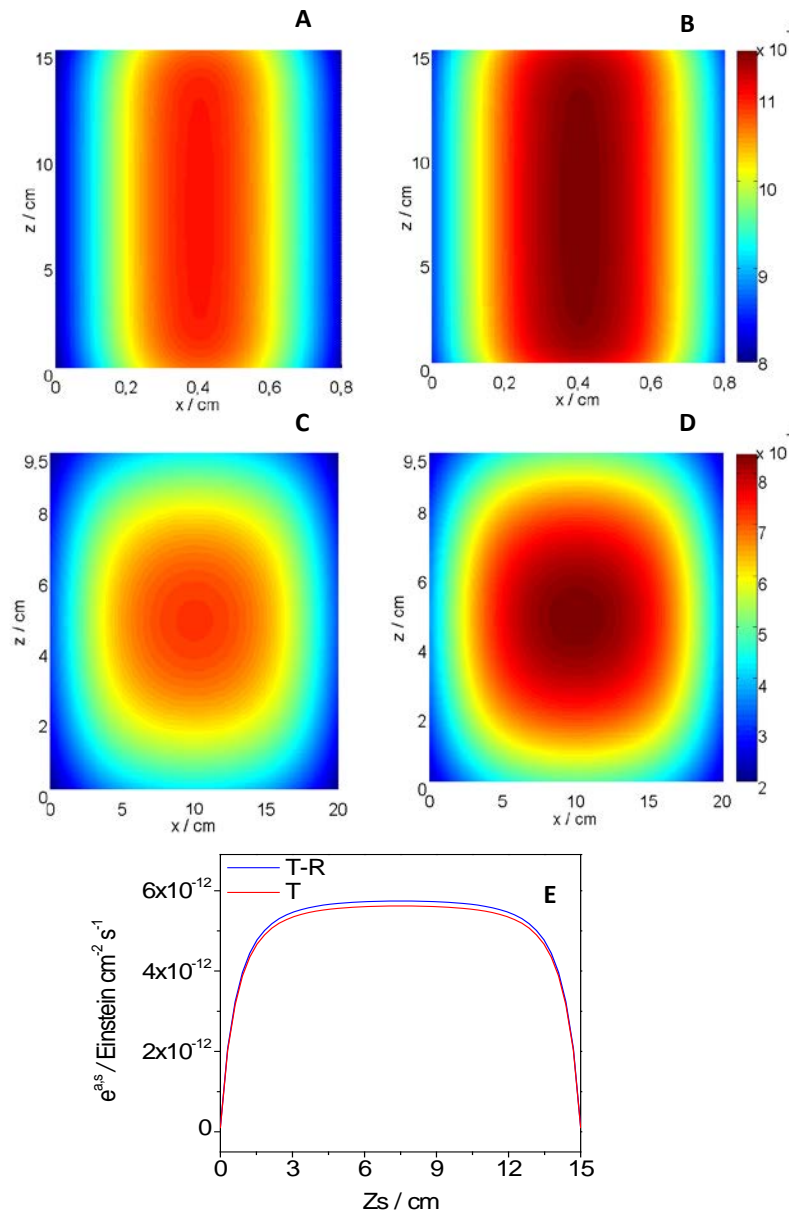


Figura 4.11 Velocidad local de absorción de fotones (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) para la referencia Ti bajo irradiación UV. Reactor anular multi-lámpara (A) Modelo T, (B) Modelo T-R, reactor plano (C) Modelo T, (D) Modelo T-R y reactor anular modelo T, y modelo T-R (E).

Para el resto de la serie, los valores de la velocidad local de absorción de fotones corresponden a los obtenidos utilizando el reactor principal, anular multi-lámpara.

La Figura 4.12 muestra la velocidad local de absorción de fotones determinada por la Ecuación 4.5, para cada una de las muestras y la referencia Ti bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T. La velocidad local de absorción de fotones, cuando las muestras y la referencia Ti fueron irradiadas con luz tipo solar utilizando el modelo de radiación T, se muestra en la Figura 4.13.

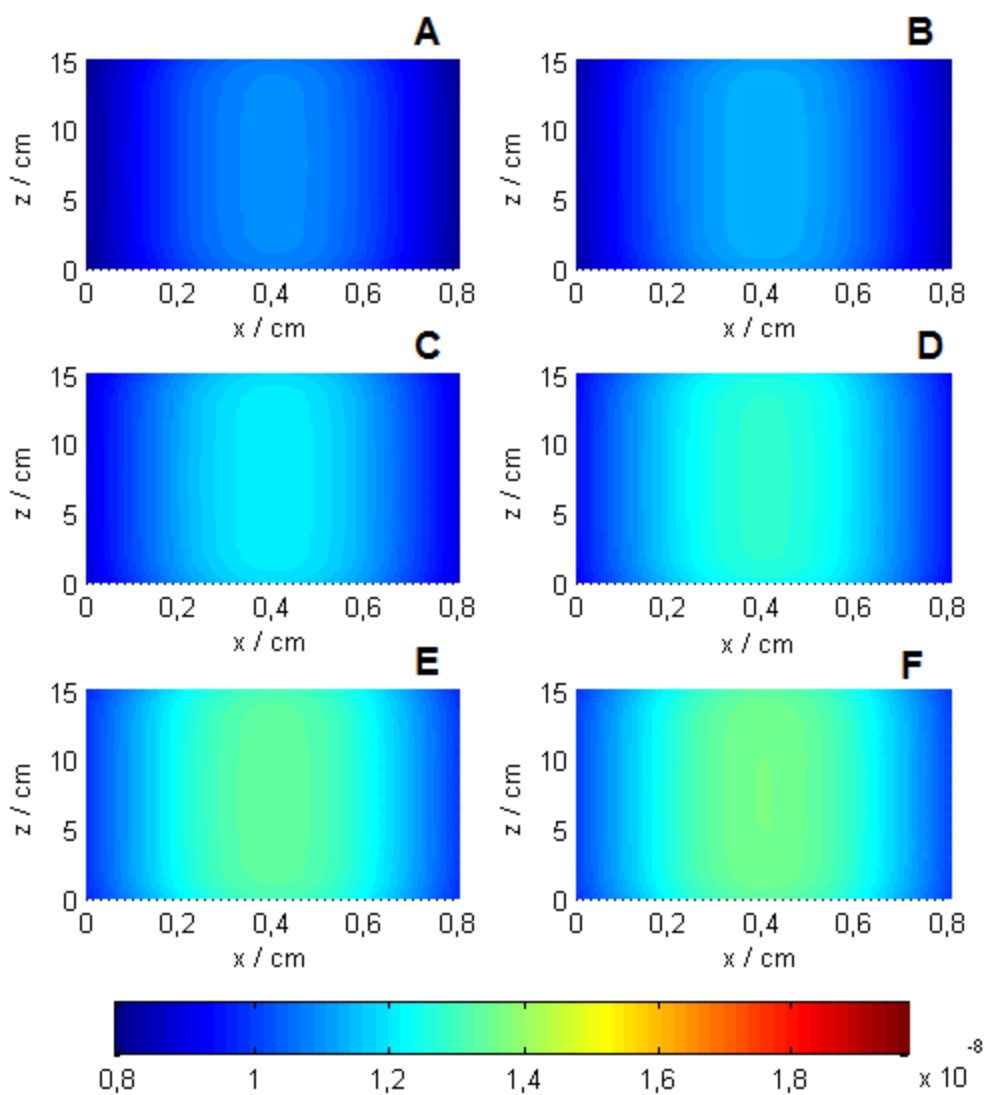


Figura 4.12 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).

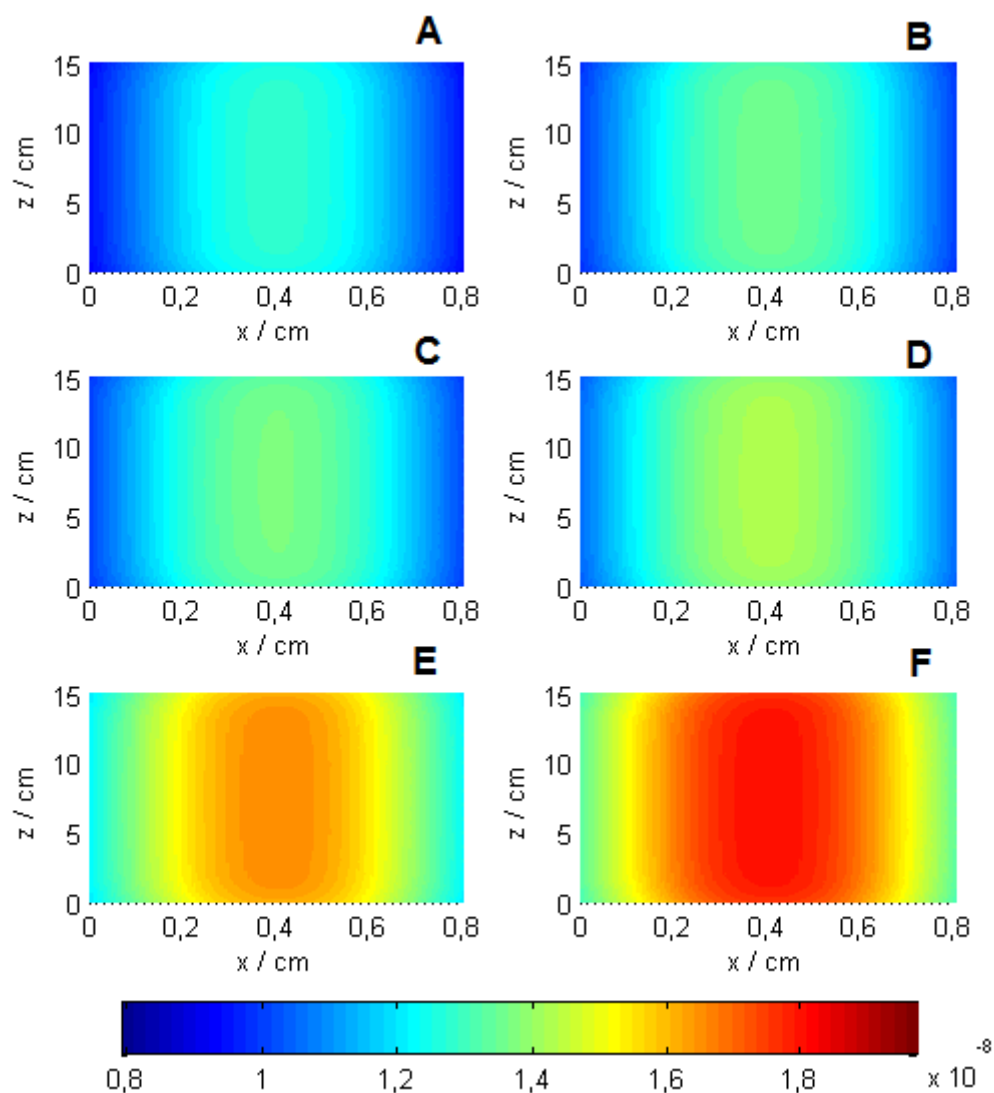


Figura 4.13 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. Ti (A), 0,01CeTi (B), 0,025CeTi (C), 0,05CeTi (D), 0,1CeTi (E) y 0,25CeTi (F).

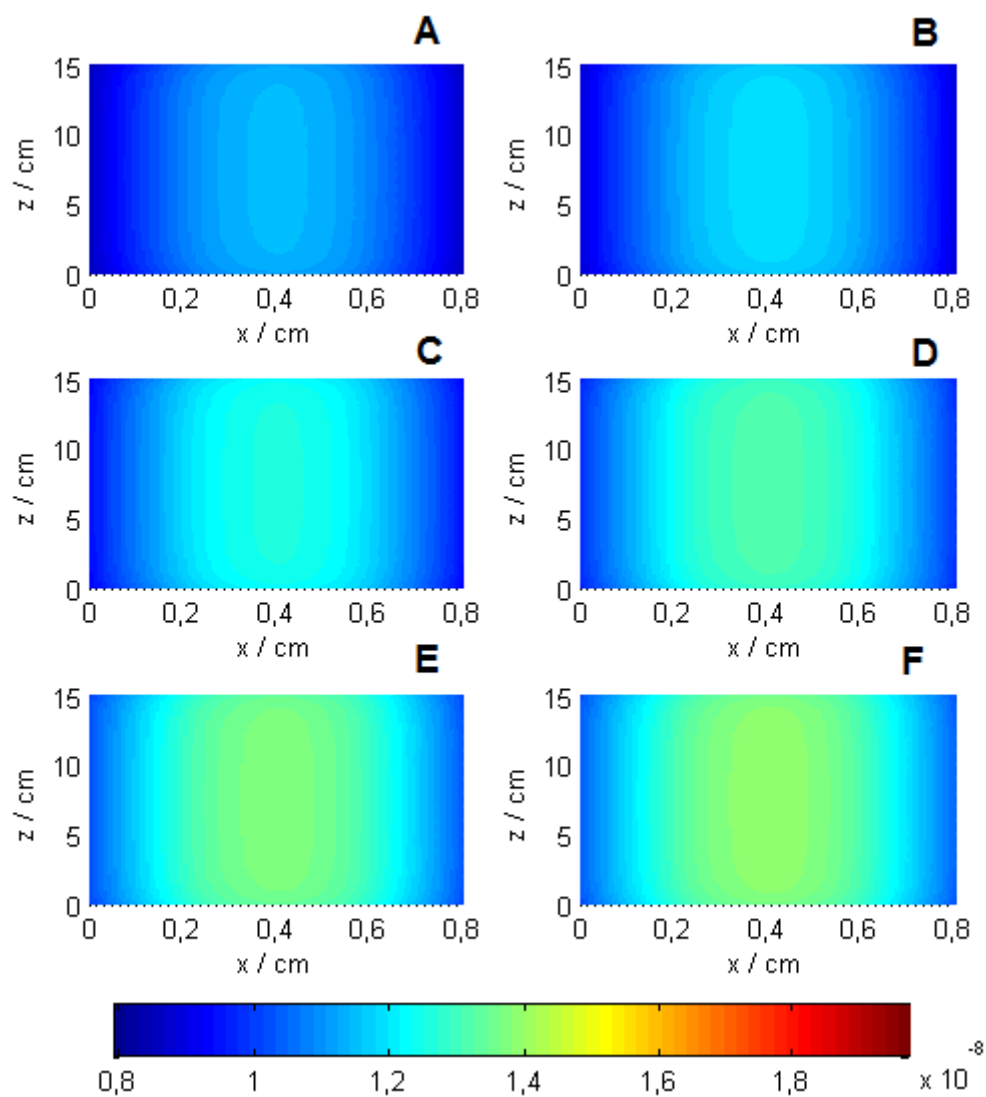


Figura 4.14 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. Ti (A), $0,01\text{CeTi}$ (B), $0,025\text{CeTi}$ (C), $0,05\text{CeTi}$ (D), $0,1\text{CeTi}$ (E) y $0,25\text{CeTi}$ (F).

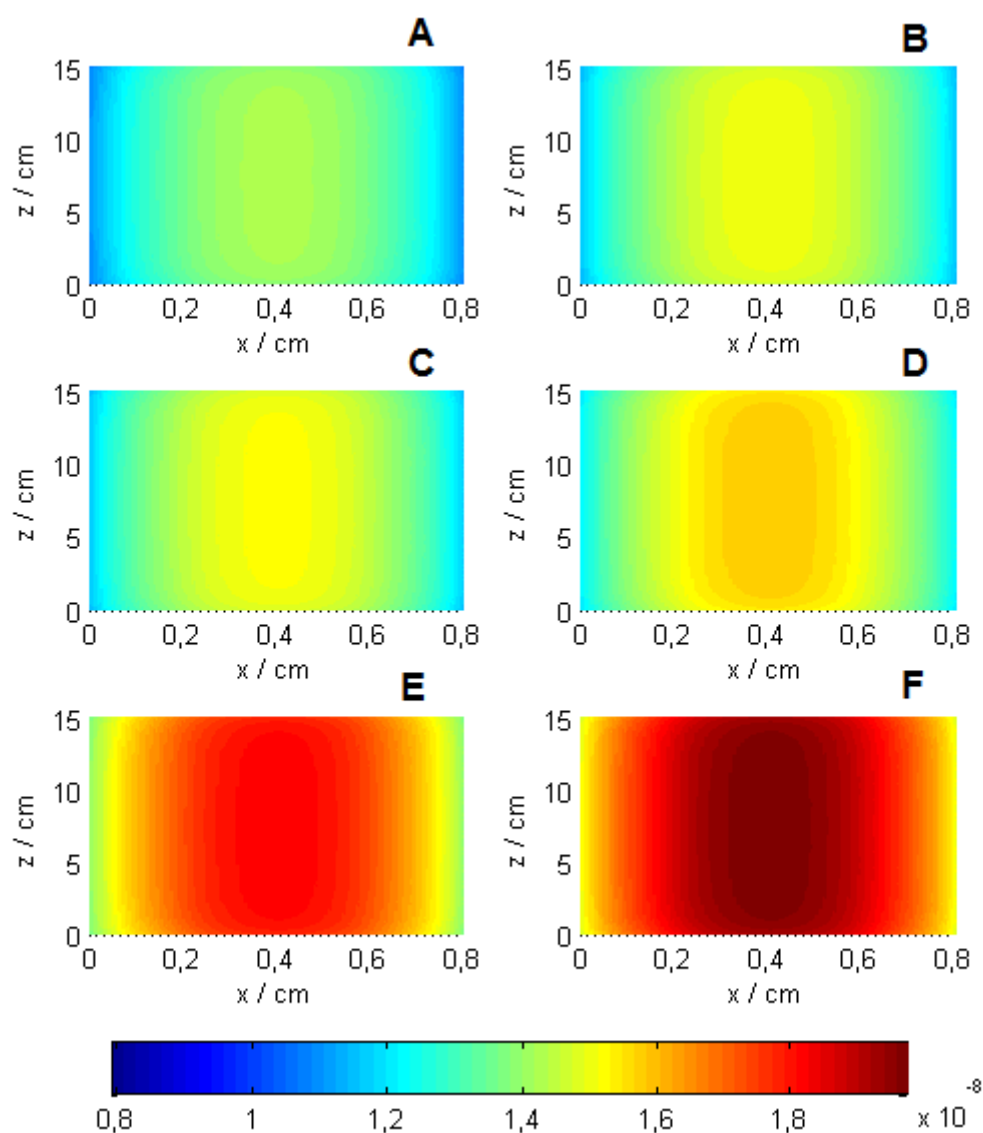


Figura 4.15 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti. Ti (A), $0,01\text{CeTi}$ (B), $0,025\text{CeTi}$ (C), $0,05\text{CeTi}$ (D), $0,1\text{CeTi}$ (E) y $0,25\text{CeTi}$ (F).

La velocidad local de absorción de fotones de las muestras $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti, cuando estas fueron irradiadas con luz UV utilizando el modelo de radiación T-R, se presenta en la Figura 4.14. La Figura 4.15 ilustra la velocidad local de absorción de fotones para cada una de las muestras de la serie $x\text{CeTi}$ y la referencia Ti, irradiadas con luz tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R.

El error estándar promedio de este parámetro es de 4,1 y 5,2 % para el modelo T y T-R, respectivamente. Estos fueron estimados considerando las variaciones en la determinación de las propiedades ópticas, de acuerdo a las consideraciones descritas en el Apéndice 3.

4.2.3. Factor selectividad

Los valores del producto ($n_i s_i$) de la Ecuación 4.36 para los dos productos detectados durante los experimentos de fotoactividad se resumen en la Tabla 4.7. La desviación estándar promedio fue determinada considerando la propagación de errores de acuerdo a la metodología descrita en el Apéndice 3.

Tabla 4.7 Valores del factor ($1/n_i s_{ei}$) y factor S (Ecuación 4.36) de los dos productos de la reacción (benzaldehído (Bz) y CO_2) bajo irradiación UV y tipo solar.^a

Muestra	UV			tipo solar		
	$1/n_{Bz} s_{e_{Bz}}$	$1/n_{CO_2} s_{e_{CO_2}}$	S	$1/n_{Bz} s_{e_{Bz}}$	$1/n_{CO_2} s_{e_{CO_2}}$	S
Ti	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$8,5 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$
0,01CeTi	$6,7 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$
0,025CeTi	$4,7 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
0,05CeTi	$7,2 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-2}$
0,1CeTi	$8,3 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$
0,25CeTi	$9,4 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$

^aDesviación estándar: $n_{Bz} s_{Bz}$ 2 %, $n_{CO_2} s_{CO_2}$ 2,2 %, S 2,3 %.

4.2.4. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica, tal y como se ha comentado en la Sección 4.1, puede ser obtenida de la relación entre las moléculas fotodegradadas (velocidad de reacción) y los fotones absorbidos (velocidad local de absorción de fotones) para dar lugar a esta reacción. Sin embargo, tal y como se ha explicado durante el desarrollo de este capítulo, este parámetro puede obtenerse con varios niveles de aproximación. Considerando esto, la ecuación general para su determinación puede expresarse de la siguiente forma:

$$\eta_q(v_1; v_2; v_3) = \frac{r_{C_6H_5CH_3}^{(A_I; A_T; A_r)}}{e^{a,s(T;T-R)} S(\text{Considerando } S; \text{no considerando } S)} \times 100 \quad 4.37$$

Donde $r_{C_6H_5CH_3}^{(i)}$ es la velocidad de reacción, la cual puede ser obtenida considerando tres niveles de aproximación i . $r_{C_6H_5CH_3}^{A_I}$: velocidad de reacción normalizada por el área real iluminada (A_I), $r_{C_6H_5CH_3}^{A_T}$: velocidad de reacción normalizada por el área superficial total (A_T) determinada por mediciones de área BET y $r_{C_6H_5CH_3}^{A_r}$: velocidad de reacción normalizada por el área de la superficie del reactor (A_r) en la cual es depositado el material catalítico.

De igual forma, la velocidad local de absorción de fotones ($e^{a,s(i)}$), puede ser determinada de acuerdo a las dos aproximaciones (i) desarrolladas: $e^{a,s T}$: velocidad local

de absorción de fotones utilizando el modelo de radiación T y $e^{a,sT-R}$: velocidad local de absorción de fotones utilizando el modelo de radiación T-R.

En el caso del factor selectividad ($S^{(i)}$), tal y como indica la nomenclatura utilizada, las dos aproximaciones i son: $S^{\text{Considerando } S}$: indica que la determinación de la eficiencia cuántica es determinada considerando la selectividad de la reacción y $S^{\text{no considerando } S}$: indica que la eficiencia cuántica es calculada sin considerar la influencia de la selectividad. Con esto, los parámetros que vienen definidos por v_1 , v_2 y v_3 , representan la velocidad de reacción, velocidad local de absorción de fotones y selectividad, en el correspondiente nivel de aproximación.

Existe otro nivel asociado al valor de fotones por unidad de área y tiempo que puede ser utilizado para determinar una eficiencia fotocatalítica. En este caso, en lugar de utilizar los fotones absorbidos por el material, se considera el flujo de radiación que incide sobre la pared del reactor. Esta eficiencia, conocida como eficiencia cuántica aparente o fotónica, puede ser determinada según la Ecuación 4.38.

$$\eta_{App}(v_1; v_3) = \frac{r_{C_6H_5CH_3}^{(A_I; A_T; A_r)}}{q_n S^{(Considerando S; no considerando S)}} \times 100 \quad 4.38$$

Donde, al igual que en la Ecuación 4.37, $r_{C_6H_5CH_3}^{(i)}$ es la velocidad de reacción para los tres niveles de área catalítica y $S^{(i)}$ indica la utilización o no del factor selectividad para la determinación de la eficiencia cuántica. v_1 y v_3 representan el parámetro velocidad de reacción y selectividad, en el correspondiente nivel de aproximación.

Utilizando estas ecuaciones pueden obtenerse los valores de eficiencia cuántica o cuántica aparente, para los diferentes niveles de aproximación que se resumen en las Tablas 4.8 y 4.9. Los valores corresponden a un diseño factorial completo, utilizando tres niveles asociados a la radiación (flujo de radiación sobre la película de catalizador, velocidad local de absorción de fotones utilizando el modelo T y utilizando el modelo T-R), tres niveles de área catalítica (área real iluminada, área total y área del reactor) y dos niveles relacionados con la selectividad de la reacción (considerando y sin considerar la selectividad). Las desviaciones estándar promedio para cada uno de los niveles de aproximación de las eficiencias que se presentan en las Tablas 4.8 y 4.9 pueden consultarse en el Apéndice 3.

Tabla 4.8 Eficiencia cuántica o cuántica aparente de los catalizadores Ti, 0,01CeTi y 0,025CeTi.^a

Modelo de radiación	Área	Selectividad	η_q o η_{App} (%)					
			Ti		0,01CeTi		0,025CeTi	
			UV	Tipo solar	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
T-R	A_T	Considerada	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
T-R	A_T	No considerada	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-4}$
T-R	A_I	Considerada	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$
T-R	A_I	No considerada	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
T-R	A_R	Considerada	$6,8 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-1}$	2,1	$5,1 \times 10^{-1}$	3,2	$6,8 \times 10^{-1}$
T-R	A_R	No considerada	$7,9 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$7,6 \times 10^{-2}$
-	A_T	Considerada	$9,2 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$
-	A_T	No considerada	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-5}$
-	A_I	Considerada	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-4}$
-	A_I	No considerada	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-5}$
-	A_R	Considerada	$4,5 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$	1,4	$1,4 \times 10^{-1}$	2,4	$1,8 \times 10^{-1}$
-	A_R	No considerada	$5,3 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-2}$
T	A_T	Considerada	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
T	A_T	No considerada	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
T	A_I	Considerada	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$
T	A_I	No considerada	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$
T	A_R	Considerada	$7,2 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-1}$	2,2	$5,8 \times 10^{-1}$	3,4	$7,7 \times 10^{-1}$
T	A_R	No considerada	$8,4 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-1}$	$8,7 \times 10^{-2}$

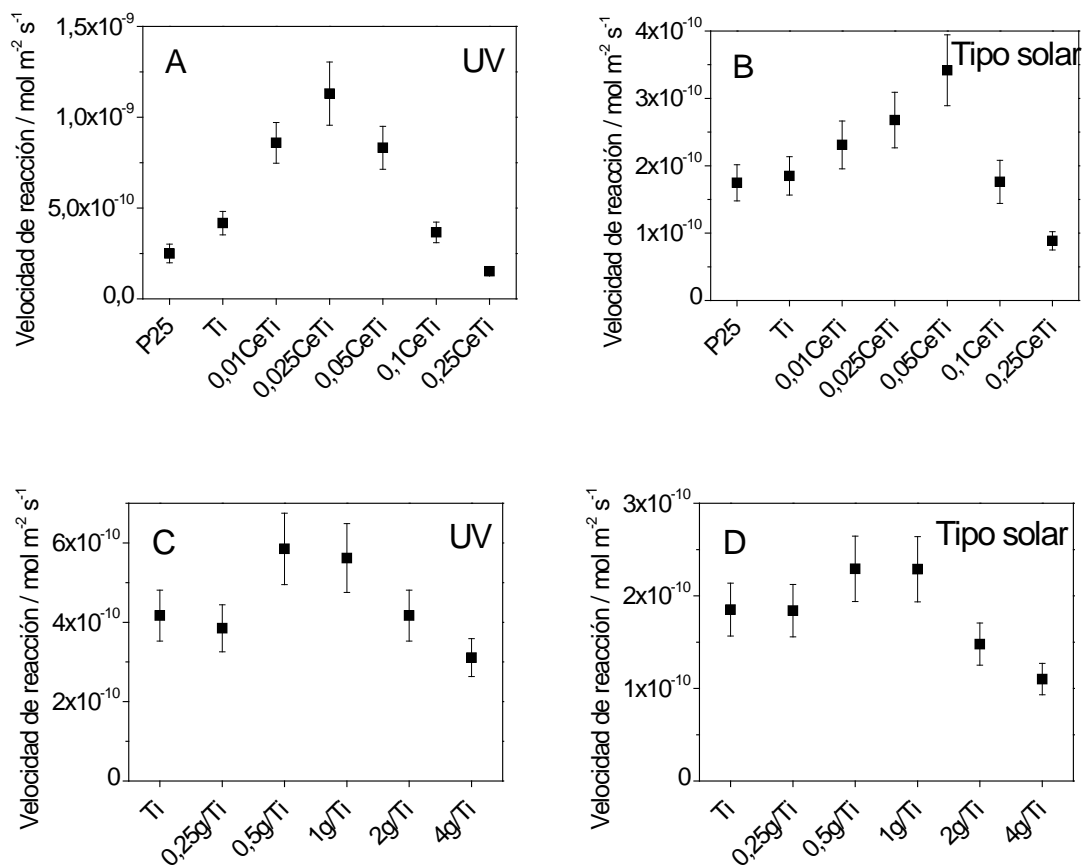
Tabla 4.9 Eficiencia cuántica o cuántica aparente de los catalizadores 0,05CeTi, 0,1CeTi y 0,25CeTi.^a

Modelo de radiación	Área	Selectividad	η_q o η_{App} (%)					
			0,05CeTi		0,1CeTi		0,25CeTi	
			UV	Tipo solar	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
T-R	A_T	Considerada	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$
T-R	A_T	No considerada	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$
T-R	A_I	Considerada	$7,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-4}$
T-R	A_I	No considerada	$6,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-5}$
T-R	A_R	Considerada	1,7	$9,8 \times 10^{-1}$	$9,2 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$
T-R	A_R	No considerada	$1,6 \times 10^{-1}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
-	A_T	Considerada	$2,4 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
-	A_T	No considerada	$2,2 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
-	A_I	Considerada	$5,7 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
-	A_I	No considerada	$5,2 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$
-	A_R	Considerada	1,3	$2,7 \times 10^{-1}$	$7,3 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-2}$
-	A_R	No considerada	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-3}$
T	A_T	Considerada	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$
T	A_T	No considerada	$6,5 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-5}$
T	A_I	Considerada	$7,8 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-4}$
T	A_I	No considerada	$7,1 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-5}$
T	A_R	Considerada	1,8	1,1	$9,5 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$
T	A_R	No considerada	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$

4.3. VELOCIDAD DE REACCIÓN (NORMALIZADAS POR ÁREA ILUMINADA)

Los valores de velocidad de reacción para todos los catalizadores de esta memoria se determinaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en la Sección 2.3 del Capítulo 2. En este caso, se presentan normalizados por el área real iluminada.

La Figura 4.16, muestra los valores de velocidad de reacción (normalizada por el área iluminada) para todos los catalizadores y las correspondientes referencias cuando estas fueron irradiadas con luz UV y tipo solar. Se muestran también las correspondientes barras de errores para cada muestra y tipo de iluminación. Estos valores fueron determinados siguiendo la metodología descrita en el Apéndice 3, que considera la propagación de errores hacia la velocidad de reacción provocada por el error de las variables utilizadas para su determinación (flujo, concentración, área iluminada).



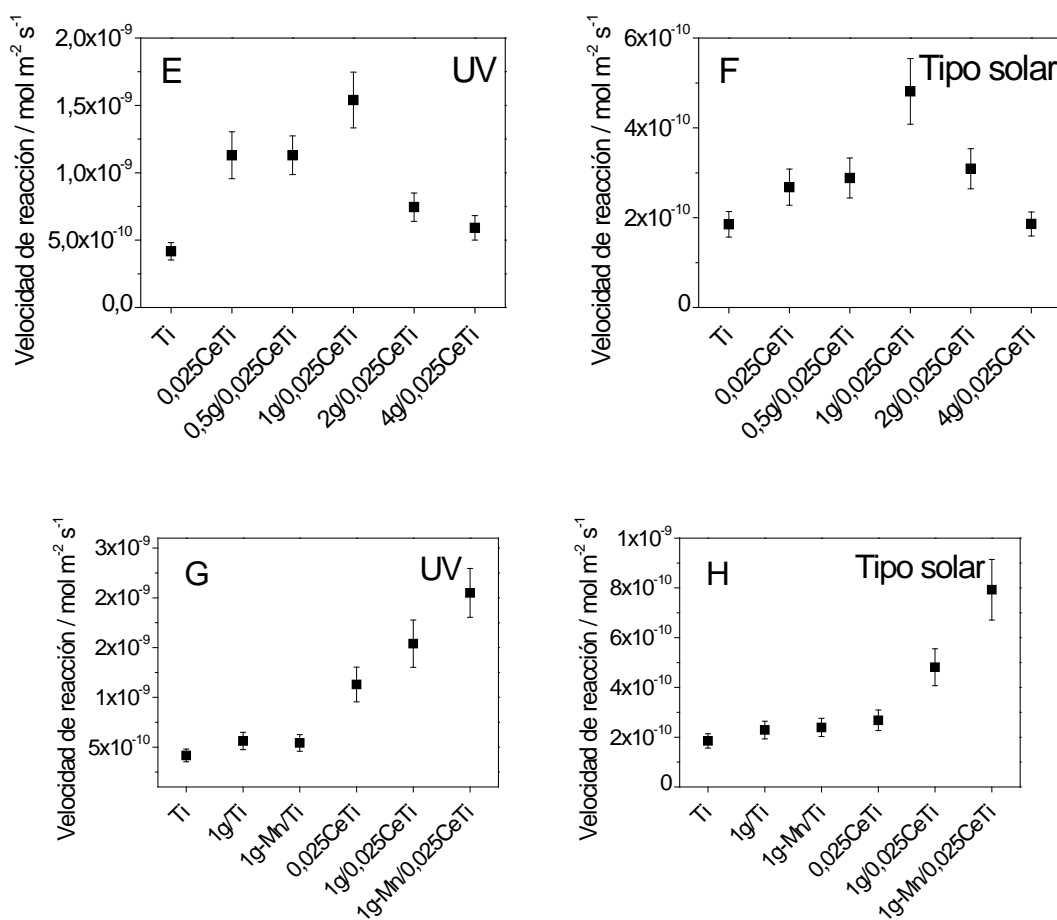


Figura 4.16 Velocidad de reacción (normalizadas por área iluminada) para las series de catalizadores estudiados y sus correspondientes referencias. Serie xCeTi; (A) UV, (B) tipo solar. Serie xg/Ti; (C) UV, (D) tipo solar. Serie xg/0,025CeTi; (E) UV, (F) tipo solar. Serie 1g-Mn/0,025CeTi; (G) UV, (H) tipo solar.

4.4. VELOCIDAD LOCAL DE ABSORCIÓN DE FOTONES

Para las series xg/Ti, xg/0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi y sus correspondientes referencias esta sección presenta la velocidad local de absorción de fotones correspondiente al modelo de radiación más estricto (modelo de radiación T-R).

Las propiedades ópticas de las muestras necesarias para determinar la velocidad local de absorción de fotones, transmitancia y reflectancia, se muestran a continuación. Estos observables se muestran en la Figura 4.17 para los catalizadores que conforman la serie xg/Ti y las referencias Ti y g determinándose según el procedimiento experimental que se describe en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2. Para las muestras de la serie xg/0,025CeTi y las referencias Ti y 0,025CeTi se presentan en la Figura 4.18. La Figura 4.19 ilustra las propiedades ópticas de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las correspondientes referencias.

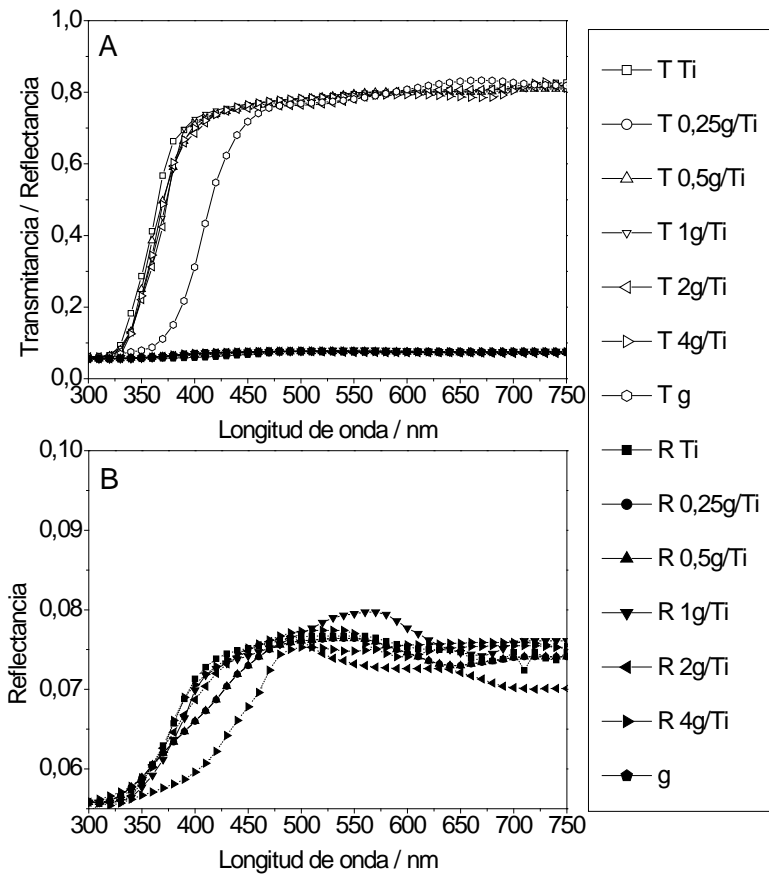


Figura 4.17 Transmitancia y reflectancia de las muestras xg/Ti y las referencias Ti y g. (B) Detalle de la zona de la reflectancia.

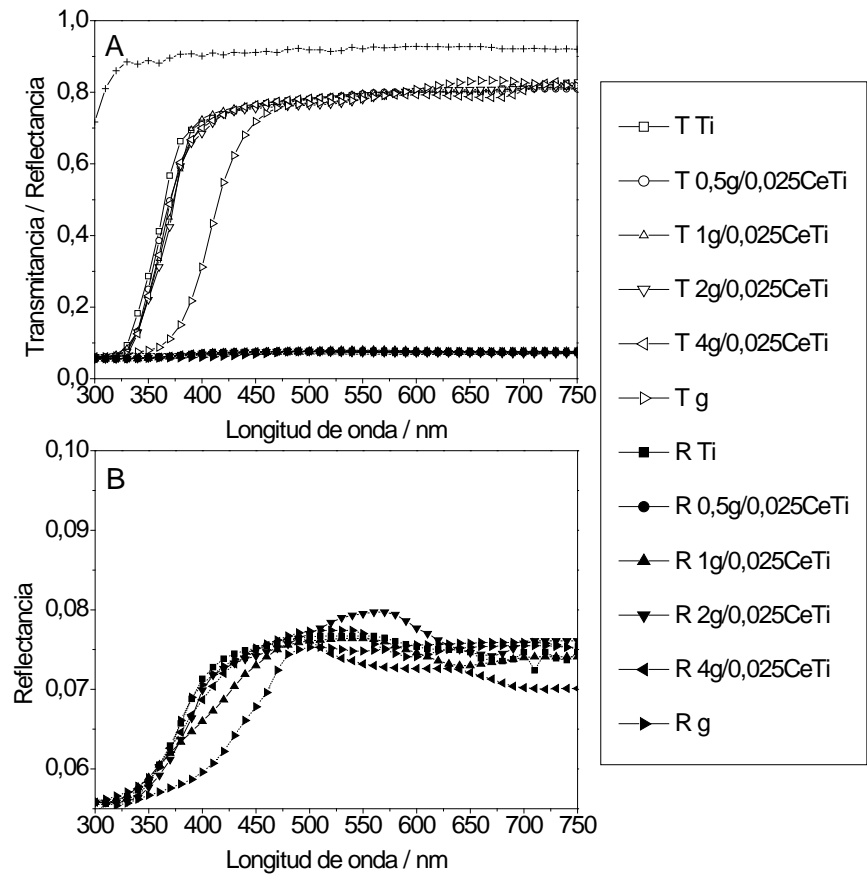


Figura 4.18 Transmitancia y reflectancia de las muestras xg/0,025CeTi y las referencias Ti, 0,025CeTi y g. (B) Detalle de la zona de la reflectancia.

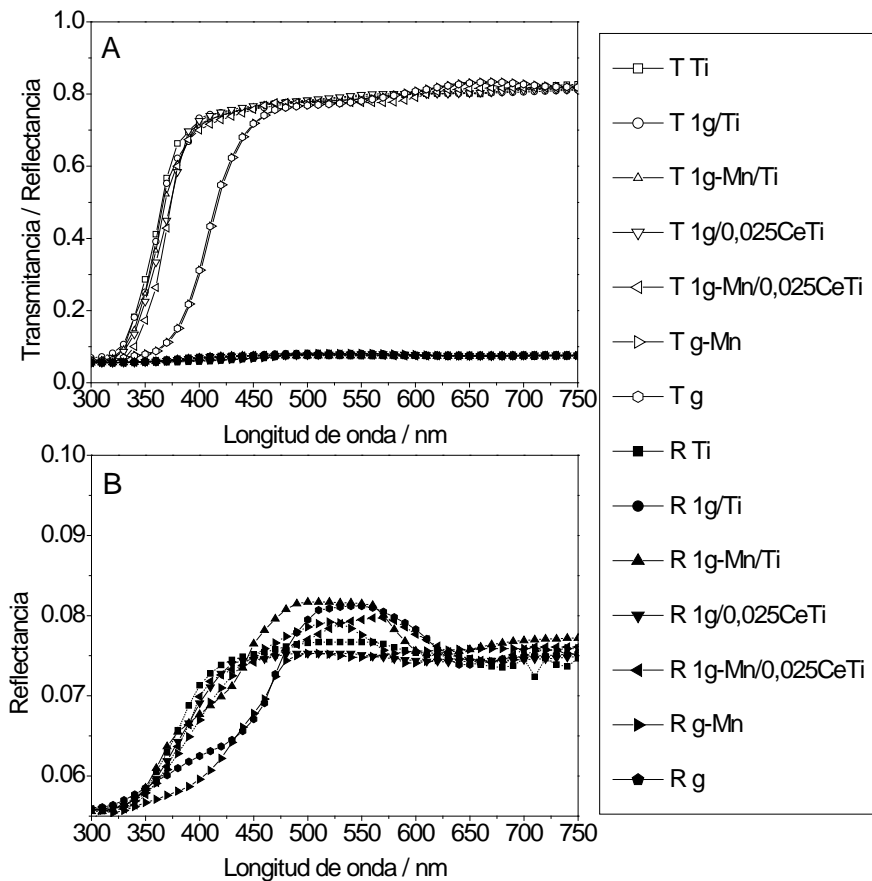


Figura 4.19 Transmitancia y reflectancia de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias correspondientes. (B) Detalle de la zona de la reflectancia.

Con esta información y utilizando tanto la Ecuación 4.5 como el desarrollo correspondiente para la determinación del flujo de radiación sobre la película de catalizador en el reactor anular multi-lámpara, se determinó la velocidad local de absorción de fotones para los diferentes fotocatalizadores. La Figura 4.20 presenta la velocidad local de absorción de fotones para las muestras que conforman la serie xg/Ti y las referencias g y Ti cuando estas fueron irradiadas con luz UV. La Figura 4.21 presenta la velocidad local de absorción de fotones para las muestras que conforman la serie xg/Ti y las referencias g y Ti irradiadas con luz tipo solar.

Los perfiles para las muestras que conforman la serie xg/0,025CeTi y las referencias g, Ti y 0,025CeTi irradiadas con luz UV se presentan en la Figura 4.22. La Figura 4.23 muestra la velocidad local de absorción de fotones para las muestras que conforman la serie xg/0,025CeTi y las referencias g, Ti y 0,025CeTi irradiadas con luz tipo solar. Los paneles de la Figura 4.24 muestran la velocidad local de absorción de fotones para los fotocatalizadores 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias correspondientes

irradiadas con luz UV. La Figura 4.25 presenta la velocidad local de absorción de fotones para para los fotocatalizadores 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias de la serie irradiadas con luz tipo solar.

El error estándar promedio, calculado de igual forma que en los casos antes mencionados, es de un 5,2 %, de acuerdo a la descripción realizada en el Apéndice 3.

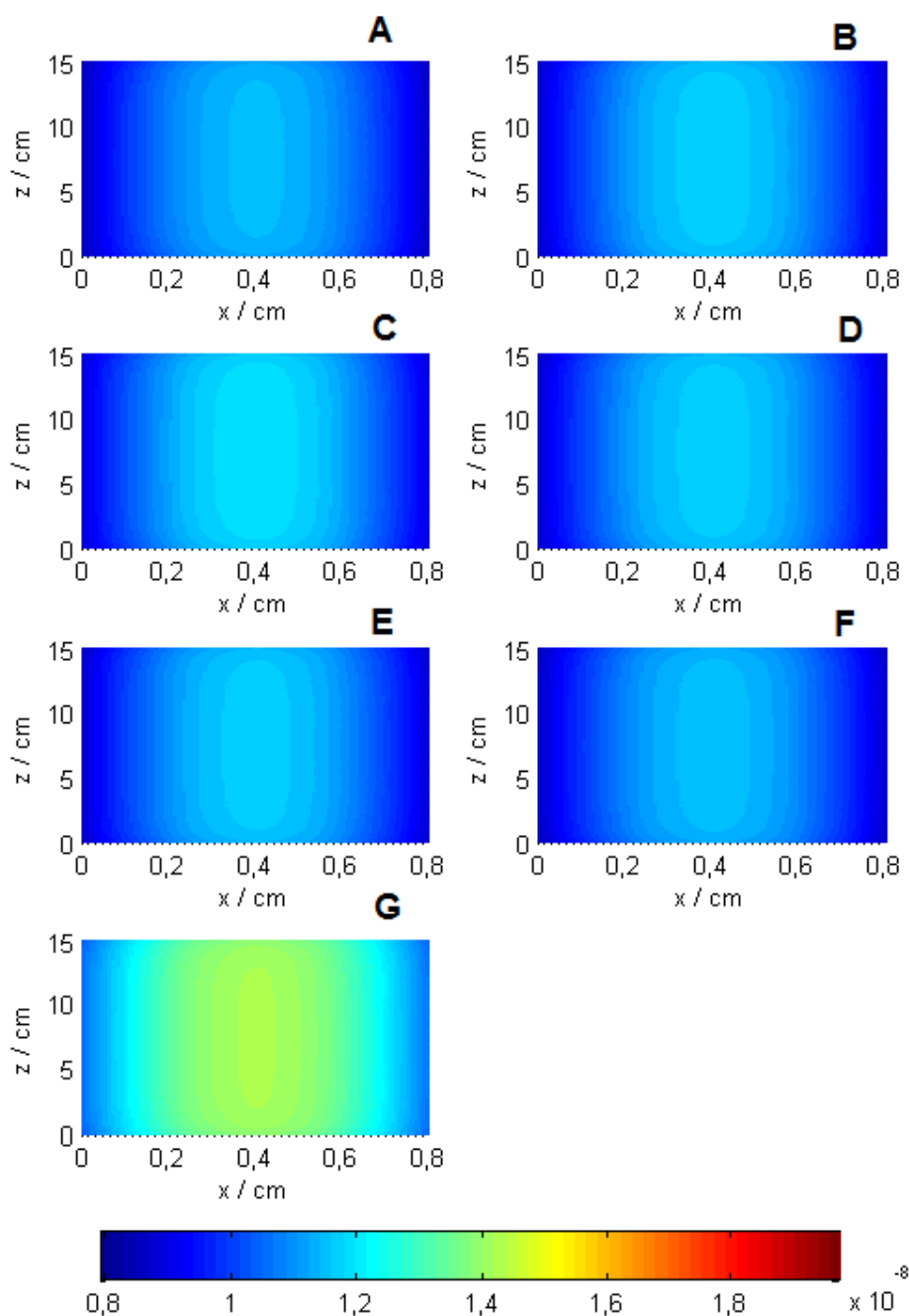


Figura 4.20 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $x\text{g/Ti}$ y las referencias Ti y g. (A) Ti, (B) 0,25g/Ti, (C) 0,5g/Ti, (D) 1g/Ti, (E) 2g/Ti, (F) 4g/Ti y (G) g.

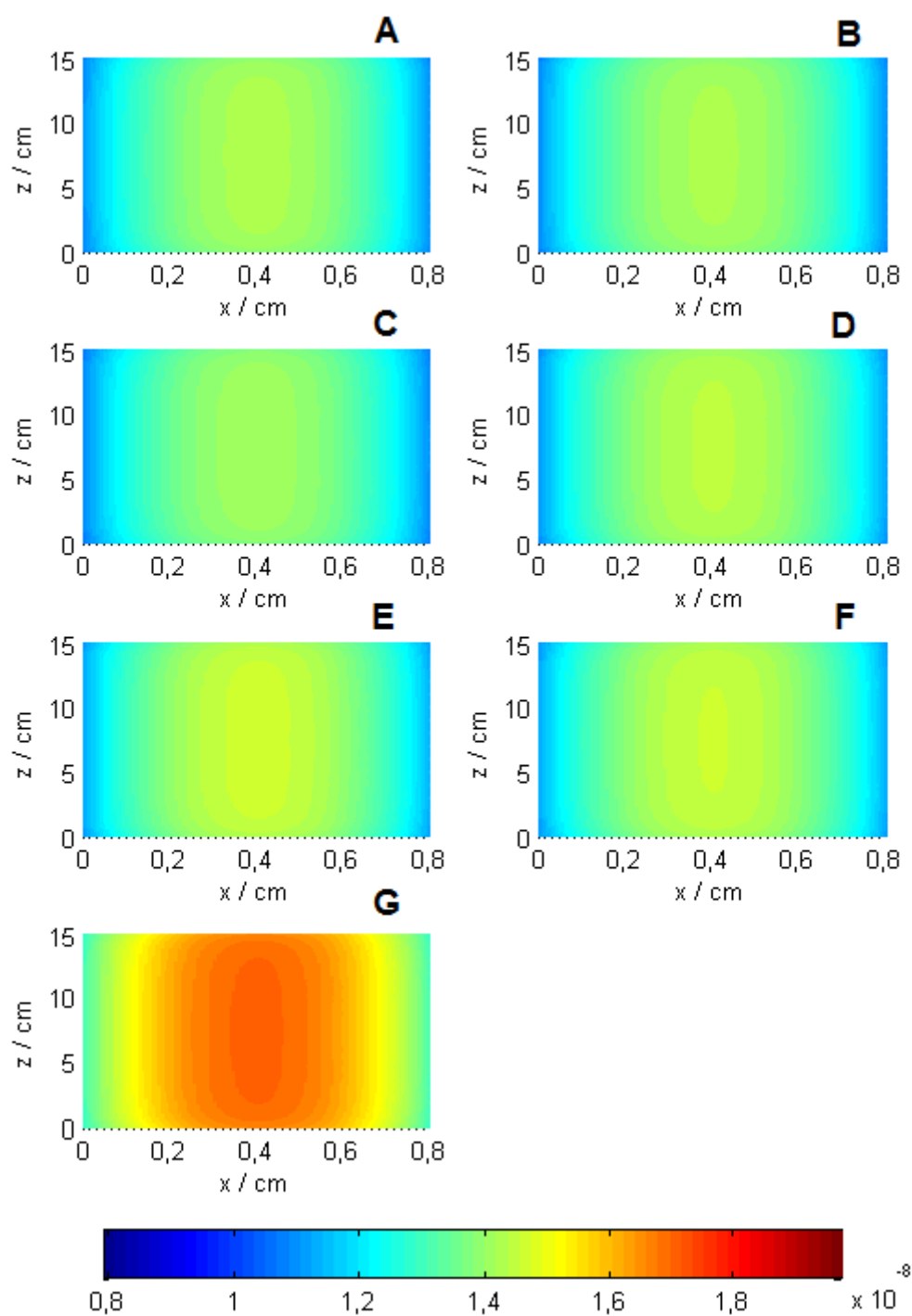


Figura 4.21 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $x\text{g/Ti}$ y las referencias Ti y g. (A) Ti, (B) 0,25g/Ti, (C) 0,5g/Ti, (D) 1g/Ti, (E) 2g/Ti, (F) 4g/Ti y (G) g.

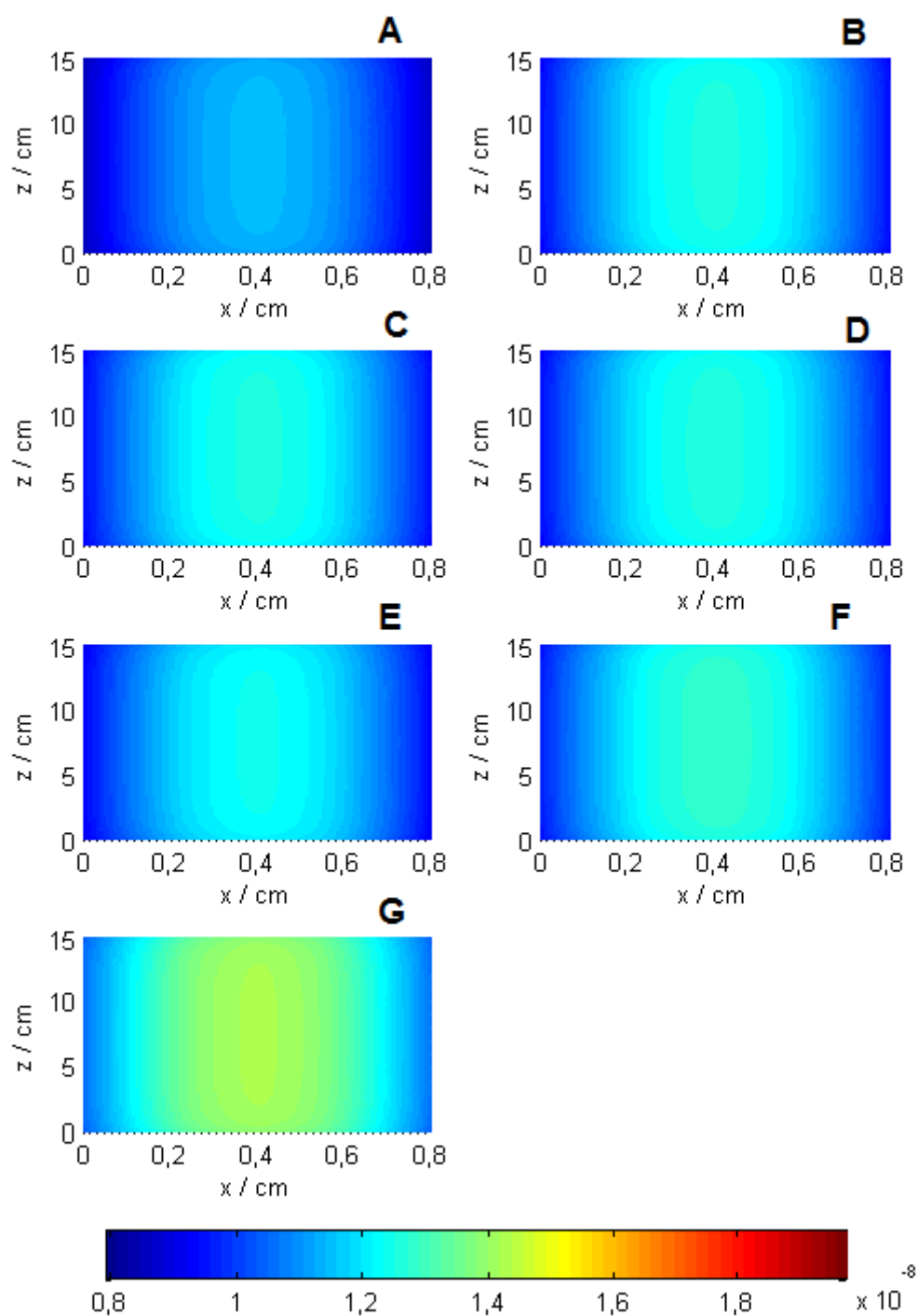


Figura 4.22 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras $x\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y las referencias Ti, $0,025\text{CeTi}$ y g. (A) Ti, (B) $0,025\text{CeTi}$, (C) $0,5\text{g}/0,025\text{CeTi}$, (D) $1/0,025\text{CeTi}$, (E) $2\text{g}/0,025\text{CeTi}$, (F) $4\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y (H) g.

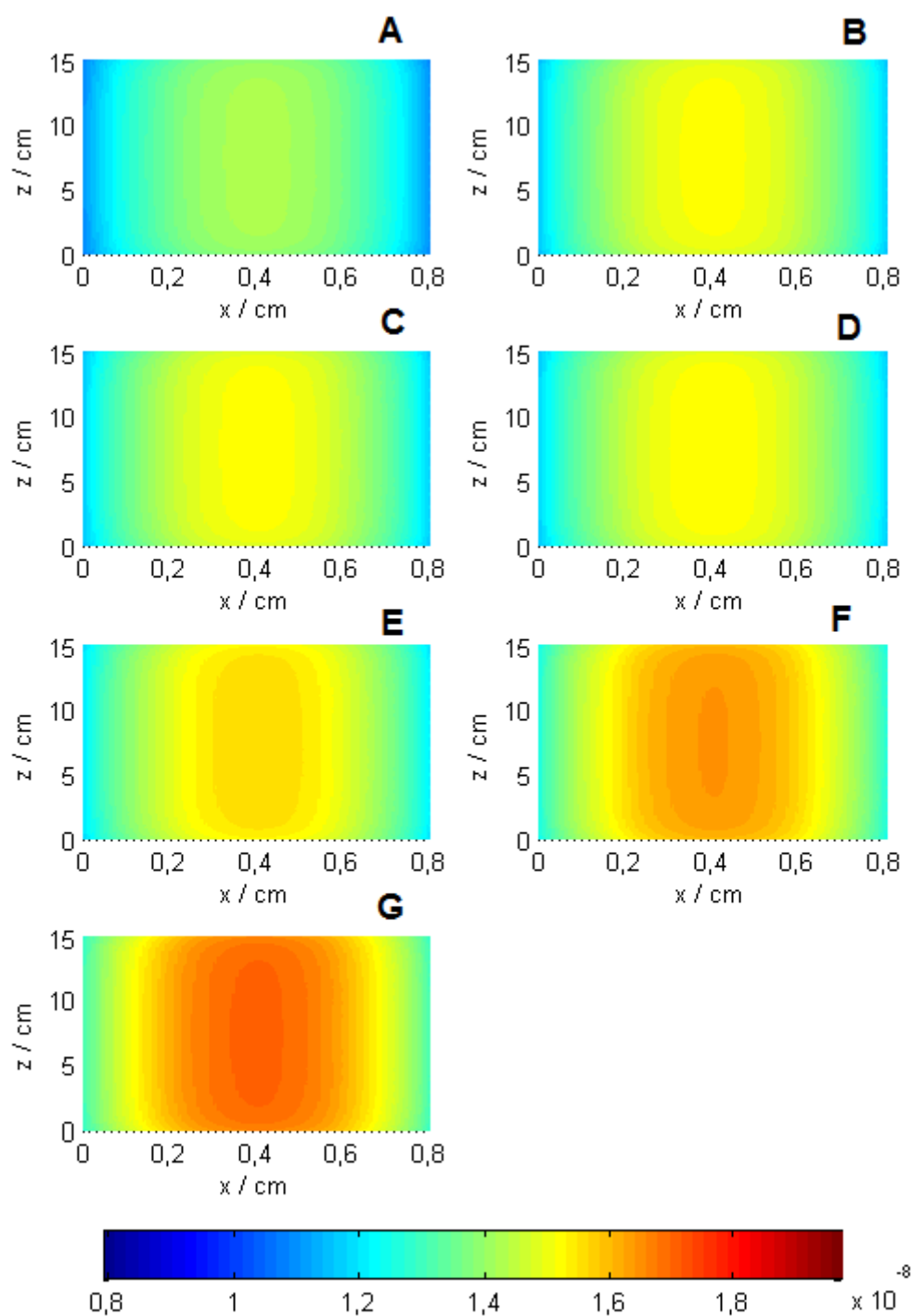


Figura 4.23 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R muestras $x\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y las referencias Ti, $0,025\text{CeTi}$ y g. (A) Ti, (B) $0,025\text{CeTi}$, (C) $0,5\text{g}/0,025\text{CeTi}$, (D) $1/0,025\text{CeTi}$, (E) $2\text{g}/0,025\text{CeTi}$, (F) $4\text{g}/0,025\text{CeTi}$ y (H) g.

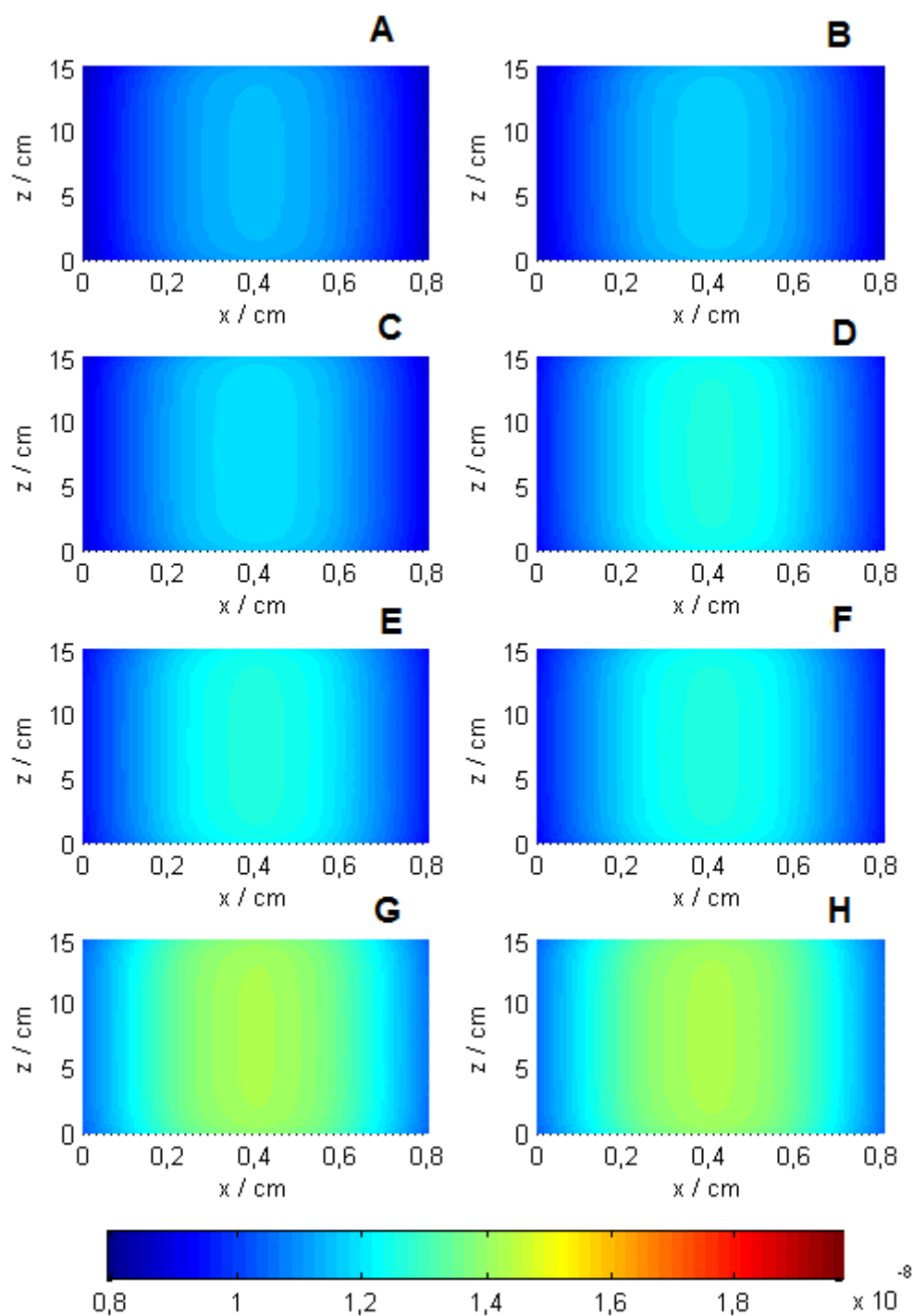


Figura 4.24 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación UV utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias correspondientes. (A) Ti, (B) 1g/Ti, (C) 1g-Mn/Ti, (D) 0,025CeTi, 1g/0,025CeTi, (F) 1g-Mn/0,025CeTi, (G) g e (H) g-Mn.

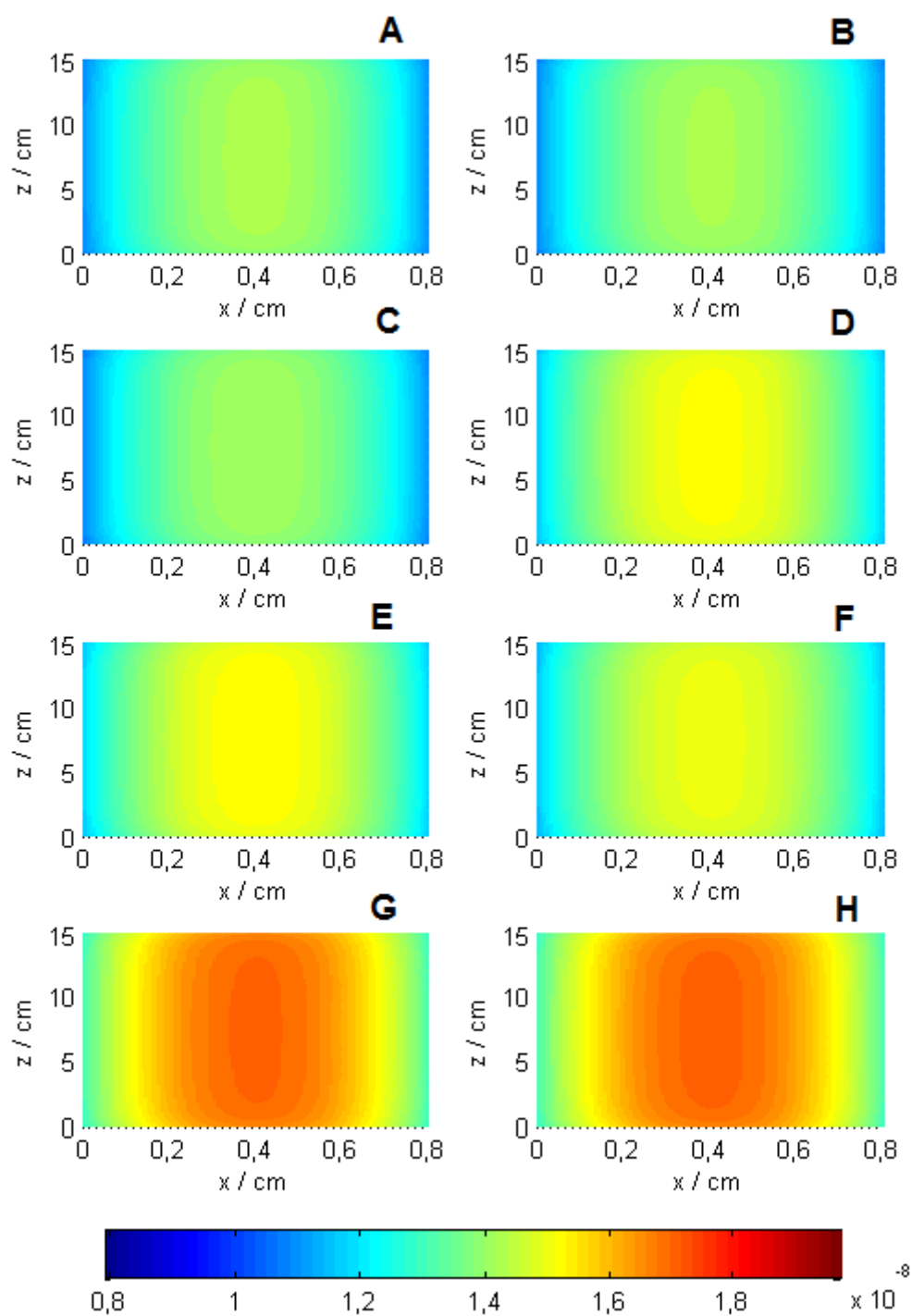
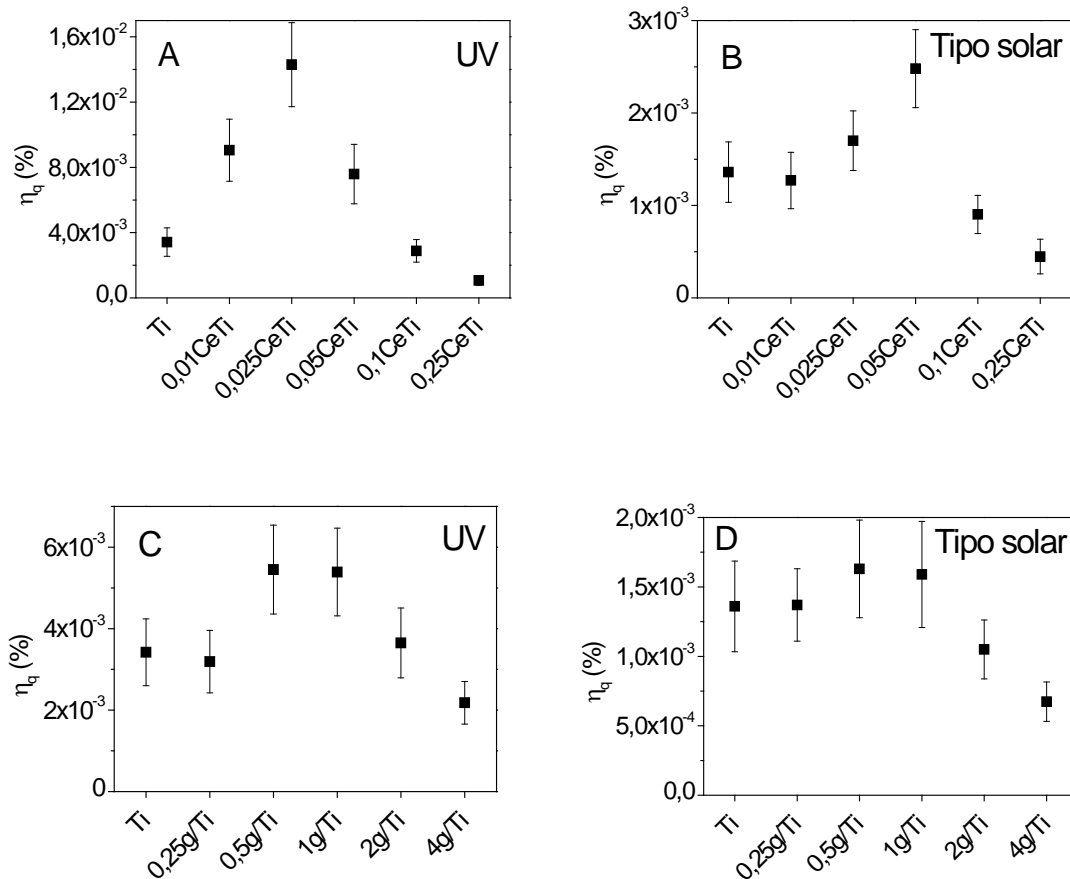


Figura 4.25 Velocidad local de absorción de fotones ($\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bajo irradiación tipo solar utilizando el modelo de radiación T-R de las muestras 1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi y las referencias correspondientes. (A) Ti, (B) 1g/Ti, (C) 1g-Mn/Ti, (D) 0,025CeTi, (E) 1g/0,025CeTi, (F) 1g-Mn/0,025CeTi, (G) g e (H) g-Mn.

4.5. EFICIENCIA CUÁNTICA

Los valores de eficiencia cuántica que se presentan en esta sección fueron determinados de la manera más estricta según los resultados obtenidos en este capítulo. La Ecuación 4.1 fue resuelta utilizando la velocidad de reacción normalizada por el área real iluminada, el modelo de radiación T-R y teniendo en cuenta la selectividad hacia los dos productos de la reacción.

La Figura 4.26 presenta los valores de eficiencia cuántica $\left(\eta_q \left(r_{C_6H_5CH_3}^{A_I}; e^{a,sT-R}; s_{\text{Considerando } s}\right)\right)$ para las muestras y referencias y las correspondientes desviaciones estándar para los experimentos con luz UV y tipo solar. Los errores fueron determinados de acuerdo a la metodología descrita en el Apéndice 3.



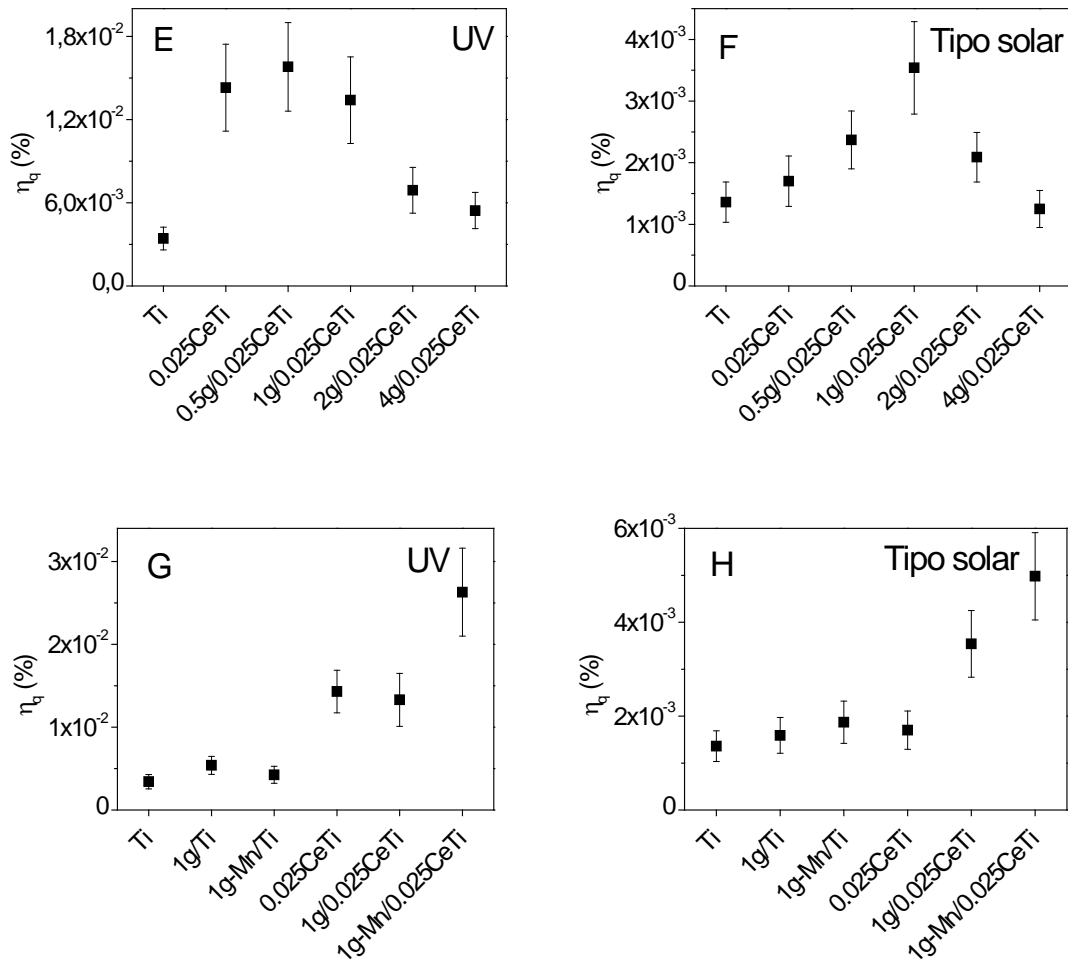


Figura 4.26 Eficiencia cuántica para las series de catalizadores estudiados y sus correspondientes referencias. Serie xCeTi; (A) UV, (B) tipo solar. Serie xg/Ti; (C) UV, (D) tipo solar. Serie xg/0,025CeTi; (E) UV, (F) tipo solar. Serie 1g-Mn/0,025CeTi; (G) UV, (H) tipo solar.

4.6. MODELADO ESPECTRO-CINÉTICO

4.6.1. Ecuación cinética con inclusión explícita de la radiación

De acuerdo a las consideraciones y las condiciones de reacción descritas en la Sección 2.4.4 del Capítulo 2, el balance de masa de tolueno en régimen cinético en el reactor está definido por la Ecuación diferencial 4.39.

$$v_z \left(\frac{dC_{C_6H_5CH_3}}{dz} \right) = a r_{C_6H_5CH_3} \quad 4.39$$

Donde a y v_z son el área catalítica superficial por unidad de volumen y la velocidad de flujo promedio axial.

La deducción de la expresión cinética desarrollada con inclusión explícita de la radiación para la determinación de la velocidad de reacción del tolueno ($r_{C_6H_5CH_3}$) está basada en el esquema de reacción que se presenta en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Mecanismo de reacción simplificado de la fotodegradación de tolueno.

Etapa	Etapa de reacción	Velocidad de reacción
0	$Cat + hv \rightarrow Cat + h^+ + e^-$	r_g
1	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^\bullet + H^+$ $h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow OH^\bullet$	$k_1[H_2O]_{ads}[h^+]$
2	$e^- + O_{2\ ads} \rightarrow O_2^{\bullet -}$	$k_2[O_2]_{ads}[e^-]$
3	$h^+ + e^- \rightarrow calor$	$k_3[h^+][e^-]$
4	$C_6H_5CH_3_{ads} + OH^\bullet \rightarrow X_{i\ ads}$	$k_4[C_6H_5CH_3]_{ads}[OH^\bullet]$
5	$OH^\bullet + OH^- \rightarrow O^{\bullet -} + H_2O_{ads}$	$k_5[OH^\bullet]_{ads}[OH^-]$

Este esquema muestra las etapas elementales iniciales, considerablemente bien establecidas, de todo proceso fotocatalítico.²³ (0) La muestra fotoexcitada genera pares electrón-hueco; (1) los huecos pueden reaccionar con las moléculas de agua o iones OH^- adsorbidas en la superficie del catalizador generando radicales hidróxido y (2) los electrones con oxígeno molecular que actúa como especie captora de electrones reduciendo en parte los procesos de recombinación y produciendo energía. (4) La molécula de tolueno puede ser atacada por radicales hidroxilo, iniciando la reacción y generando los correspondientes productos X_i . En el esquema de reacción se ha considerado también los posibles procesos de captura de radicales hidroxilo por otras especies presentes en el sistema representado por la reacción (5).

La velocidad de reacción del tolueno puede ser expresada según la Ecuación 4.40.

$$r_{C_6H_5CH_3} = -k_4[C_6H_5CH_3]_{ads}[OH^\bullet] \quad 4.40$$

La concentración de $[OH^\bullet]$ puede ser obtenida de un balance de radicales OH^\bullet y la aplicación de la aproximación de microestado estacionario:

$$r_{OH^\bullet} = k_1[H_2O]_{ads}[h^+] - k_4[C_6H_5CH_3]_{ads}[OH^\bullet] - k_5[OH^\bullet]_{ads}[OH^-] \approx 0 \quad 4.41$$

$$[OH^\bullet] = \frac{k_1[H_2O]_{ads}[h^+]}{k_4[C_6H_5CH_3]_{ads} + \gamma} \quad 4.42$$

Donde γ es la constante cinética asociada a los procesos de captura de radicales hidroxilo ($\gamma = k_5[OH^-]$).²⁴ Es posible considerar otras reacciones de captura de radicales OH^\bullet alternativas a la ecuación de la etapa 5 mostrada en la Tabla 4.10. En este caso, y como ha

sido descrito por Vella y colaboradores,²⁵ se obtendría la expresión general 4.43, la cual no afectaría la expresión de la concentración de radicales OH^\bullet (Ecuación 4.42).

$$\gamma = k_5[OH^-] + k_s[X_s] \quad 4.43$$

De manera similar, la concentración de huecos $[h^+]$, puede ser determinada utilizando la aproximación de micro estado estacionario.

$$r h^+ = r_g - k_1[H_2O]_{ads}[h^+] - k_3[h^+][e^-] \approx 0 \quad 4.44$$

Esta ecuación puede simplificarse, teniendo en cuenta que de manera general, la reacción de recombinación en semiconductores es más rápida que cualquier otra reacción química ($k_3[h^+][e^-] \gg k_1[H_2O]_{ads}[h^+]$).^{26,27}

Además, bajo condiciones de equilibrio, las concentraciones de huecos y electrones puede considerarse constante y aproximadamente iguales. Con estas consideraciones, la concentración de huecos puede obtenerse utilizando la Ecuación 4.45.

$$[h^+] = \sqrt{\frac{r_g}{k_3}} \quad 4.45$$

Reemplazando las Ecuación 4.45 en la Ecuación 4.42, la concentración de $[OH^\bullet]$ queda definida por la Ecuación 4.53.

$$[OH^\bullet] = \frac{k_1[H_2O]_{ads}}{k_4[C_6H_5CH_3]_{ads} + \gamma} \sqrt{\frac{r_g}{k_3}} \quad 4.47$$

Sustituyendo la Ecuación 4.47 en la Ecuación 4.40, la velocidad de degradación de tolueno puede expresarse como:

$$r_{C_6H_5CH_3} = -k_4[C_6H_5CH_3]_{ads} \frac{k_1[H_2O]_{ads}}{k_4[C_6H_5CH_3]_{ads} + \gamma} \sqrt{\frac{r_g}{k_3}} \quad 4.46$$

Mientras no existan limitaciones de transferencia de masa, la concentraciones adsorbida en la superficie de tolueno y agua pueden ser obtenidas a partir del balance de sitios activos y quedan definidas por las Ecuaciones 4.47 y 4.48.

$$[C_6H_5CH_3]_{ads} = \frac{K_{C_6H_5CH_3}[Sitios]C_{C_6H_5CH_3}}{1 + K_{H_2O}C_{H_2O} + K_{C_6H_5CH_3}C_{C_6H_5CH_3}} \quad 4.47$$

$$[H_2O]_{ads} = \frac{K_{H_2O}[Sitios]C_{H_2O}}{1 + K_{H_2O}C_{H_2O} + K_{C_6H_5CH_3}C_{C_6H_5CH_3}} \quad 4.48$$

Estas ecuaciones consideran que existe competencia por los sitios en superficie entre las moléculas de tolueno y agua.

Sustituyendo las Ecuaciones 4.47 y 4.48 en la Ecuación 4.46:

$$r_{C_6H_5CH_3} = \frac{k_4 K_{C_6H_5CH_3} [Sitios] C_{C_6H_5CH_3} k_1 K_{H_2O} [Sitios] C_{H_2O}}{\gamma (1 + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{C_6H_5CH_3} C_{C_6H_5CH_3}) \left(\frac{k_4 K_{C_6H_5CH_3} [Sitios] C_{C_6H_5CH_3}}{\gamma} + (1 + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{C_6H_5CH_3} C_{C_6H_5CH_3}) \right)} \sqrt{\frac{r_g}{k_3}} \quad 4.49$$

Asumiendo un valor promedio del rendimiento cuántico primario (ϕ) respecto a la longitud de onda, la velocidad superficial de generación de huecos y electrones (r_g), queda definida por la Ecuación 4.50.

$$r_g = \int_{\lambda} \phi_{\lambda} e_{\lambda}^{a,s} d\lambda = \bar{\phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{a,s} \quad 4.50$$

Finalmente, la Ecuación 4.50 puede expresarse como:

$$r_{C_6H_5CH_3} = - \frac{\alpha_1 C_{C_6H_5CH_3} C_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} C_{H_2O}) (1 + K_{H_2O} C_{H_2O} + \alpha_2 C_{C_6H_5CH_3})} \sqrt{e^{a,s}} \quad 4.51$$

Donde las constantes cinéticas α_1 y α_2 están definidas por las Ecuaciones 4.52 y 4.53.

$$\alpha_1 = \frac{k_4 K_{C_6H_5CH_3} [Sitios] k_1 K_{H_2O} [Sitios]}{\gamma} \sqrt{\frac{\phi}{k_3}} \quad 4.52$$

$$\alpha_2 = \frac{k_4 K_{C_6H_5CH_3} [Sitios]}{\gamma} \quad 4.53$$

Cabe resaltar que la Ecuación 4.51, incluye de manera explícita la velocidad local de absorción de fotones desarrollada en la Sección 4.1.2 de este capítulo.

4.6.2. Resultados cinéticos

Para el estudio cinético se seleccionó la muestra más activa (1g-Mn/0,025CeTi) y sus correspondientes referencias. En la Figura 4.27 se presenta un ejemplo del ajuste cinético para la muestra más activa. La Figura 4.27A muestra la comparación entre los valores de concentración final de tolueno experimental y los obtenidos por el modelo. La línea transversal sirve de guía para evaluar la calidad del ajuste realizado. La superficie (Figuras 4.27B, C y D) representa la solución del modelo cinético y los puntos, los valores experimentales utilizados para el ajuste.

Los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos obtenidos utilizando la Ecuación 4.50 y la metodología descrita en la Sección 2.4.4.5 del Capítulo 2, se resumen en la Tabla 4.11. En esta se incluyen también los correspondientes errores absolutos de las

constantes cinéticas determinadas con un 95 % de confianza y el valor de la raíz del error cuadrático medio.

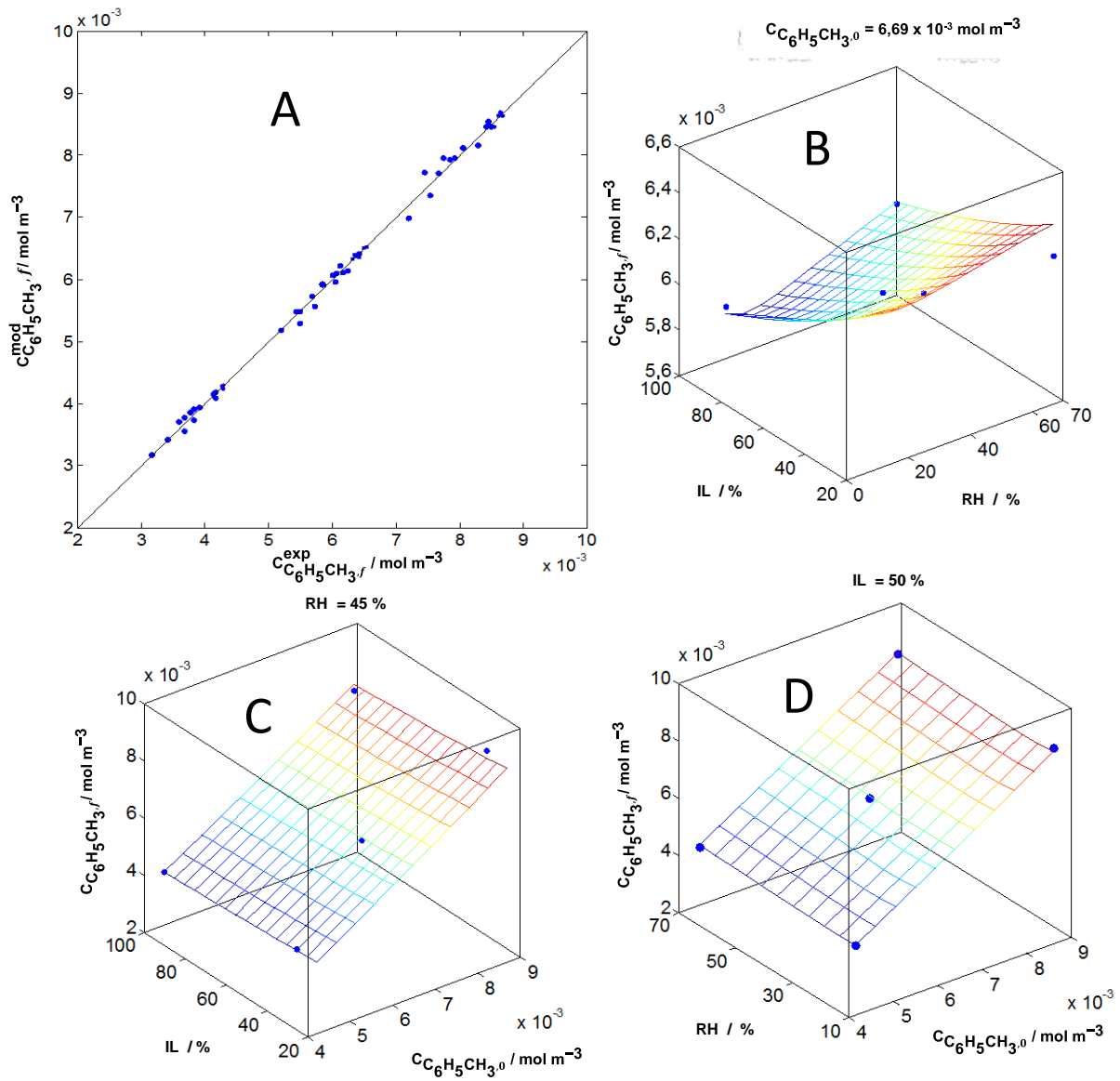


Figura 4.27 Resultados del ajuste cinético. (B,C,D) Modelo (superficie) y resultados experimentales (puntos) para la muestra 1g-Mn/0,025CeTi. IL: nivel de irradiación, RH: humedad relativa, $C_{C_6H_5CH_3,0}$, $C_{C_6H_5CH_3,f}$: concentración de tolueno inicial y final, respectivamente, mod y exp: denotan valores simulados y experimentales, respectivamente.

Tabla 4.11 Constantes cinéticas.

	Ti	1g-Mn/Ti	0,025CeTi	1g-Mn/0,025CeTi
α_1 (Einstein ^{-1/2} s ^{-1/2} m _{sup} ⁻¹ (m _{air} ³) ²)	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$
Error de α_1	$0,4 \times 10^{-4}$	$0,5 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
α_2 (mol _{C₆H₅CH₃} /m _{air} ³)	$8,4 \times 10^2$	$6,2 \times 10^2$	$4,0 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$
Error de α_2 r	$2,5 \times 10^2$	$1,5 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	$1,3 \times 10^2$
K_{H_2O} (mol _{H₂O} /m _{air} ³)	8,6	8,0	7,3	7,1
Error de K_{H_2O}	2,9	2,4	2,5	3,0
RMSE ^a	2,3			

^aRaíz del error cuadrático medio.

La confirmación de que los experimentos se llevaron a cabo en régimen cinético puro se realizó a partir de la determinación de los módulos de Mears y Weisz-Prater, para la muestra más activa, según la metodología descrita en la Sección 2.4.4.4 del Capítulo 2. En la Tabla 4.12 se presentan los valores determinados los cuales indican que no existen limitaciones provocadas por la transferencia de masa externa ni interna, por lo que todos los experimentos realizados en esta memoria han sido realizados en condiciones libres de difusión.

Tabla 4.12 Criterios de Mears (C_M) y Weisz-Prater (C_{WP}) para la muestra 1g-Mn/0,025CeTi.

No.	C _M	C _{WP}
1	$3,02 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-5}$
2	$6,07 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-5}$
3	$1,66 \times 10^{-3}$	$7,70 \times 10^{-6}$
4	$6,22 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-5}$
5	$5,15 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-5}$
6	$4,19 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-5}$
7	$2,84 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-5}$
8	$3,26 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-5}$
9	$2,48 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-5}$
10	$3,26 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-5}$
11	$5,93 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^{-5}$
12	$4,67 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-5}$
13	$4,52 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-5}$

4.6.3. Parámetro cinético

La relación $\frac{\alpha_1}{\alpha_2 K_{H_2O}}$, en adelante nombrada parámetro cinético (α_k), relaciona las constantes de generación de radicales hidroxilo (k_1) y la constante de recombinación de huecos y electrones (k_3), así como la concentración de sitios en superficie y la eficiencia cuántica primaria promedio y está definida por la Ecuación 4.54.

$$\alpha_k = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 K_{H_2O}} = \sqrt{\frac{\bar{\phi}}{k_3}} k_1 [\text{Sitios}] \quad 4.54$$

La Tabla 4.13 presenta los valores del parámetro α_k y los correspondientes errores absolutos, considerando la contribución de los errores de cada una de las constantes (α_1 , α_2 y K_{H_2O}) de acuerdo al procedimiento descrito en el Apéndice 3.

Tabla 4.13 Parámetro cinético.

	Ti	1g-Mn/Ti	0,025CeTi	1g-Mn/0,025CeTi
α_k ($\text{mol}_{C_6H_5CH_3} \text{ Einstein}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2} \text{ m}_{\text{sup}}^{-1}$)	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-7}$
Error de α_k	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$0,3 \times 10^{-7}$

4.6.4. Sistema de reacción acoplado al EPR

La velocidad de generación de radicales hidroxilo puede ser determinada utilizando la ecuación correspondiente a la etapa 1 de la Tabla 4.10. Teniendo en cuenta que el valor de la concentración de huecos puede aproximarse por la Ecuación 4.45, es posible establecer la relación que se muestra en la Ecuación 4.55.

$$\frac{r[OH^*]}{\sqrt{e^{a,v}}} = \sqrt{\frac{\bar{\phi}}{k_3}} k_1 [H_2O]_{ads} \quad 4.55$$

Donde $r[OH^*]$ es la velocidad de generación de radicales hidroxilos y se determinó usando EPR con ayuda de la molécula *DMPO*, siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.4.5 del Capítulo 2. $e^{a,v}$ es la velocidad de absorción de fotones en el sistema de reacción acoplado al EPR.

4.6.5. Velocidad local de absorción de fotones (Sistema acopado al EPR)

Teniendo en cuenta las consideraciones y metodología presentadas en la Sección 2.4.5.4 del Capítulo 2, la velocidad local de absorción de fotones en el sistema de reacción EPR, puede obtenerse a partir de la Ecuación 4.56.

$$e^{a,v}(y, C) = \sum_{L=1}^{L=2} \int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} I_{\lambda} \frac{A_c}{V_c} F_{T_g} F_{A_s}(C, y) \text{sen}^2 \theta \cos \theta \, d\varphi d\theta \quad 4.56$$

Donde A_c and V_c son el área superficial y el volumen de la de la celda EPR, respectivamente. F_{T_g} y F_{A_s} son las propiedades ópticas (fracción transmitida y fracción absorbida) del vidrio de la celda EPR (g) y de la suspensión catalítica (s). C es la concentración de la suspensión catalítica.

Las ecuaciones que definen los límites de integración han sido descritas en el Capítulo 2, Sección 2.4.5.4.

Las propiedades ópticas de las suspensiones de los cuatro catalizadores utilizados y el vidrio de la celda EPR, determinados siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2.9 del Capítulo 2, se muestran en la Figura 4.28. Los valores de la velocidad local de absorción de fotones promediados en el volumen de la celda se resumen en la Tabla 4.14.

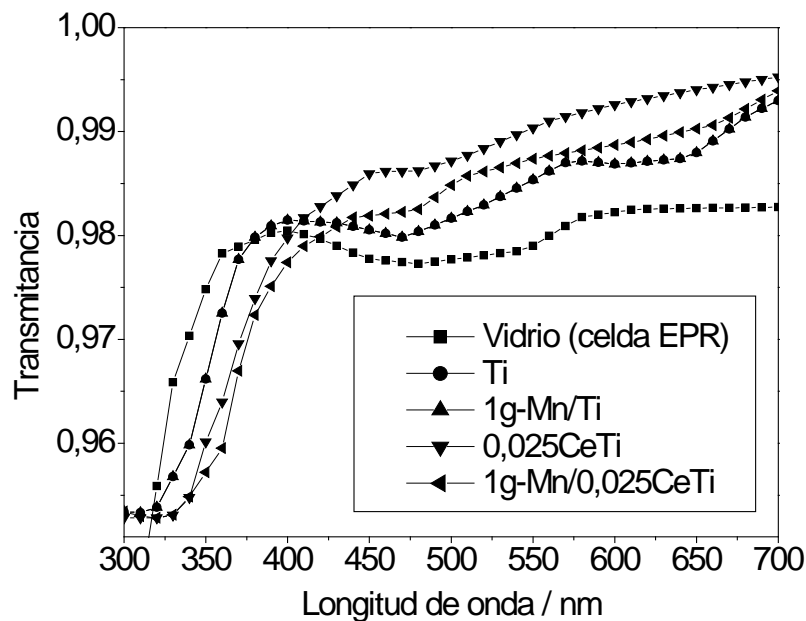


Figura 4.28 Transmitancia de las suspensiones catalíticas de las muestras Ti, 1g-Mn/Ti, 0,025CeTi, 1g-Mn/0,025CeTi y el vidrio de la celda EPR.

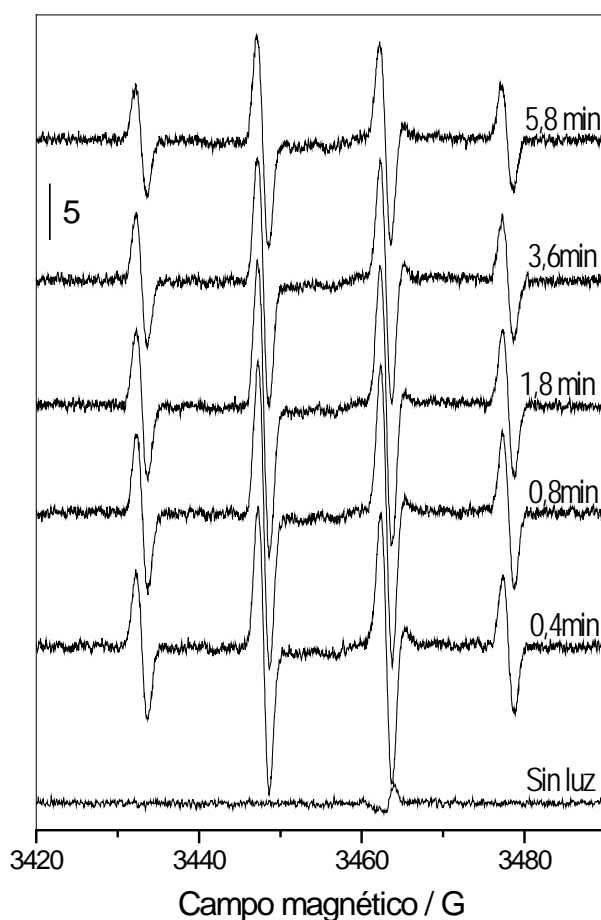
Tabla 4.14 Velocidad promedio de absorción de fotones bajo irradiación UV en el sistema de reacción EPR.^a

Muestra	$e^{a,v}$ (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
Ti	$2,27 \times 10^{-6}$
0,025CeTi	$2,29 \times 10^{-6}$
1g-Mn/Ti	$2,28 \times 10^{-6}$
1g-Mn/0,025CeTi	$2,31 \times 10^{-6}$

Desviación estándar: 5 %.

4.6.6. Velocidad de generación de OH^\bullet

Los espectros EPR del aducto $\text{DMPO} - \text{OH}^\bullet$ obtenidos para diferentes tiempos de irradiación UV de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi, de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 2.4.5.2 del Capítulo 2, se muestra en la Figura 4.29. Estos espectros presentan una señal con un patrón de intensidad 1:2:2:1 y con parámetros $g = 2,0056$, $a_N = 14,9 \text{ G}$ y $a_H = 14,9 \text{ G}$ característicos del aducto mencionado $\text{DMPO} - \text{OH}^\bullet$.²⁸⁻³⁰


 Figura 4.29 Espectros EPR del aducto $\text{DMPO} - \text{OH}^\bullet$ obtenido en presencia de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi para diferentes tiempos de irradiación con luz UV.

En la Figura 4.30, se presentan los valores de intensidad de la señal EPR en función del tiempo de irradiación para las muestras estudiadas. Se incluye también la línea que describe el perfil de los tres primeros puntos experimentales a partir de la cual se determinó la velocidad de generación de radicales hidroxilo. Esta determinación considera la velocidad inicial de formación ya que a tiempos intermedios las contribuciones a la señal EPR generan los perfiles platós observados en la Figura 4.30 y no permiten una cuantificación simple.²⁸⁻³⁰

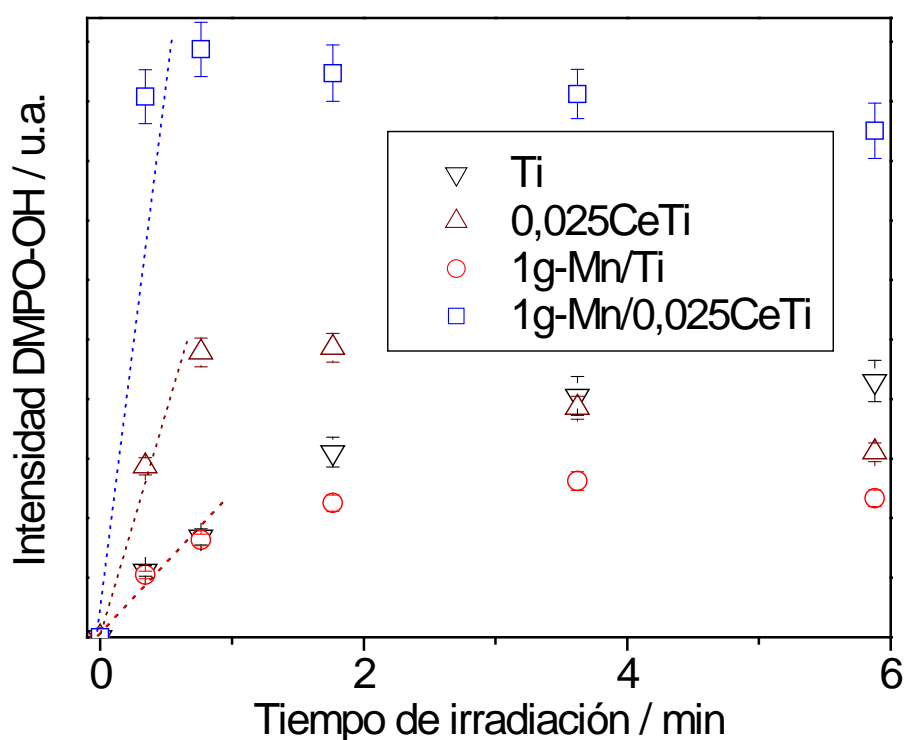


Figura 4.30 Evolución en el tiempo del aducto DMPO-OH• bajo radiación UV en presencia de los catalizadores Ti, 1g-Mn/Ti, 0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi.

En la Tabla 4.15, se presentan los valores de velocidad de generación de radicales hidroxilo expresada en Número de espines (OH^\bullet) $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, determinados siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.4.5.3 del Capítulo 2.

Tabla 4.15 Velocidad de generación de OH^\bullet determinada por EPR.

	Ti	1g-Mn/Ti	0,025CeTi	1g-Mn/0,025CeTi
r_{OH^\bullet} (Número de espines (OH^\bullet) $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	8,68	8,75	23,4	37,9
Error de r_{OH^\bullet}	0,7	1,3	4,2	9,5

4.6.7. Parámetro EPR

Los valores de la relación $\frac{r[OH^*]}{\sqrt{e^{a,v}}}$, nombrado en adelante parámetro EPR (α_{EPR}), se resumen en la Tabla 4.16. En esta se incluyen también los valores de los errores absolutos para cada muestra determinados considerando la propagación de errores; de acuerdo a la metodología que se encuentra descrita en el Apéndice 3.

Tabla 4.16 Parámetro EPR.

	Ti	1g-Mn/Ti	0,025CeTi	1g-Mn/0,025CeTi
α_{EPR}	$5,8 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$	$15,5 \times 10^3$	$25,0 \times 10^3$
Error de α_{EPR}	$1,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$6,75 \times 10^3$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Serpone, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 104, 1-12 (1997).
2. Serpone, N. & Salinaro, A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. *Pure Appl. Chem.* 71, (1999).
3. Brandi, R. J., Citroni, M. A., Alfano, O. M. & Cassano, A. E. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* 58, 979-985 (2003).
4. Salinaro, A. *et al.* Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields. *Pure Appl. Chem.* 71, (1999).
5. Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R. & Goslich, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* 58, 199-230 (2000).
6. Ohtani, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chem. Lett.* 37, 216-229 (2008).
7. Braslavsky, S. E. *et al.* Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 83, 931-1014 (2011).
8. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂-TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. *Chem. Eng. J.* 255, 297-306 (2014).
9. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Ceria promotion of acetaldehyde photo-oxidation in a TiO₂-based catalyst: a spectroscopic and kinetic study. *Catal. Sci. Technol.* 5, 1521-1531 (2014).
10. Passalía, C., Martínez Retamar, M. E., Alfano, O. M. & Brandi, R. J. Photocatalytic Degradation of Formaldehyde in Gas Phase on TiO₂ Films: A Kinetic Study. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8, (2010).

11. Imoberdorf, G. E., Irazoqui, H. A., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO₂ Films : A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6075-6085 (2005).
12. Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A. & Alfano, O. M. Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies. *Chem. Eng. Sci.* 62, 1138-1154 (2007).
13. Marečić, M., Jović, F., Kosar, V. & Tomašić, V. Modelling of an annular photocatalytic reactor. *React. Kinet. Mech. Catal.* 103, 19-29 (2011).
14. Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Catal. Today* 144, 87-93 (2009).
15. Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A. & Alfano, O. M. Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. 129, 118-126 (2007).
16. Imoberdorf, G. E., Irazoqui, H. a., Alfano, O. M. & Cassano, A. E. Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation. *Chem. Eng. Sci.* 62, 793-804 (2007).
17. d’Hennezel, O., Pichat, P. & Ollis, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 118, 197-204 (1998).
18. Augugliaro, V. *et al.* Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Appl. Catal. B Environ.* 20, 15-27 (1999).
19. Coronado, J. M. & Soria, J. ESR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders. *Catal. Today* 123, 37-41 (2007).
20. Mo, J. *et al.* Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 570-576 (2009).
21. Christoforidis, K. C., Figueroa, S. J. a. & Fernández-García, M. Iron–sulfur codoped TiO₂ anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 117-118, 310-316 (2012).

22. Kubacka, A., Colón, G. & Fernández-García, M. N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 238-244 (2010).
23. Lasa, H. de, Serrano, B. & Salaiques, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*. (Springer Science & Business Media, 2006).
24. Gonzalez, M., Oliveros, E., Worner, M. & Braun, A. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 5, 225-246 (2004).
25. Vella, G. *et al.* Modeling of a TiO₂-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 96, 399-407 (2010).
26. Bahnemann, D. W., Hilgendorff, M. & Memming, R. Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes. *J. Phys. Chem. B* 101, 4265-4275 (1997).
27. Chiarello, G. L., Ferri, D. & Selli, E. Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *J. Catal.* 280, 168-177 (2011).
28. Janzen, E. G., Sankuratri, N. & Kotake, Y. Chiral Spin Traps. The Spin Trapping Chemistry of 5-Methyl-5-phenylpyrroline-N-oxide (MPPO). *J. Magn. Reson. Ser. B* 111, 254-261 (1996).
29. Grela, M. A., Coronel, M. E. J. & Colussi, A. J. Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Sols. Implications for the Mechanism of Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* 100, 16940-16946 (1996).
30. Kubacka, A., Ferrer, M., Martínez-Arias, A. & Fernández-García, M. Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 87-93 (2008).

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Para facilitar el análisis y la discusión de los resultados obtenidos, estos se presentan en cuatro bloques asociados a las cuatro series de catalizadores sintetizados. En todas las series se analizan sus propiedades químico-físicas y la relación con los resultados de actividad catalítica que incluyen además de la velocidad de reacción y selectividad, la eficiencia cuántica. En la Sección 5.1, correspondiente a la serie xCeTi, se presenta un estudio de la eficiencia cuántica y su relación con las propiedades morfológicas, ópticas y químicas de dichos materiales. Las conclusiones de este estudio se aplican posteriormente a todos los materiales sintetizados en las Secciones 5.2-5.4. Finalmente, en la Sección 5.5 se presenta el análisis del estudio espectro-cinético utilizado para validar la ecuación cinética y cuantificar los efectos de los diferentes componentes en el sistema más activo.

5.1. SISTEMA BINARIO ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

5.1.1. Análisis estructural y electrónico

Los catalizadores sintetizados utilizando el método de microemulsiones inversas y su análisis elemental obtenido por TXRF se resumen en la Tabla 3.1. Como se comentó en la Sección 3.1.2 del Capítulo 3, en todos los materiales (catalizadores) las isotermas muestran un comportamiento de tipo IV, característico de óxidos inorgánicos u otros materiales mesoporosos.¹ De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3.2A no se observaron desplazamientos que puedan ser asociados a modificaciones en la estructura de los materiales, detectándose pequeñas variaciones de los ciclos o bucles de histéresis. Un comportamiento similar se observó en la distribución de poros de la Figura 3.2B. En esta puede apreciarse que los catalizadores muestran una distribución monomodal entre 2-20 nm.

Los valores de área superficial sí muestran diferencias entre los compuestos binarios y la referencia Ti (ver Tabla 3.3). Un incremento de 10 o más $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ puede observarse en todas las muestras compuestas. Este aumento del área superficial está posiblemente

asociado a las pequeñas nanopartículas de CeO_x en la superficie del componente mayoritario TiO_2 , aunque como puede observarse estas no afectan la porosidad de los sistemas.

Los materiales binarios y la referencia Ti muestran en todos los casos, la presencia de la fase anatasa. En los estudios de difracción de rayos X (Figuras 3.3 y 3.4) la fase fluorita del componente CeO_x solo se detectó en las muestras con contenido de CeO_x igual o mayor que el material 0,05CeTi. De acuerdo a los datos que se resumen en la Tabla 3.3, el tamaño primario de partícula determinado por esta técnica para la fase anatasa se encuentra entre 12-15,5 nm, mientras los correspondientes a la fase fluorita (cuando fue detectada) tienen un tamaño de partícula primario entre 5-9,5 nm. Puede destacarse también la presencia de dopado con cerio de las cristales de TiO_2 , considerando que el volumen de celda no cambia de forma acusada (volumen de celda entre 136,1 y 136,4 \AA^3). Esto indica que el CeO_x se encuentra principalmente en la superficie de la fase anatasa. Cabe destacar que el método de preparación favorece esta situación estructural, ya que el precursor del componente CeO_x se precipita antes de que ocurra el contacto con el precursor del TiO_2 . Bajo estas condiciones y de acuerdo a los resultados de porosidad mencionados anteriormente, es posible obtener estos materiales sin que exista dopado ni oclusión parcial de los poros de la fase anatasa, favoreciendo la mayor disponibilidad de nuevos sitios activos en superficie creados en la interfase de los dos componentes.

La presencia mayoritaria de la fase anatasa para el componente TiO_2 y la fase fluorita para el CeO_x fueron confirmadas utilizando espectroscopia Raman, espectros que se presentan en la Figura 3.5. Al igual que por difracción de rayos X, en los espectros Raman se detecta una pequeña contribución de la fase brookita (Panel interior de la Figura 3.5), la cual es en todos los casos inferior al 1,5 %, por lo que se considera despreciable y de influencia limitada en las propiedades de los catalizadores.

El estudio estructural y morfológico se completó con la ayuda de microscopia de transmisión. En las imágenes de la Figura 3.6 puede observarse la interacción entre los dos óxidos y las diferencias morfológicas entre estos. El TiO_2 se presenta en placas con tamaños similares a los determinados por difracción de rayos X (Tabla 3.3), mientras el CeO_x tiene forma de nanopartículas circulares más pequeñas, las cuales se encuentran dispersas sobre la superficie de la fase anatasa. En todos los aglomerados analizados fue posible detectar cerio por EDX, observándose mayores concentraciones en las zonas oscuras de las imágenes. Como es lógico, el componente CeO_x se encuentra en más zonas

en la muestra con alta concentración de CeO_x (Figuras 3.6D, E y F). Estas imágenes y los resultados obtenidos por EDX (Figura 3.7) evidencian la heterogeneidad en la distribución de las nanopartículas de CeO_x en la superficie del TiO_2 . Por tanto, el análisis TEM-EDX confirma los resultados obtenidos por XRD (partículas pequeñas de CeO_x en contacto con partículas más grandes de TiO_2), pero además indica una heterogeneidad importante en términos de la relación atómica Ce/Ti observada en diferentes zonas del material. Esta conclusión es general a todas las muestras que forman la serie $x\text{CeTi}$.

Información adicional relacionada con el componente CeO_x puede obtenerse de la comparación entre las relaciones atómicas determinadas por el TXRF (Tabla 3.1) y XPS (Tabla 3.4). La relación entre estas relaciones (XPS/TXRF) indican la presencia de dos tipos de muestras correspondientes a dos zonas diferenciadas. La relación XPS/TXRF es menor y mayor que 2 para las muestras con alta y baja contracción de CeO_x , respectivamente, con un punto de inflexión que se encuentra entre las muestras $0,05\text{CeTi}$ y $0,1\text{CeTi}$. Por debajo de este punto, las nanopartículas de CeO_x están en su mayoría en contacto con la superficie del TiO_2 , mientras por encima aumenta la probabilidad de encontrar en la estructura partículas de CeO_x separadas de la fase anatasa, lo cual es concordante con tamaños de partícula primario mayores para las muestras con alto contenido de CeO_x .

Los estudios de XRD, específicamente los parámetros de celda de la fase fluorita, sugieren que existen diferencias estructurales del componente CeO_x entre las muestras (Figura 3.4 y Tabla 3.3). Mientras las muestras $0,1\text{CeTi}$ y $0,25\text{CeTi}$ no exhiben diferencias remarcables, la muestra $0,05\text{CeTi}$ presenta una expansión de la celdilla de la fase fluorita asociada a la presencia de aproximadamente 20 % Ce^{3+} .^{2,3} La presencia de estados reducidos de cerio parece estar inequívocamente ligado con una baja concentración de CeO_x en la estructura. Para apoyar más firmemente este supuesto, se realizó un estudio de la región XPS Ce3d para las muestras binarias $x\text{CeTi}$. Los espectros pueden verse en la Figura 3.8 y el ajuste para todas las muestras en el Apéndice 2. Un análisis simple de la Figura 3.8 muestra la presencia de estados reducidos de cerio (franjas azul vertical) en las muestras con bajo contenido de CeO_x .

El análisis cuantitativo de la región XPS Ce3d se presenta en la Tabla 3.4. Todos los picos asociados al Ce^{3+} y Ce^{4+} fueron asignados, tal y como se comentó en el Capítulo 3, de acuerdo a sus correspondientes energías de ligadura.^{4,5} El resultado más importante está relacionado con el comportamiento del contenido de Ce^{3+} a través de la serie. Los

resultados de XPS muestran la presencia de Ce^{3+} en todas las muestras, así como un incremento considerable de este estado para las muestras con relación atómica Ce/Ti igual o inferior a 0,05. Este resultado era previsible tras los estudios realizados por XRD, pero la cantidad de estados Ce^{3+} detectada por XPS es considerablemente superior, indicando una mayor reducción en la superficie de las partículas. Estos estados se encuentran típicamente en los bordes de las nanopartículas de CeO_x .⁶ Cabe destacar que en trabajos previos del grupo, se sintetizaron nanopartículas de CeO_x puro utilizando el mismo método de síntesis y calcinadas a la misma temperatura, sin embargo los contenidos de los estados Ce^{3+} encontrados fueron siempre menores al 1,5 % atómico.⁷ Esta situación es compatible con estudios recientes en los cuales se sugiere que el contacto electrónico en la interfase $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ actúa como promotor de estados Ce^{3+} .⁸ Por consiguiente, la presencia de cantidades importantes del estado reducido Ce^{3+} está relacionada a los efectos de estabilización que se producen entre los dos óxidos, provocando por tanto, una dependencia acusada con el tamaño de partícula primario del componente CeO_x de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 3.3. Es importante señalar que el comportamiento de la especie Ce^{3+} puede asociarse a la información obtenida por XRD, con lo cual puede concluirse que la concentración de la especie reducida Ce^{3+} disminuye con la presencia de partículas de mayor tamaño de CeO_x , por ejemplo, entre la muestra 0,05CeTi y 0,1CeTi. Teniendo en cuenta esto, el comportamiento de la especie reducida Ce^{3+} es un indicador de la pérdida o no de contacto entre los dos óxidos. Adicionalmente, por XPS se confirma la existencia del TiO_2 , esto es, un estado de Ti^{4+} mayoritario, considerando la identificación realizada en la Sección 3.1.3 Capítulo 3.

En procesos fotocatalíticos, las propiedades ópticas de los catalizadores son de vital importancia para interpretar el comportamiento catalítico. La Figura 3.1 muestra los espectros en reflectancia difusa de las muestras xCeTi y la referencia Ti. Comenzando por la referencia Ti, como se observa en la figura, el borde de absorción de este catalizador está centrado en torno a 380 nm, el cual corresponde a la banda de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (transición de la banda de energía prohibida).⁹ En el caso del CeO_x , la determinación de su energía de banda prohibida se sitúa aproximadamente a 2,55 eV (sistema nanoestructurado sintetizado por microemulsión), aunque en dependencia de sus propiedades estructurales puede comportarse como un aislante o como un semiconductor de banda indirecta.^{10,11} Todos los materiales presentan un salto de absorción que comienza en torno a los 400 nm y que corresponde a la transición entre la banda de

valencia y la banda de conducción. Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo, existen marcadas diferencias en la posición de esta transición cuando se varía la concentración del componente CeO_x . Como es de esperar, teniendo en cuenta los espectros característicos de los óxidos puros, se observa un incremento continuo (380-500 nm) de la absorción en la región correspondiente al visible,¹²⁻¹⁴ provocado por la correspondiente transición de la banda de energía prohibida $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+/4+}$. El comentado desplazamiento hacia el rojo que se observa en la Figura 3.1 puede ser analizado cuantitativamente a partir de la estimación de los valores de energía de banda prohibida, los cuales se resumen en la Tabla 3.2. La referencia Ti presenta un valor de energía de banda prohibida de 3,19 eV, mientras que la muestra que más energía absorbe en la parte del espectro correspondiente a la luz visible es la 0,25CeTi, con un valor de energía de banda prohibida de 2,50 eV. De acuerdo a las consideraciones realizadas, los valores de energía de banda prohibida pueden entenderse como un promedio de los valores de las correspondientes fases de los óxidos puros, considerando en todo caso que el componente mayoritario TiO_2 domina las propiedades del sistema. Además este desplazamiento de la capacidad de absorción hacia la zona del espectro correspondiente a la luz visible está favorecida por la existencia de especies reducida Ce^{3+} , siendo su estructura más favorable Ce^{3+} -vacante de oxígeno- Ce^{3+} .¹⁵ La presencia de CeO_x , en consonancia con el incremento en la absorción de los sistemas, provoca un cambio gradual del color de los catalizadores obtenidos. El polvo nanoestructurado de TiO_2 puro es de color blanco, mientras el CeO_x es de color amarillo-naranja intenso. Los materiales obtenidos presentan por tanto, una tonalidad intermedia de color amarillo más o menos intenso en dependencia de la concentración de CeO_x .

5.1.2. Actividad fotocatalítica

En las secciones correspondientes a cada serie del Capítulo 3 y 4 se presenta la velocidad de reacción expresada por unidad de masa y unidad de superficie. El análisis y la discusión se realizan respecto a los valores de velocidad de reacción expresada por unidad de superficie catalítica ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), específicamente por unidad de área real iluminada, ya que permite analizar en mayor profundidad las diferencias en las propiedades estructurales morfológicas y ópticas.

En el caso de las reacciones realizadas bajo excitación UV (Figura 4.16A), la velocidad de reacción crece con el contenido de CeO_x hasta la muestra 0,025CeTi y luego decae. Solo la muestra 0,25CeTi muestra una velocidad de reacción inferior a la de la referencia

Ti. Nótese sin embargo, que la referencia Ti presenta una velocidad de reacción superior a la de la referencia comercial P25. La referencia Ce con tamaños de partícula entre 5-10 nm, previamente estudiada en el grupo presenta una velocidad de reacción un orden de magnitud inferior a la de la referencia Ti.⁷ Por lo tanto, se detectó un incremento en la fotoactividad de las muestras respecto a los dos óxidos puros (CeO_x y TiO_2), lo cual es particularmente importante al compararse con el TiO_2 nanoestructurado sintetizado por microemulsión inversa y la referencia comercial universal P25. Más importante, de acuerdo a los objetivos de este trabajo, son los resultados que se obtuvieron cuando las muestras fueron excitadas con lámparas que simulan la radiación solar (Figura 4.16B). En este caso, los mejores resultados corresponden a la muestra 0,05CeTi. En la Tabla 5.1 se resumen los factores de mejora respecto a la referencia Ti de las dos mejores muestras utilizando luz UV y tipo solar. Esto es, muestra 0,025CeTi y 0,05CeTi para luz UV y tipo solar, respectivamente.

Tabla 5.1 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de las muestras 0,025CeTi y 0,05CeTi respecto a la referencia Ti.

	0,025CeTi		0,05CeTi	
	Factor de mejora		Factor de mejora	
	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
Velocidad de reacción	2,7	1,4	2,0	1,8
Eficiencia cuántica	4,2	1,3	2,2	1,8

Tal y como se observa en las Figuras 3.13A y B, la selectividad hacia benzaldehído o CO_2 varía ligeramente en función del contenido de CeO_x . Bajo radiación UV se observa un incremento sostenido hacia el producto de oxidación total (CO_2) hasta la muestra 0,025CeTi. Para las reacciones con luz tipo solar, la tendencia no es tan clara, aunque la muestra con mayor selectividad hacia CO_2 coincide con la muestra más activa, el fotocatalizador 0,05CeTi. Estos resultados también muestran que independientemente de la fuente de iluminación utilizada, todas las muestras generan CO_2 como producto mayoritario, si bien con cantidades importantes de benzaldehído, a excepción la referencia comercial P25.

5.1.3. Estudio del rendimiento cuántico

Para estudiar la fotoactividad de los sistemas es común realizar el análisis utilizando solamente la velocidad de reacción y la selectividad hacia los diferentes productos de la reacción. Sin embargo, este análisis carece de parte de la información relacionada con la absorción de luz y su interacción con el catalizador, partes relevantes en todo proceso

fotocatalítico. En este sentido, la determinación de eficiencias fotocatalíticas y en particular la determinación de la eficiencia cuántica permiten el estudio de los procesos fotocatalíticos a un nivel superior a los tradicionalmente utilizados. Sin embargo, como se ha descrito en el Capítulo 2, el nivel de exactitud y las aproximaciones realizadas para su determinación definen en gran medida la información obtenida y por tanto, condicionan considerablemente el análisis posterior. Tomando esto en consideración, en este trabajo se estudian y comparan los fotocatalizadores teniendo en cuenta, además de la velocidad de reacción y selectividad, la eficiencia cuántica determinada en las condiciones de cálculo más estrictas de acuerdo al estudio realizado en el Capítulo 4.

El trabajo permitió realizar un estudio completo del comportamiento de la eficiencia cuántica en función de las tres principales variables que afectan este observable según lo expuesto en las Secciones 4.1 y 4.2 del Capítulo 4.

La serie xCeTi resulta especialmente interesante debido a que al variar la concentración de CeO_x , las propiedades ópticas, electrónicas y morfológicas se modifican sustancialmente. Esto permite analizar la importancia de la interacción luz-materia y morfología de los materiales, así como los efectos que estas variaciones producen sobre la eficiencia cuántica cuando se utilizan dos fuentes comunes de iluminación, como son las lámparas UV y tipo solar.

5.1.3.1. Factor β

De acuerdo al análisis realizado en la Sección 4.1.1 del Capítulo 4, para determinar la velocidad de reacción normalizada por el área real iluminada es necesario determinar el factor β . Los resultados del estudio morfológico (Figura 4.4- 4.7 y análisis de la Sección 4.2.1 del Capítulo 4) indican que los agregados tienen una tendencia al crecimiento en uno de los ejes (definido como dimensión a), mientras las otras dos dimensiones (b y c) son relevantemente similares. De hecho, tal como se describió en el Capítulo 4, la morfología de las muestras puede describirse como un elipsoide en tres dimensiones (Figuras 4.4, 4.6, 4.7 y 4.9). Estos valores corresponden a un elipsoide con el volumen más similar posible (volumen equivalente) y presentan un error respecto al volumen del aglomerado de aproximadamente 5,1 %. La tercera dimensión c, según las consideraciones realizadas en el Capítulo 4, es muy similar a la dimensión b en las muestras con contenido de CeO_x igual o menor al 5 % molar y aproximadamente un 10 % más pequeña para las muestras 0,1CeTi y 0,25CeTi. Estos valores evidencian que

contenidos de CeO_x por debajo del 5 % molar afectan limitadamente la morfología de la fase anatasa. Por encima de ese punto se presenta una disminución progresiva de tamaño de partícula secundario.

Comparando las dimensiones de los agregados que se muestran en la Tabla 4.2 y el camino libre efectivo en la Tabla 4.3, puede observarse que las dimensiones b y c de los agregados son iguales o menores que este último observable. Esto ocurre para las dos fuentes de iluminación utilizadas durante los experimentos fotocatalíticos y especialmente en el caso de luz tipo solar. De acuerdo con el análisis realizado en el Capítulo 4 se obtuvieron los factores β (Tabla 4.4), los cuales van desde 0,42 hasta 0,53 para luz UV y desde 0,83 hasta 0,84 para luz tipo solar (Ti hasta 0,25CeTi). Con estos valores se determinaron las correspondientes áreas iluminadas que se presentan en la Tabla 4.5. Teniendo en cuenta la similitud en la variación del camino libre efectivo en la serie xCeTi para las dos condiciones de iluminación, las mayores variaciones en el factor β cuando las muestras son irradiadas con luz UV respecto a cuando son irradiadas con luz tipo solar, están asociadas a los efectos de sombreado provocados por la relación entre el camino libre efectivo y las propiedades morfológicas de las muestras (tamaño de partícula secundario y porosidad).

En cualquier caso, independientemente del tipo de luz utilizada, tal como se muestra en la Tabla 4.5, puede concluirse que el valor del área real iluminada es más cercano al área total determinada por mediciones de área BET que a la superficial del reactor donde se deposita la muestra (área del reactor). Esto indica que para películas delgadas típicas de aproximadamente 1 μm , el área total determinada por mediciones de área BET es un buen descriptor. Esto es válido incluso en el caso de capas relativamente gruesas (menores de 10 μm).

5.1.3.2. Velocidad local de absorción de fotones

Como se comentó en la Sección 4.1 del Capítulo 4, para la determinación de la eficiencia cuántica es necesario obtener el flujo local de absorción fotones de cada uno de los catalizadores bajo las dos fuentes de iluminación.

Si bien el análisis principal está basado en el reactor anular multi-lámpara, se determinó la velocidad de absorción de fotones para los dos modelos de radiación (T y T-R) de la referencia Ti bajo luz UV de otras dos configuraciones (Figura 4.11), según se describió en el Capítulo anterior, Sección 4.2.2. Los valores promedios de la velocidad local de

absorción de fotones se resumen en la Tabla 4.6. En esta tabla se incluyen también los correspondientes valores promedio de flujos de radiación sobre la película de catalizador. Ambos parámetros indican que tener en cuenta la reflectancia (modelo T-R) provoca en todo caso, contribuciones positivas sobre la velocidad de absorción de fotones y el flujo de radiación sobre la película de catalizador y que estas pueden ser más o menos acusadas, como es de esperar, en dependencia de la geometría del reactor. Estas contribuciones son en todos los casos menores al 15 %. Adicionalmente, en la Figura 4.11 puede verse que los perfiles de la velocidad de absorción de fotones están definidos por la geometría del reactor, los cuales se expresan como una superficie en el caso de los reactores anular multi-lámpara y plano, y en un plano con variación en una dimensión en el reactor anular.

La velocidad local de absorción de fotones para todas las muestras de la serie (Figuras 4.12 y 4.14 para los modelos T y T-R, respectivamente) en el reactor principal bajo radiación UV muestran que esta propiedad varía de forma suave a lo largo de la serie analizada. Contrariamente se observan variaciones considerables para las reacciones con luz tipo solar (Figuras 4.13 y 4.15, para los modelos T y T-R, respectivamente). Dichas variaciones están directamente asociadas al incremento del contenido de CeO_x en la estructura.

5.1.3.3. Factor selectividad

El tercer factor a tener en cuenta es la selectividad (Sección 4.2.3). El factor selectividad determinado para todas las muestras y las dos fuentes de iluminación se resumen en la Tabla 4.7. En esta también se presentan las contribuciones (factor $1/n_i s_i$) de cada uno de los productos. Según la Ecuación 4.37, valores menores del factor S se traducen en mayores valores de eficiencia cuántica por lo que en la serie estudiada la selectividad favorece a las muestras 0,025CeTi y 0,05CeTi para luz UV y tipo solar, respectivamente. Además, la obtención de mayores cantidades del producto CO_2 (para una misma velocidad de reacción) favorece el incremento de la eficiencia cuántica, lo cual es lógico considerando que se necesitan 36 unidades de carga para producir una molécula de CO_2 y 4 para producir una de benzaldehído, según puede verse en la Tabla 4.1.

5.1.3.4. Análisis multifactorial

Para el análisis multifactorial se determinaron los valores de eficiencia cuántica y cuántica aparente variando los tres parámetros en los niveles descritos en la Sección 4.2.4 del Capítulo 4. Estos se resumen en las Tablas 4.8 y 4.9.

La Figura 5.1 muestra los perfiles de la eficiencia respecto a cada uno de los factores cuando el resto se mantienen constantes. En todos los casos, los factores que se mantienen constantes se fijaron a las condiciones más estrictas: (1) modelo de radiación T-R para la obtención de la velocidad local de absorción de fotones, (2) determinación de la velocidad de reacción utilizando el área real iluminada y (3) teniendo en cuenta la selectividad hacia los dos productos de la reacción. Este análisis gráfico permite estudiar individualmente el comportamiento de la eficiencia cuántica y su relación con las variables morfológicas, la exactitud del modelo que describe la interacción luz-materia y tener o no en cuenta la selectividad.

El comportamiento de la eficiencia cuántica presentado en los tres paneles de la Figura 5.1, indica que los tres factores tienen influencia en su determinación independientemente de las características de la fuente de iluminación. Los valores obtenidos al variar el área catalítica son dos órdenes de magnitud diferentes (Panel A), mientras los otros dos factores (modelo de radiación y selectividad) varían en un orden de magnitud aproximadamente (Paneles B/C).

Respecto a los valores de eficiencia cuántica obtenidos al variar el área catalítica utilizada en la determinación de la velocidad de reacción, se observa que los mayores errores en su determinación se comenten al utilizar el área de la superficie del reactor en la cual es depositado el material (área del reactor). Esto ha sido comentado previamente en la Sección 4.2.1, donde de acuerdo a este análisis, en nuestros sistemas el área total determinada por las mediciones de área BET es mucho mejor descriptor.

En relación a los valores obtenidos al variar el modelo de radiación que se presentan en la Figura 5.1B, cabe destacar, tal y como ha sido descrito en análisis anteriores, que el valor correspondiente al uso del flujo de radiación emitido por la lámpara permite calcular la eficiencia cuántica aparente en lugar de la cuántica. Independientemente de esto, se ha incluido en el análisis, al ser una de las aproximaciones de este factor comúnmente utilizada en la literatura.¹⁶⁻¹⁹

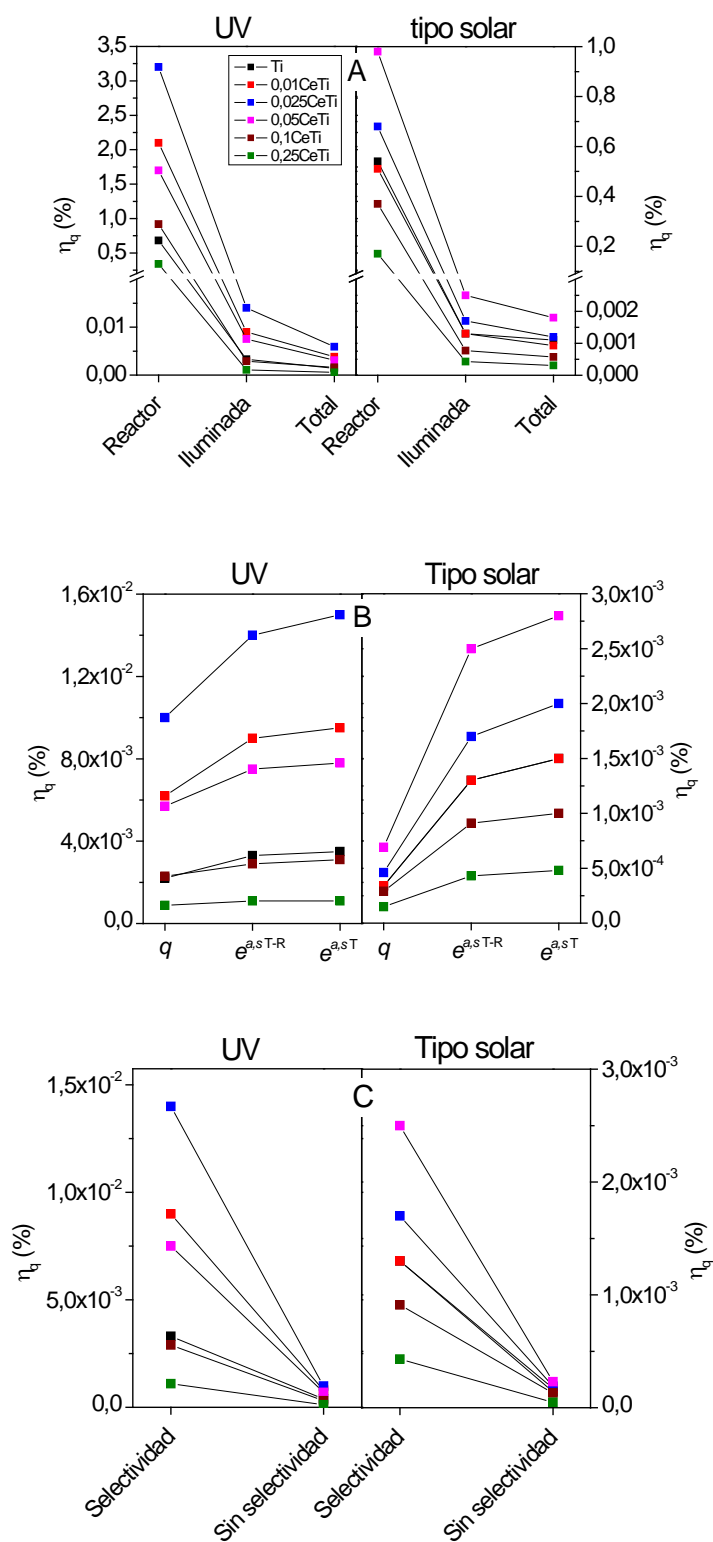


Figura 5.1 Valores de eficiencia cuántica de las muestras seleccionadas para las condiciones estudiadas. (A) Variación del área catalítica utilizada para la determinación de la velocidad de reacción. (B) Variación del modelo de radiación que describe la interacción luz-catalizador. (C) Incluyendo o no la selectividad al contar las cargas que se requieren para transformar una molécula de tolueno en los respectivos productos.

Esto lleva obviamente a diferencias importantes en los valores de eficiencia cuántica aparente respecto a la eficiencia cuántica determinada utilizando los modelos más estrictos T y T-R. Por tanto, si se utiliza el flujo de radiación sin tener en cuenta las propiedades ópticas de los catalizadores la eficiencia (cuántica aparente) disminuye por un factor máximo de 4. Esto puede llevar a cometer errores al comparar catalizadores utilizando este parámetro, principalmente cuando existen diferencias marcadas en las propiedades ópticas como es el caso estudiado.²⁰

Estos resultados permiten afirmar que el uso de las aproximaciones simples produce tendencias diferentes en los valores de la eficiencia cuántica, mientras determinar la velocidad de reacción usando el área del reactor sobreestima el valor real de la eficiencia cuántica (Panel A de la Figura 5.1), el uso del flujo neto de radiación o no tener en cuenta la selectividad subestiman su valor real (Panel B/C de la Figura 5.1).

Determinar la influencia real de cada uno de los factores sobre la eficiencia cuántica no es una tarea fácil teniendo en cuenta principalmente, que el análisis multinivel que se realiza enmascara los resultados. No obstante, en nuestro caso y considerando que los materiales de interés catalítico presentan relativamente altas áreas superficiales de aproximadamente $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el factor área catalítica podría ser determinante en la determinación de la eficiencia cuántica. Sin embargo, estas diferencias son parcialmente contrarrestadas debido al efecto de cancelación entre los factores del numerador y denominador de la Ecuación 4.37.

En relación a la influencia del modelo de radiación y las propiedades morfológicas entre muestras, lo más interesante es la comparación de los valores de eficiencia cuántica determinados utilizando los dos niveles de aproximación para el cálculo de la velocidad local de absorción de fotones (T y T-R) de la Figura 5.1B, y los valores obtenidos al utilizar el área real iluminada y el área determinada por mediciones de área BET que se muestran en el panel A de la Figura 5.1. En estos casos, las tendencias de los valores también son similares bajo las dos fuentes de iluminación lo que indica que considerar los efectos de sombreado entre aglomerados o la transmitancia en el modelo de radiación más completo (T-R) aumenta o reduce, respectivamente, los valores de eficiencia cuántica independientemente del tipo de radiación utilizada. Es necesario destacar sin embargo, que los valores de área real iluminada a diferencia del área total determinada por mediciones de área BET (y del área del reactor), tiene una dependencia respecto al tipo de

iluminación, lo cual es consecuencia de las diferencias obtenidas en el camino libre efectivo (ver Tabla 4.3) según se analizó en la Sección 4.2.1 del Capítulo 4.

Por tanto, se puede concluir que el efecto de la reflectancia es relativamente simple de predecir, provocando en todos los casos una disminución de los valores calculados de la eficiencia cuántica, mientras la tendencia de los valores obtenidos considerando el área real, si bien provoca siempre un aumento en la determinación de los valores de eficiencia cuántica respecto a los determinados utilizando el área total, depende de manera importante de la morfología de las muestras y la fuente de iluminación.

5.1.4. Propiedades fotocatalíticas. Interpretación general

Las Figuras 4.26A y B muestran que los valores de eficiencia cuántica siguen una tendencia similar a la de la velocidad de reacción (Figuras 4.16A y B) obteniéndose un valor máximo para las muestras 0,025CeTi y 0,05CeTi bajo radiación UV y tipo solar, respectivamente. Los factores de mejora en cada caso se muestran en la Tabla 5.1. Por otra parte, en la Figura 4.26B correspondiente a los experimentos con luz tipo solar, se observa como el decaimiento es más brusco (respecto a la velocidad de reacción) en las muestras con alto contenido de CeO_x lo cual es especialmente apreciable en la muestra 0,25CeTi.

Estos resultados sugieren que si bien el incremento en la absorción de luz en la zona del espectro electromagnético mejora la actividad de los sistemas al utilizar luz tipo solar, la mayor contribución a la actividad viene dada por modificaciones físico-químicas relacionadas con la estructura de los materiales.

Por tanto, el contacto entre los dos componentes modifica las propiedades catalíticas, lo cual no puede ser el resultado de un efecto simple de transferencia y separación de cargas debido a efectos de nivelación entre las correspondientes bandas de conducción y valencia de los óxidos puros. Aunque la posición de la banda de valencia y de conducción para el CeO_x puro depende en gran medida del método de preparación, en el caso del CeO_x preparado por microemulsiones (energía de banda prohibida 2,55 eV),⁷ el contacto con la fase anatasa podría producir el movimiento de huecos y electrones desde el TiO_2 hacia la superficie del CeO_x . Este desplazamiento no es fotocatalíticamente eficiente y provocaría una disminución de la actividad.^{21,22} En este caso, la presencia de especies reducidas de Ce^{3+} debería favorecer la movilidad de carga y con esto la recombinación.^{21,22}

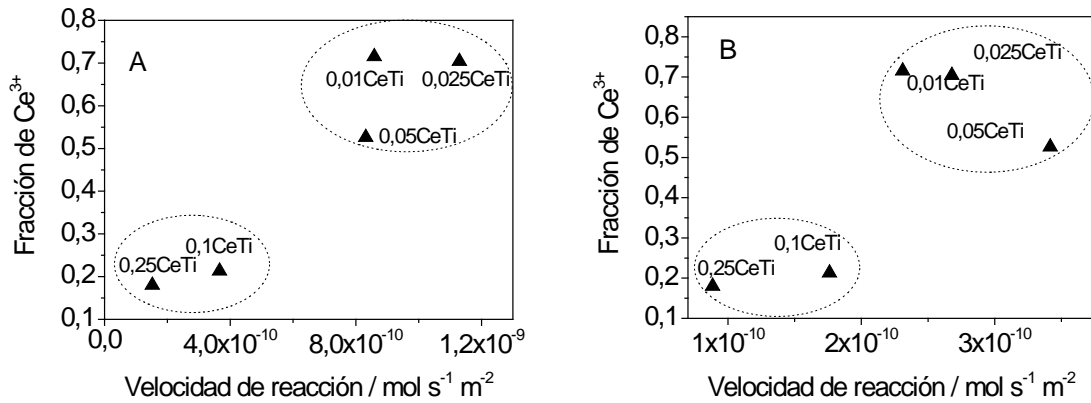


Figura 5.2 Correlación entre la velocidad de reacción y la fracción de Ce³⁺ detectada por XPS. (A) UV y (B) tipo solar.

Por otra parte, la existencia de un máximo en la actividad localizado a relativamente baja concentración de CeO_x muestra que este componente mejora la actividad en presencia de entidades de CeO_x con características morfológicas/electrónicas específicas.

La correlación de la fracción de Ce³⁺ con la velocidad de reacción bajo ambas fuentes de iluminación, que se muestra en la Figura 5.2, indica que el factor principal para el incremento de la velocidad de reacción depende directamente de la presencia de esta especie reducida en el material. Como se mencionó anteriormente, los estados reducidos Ce³⁺ pueden alterar la banda de conducción de la fase fluorita pero también permite la localización eficiente de los electrones de la banda de conducción de la fase anatasa generados tras la fotoexcitación. Los sitios necesarios para estabilizar estas especies en la estructura de la fase fluorita (principalmente en la interfase CeO_x-TiO₂) no están claramente definidos, pero están relacionados con las vacantes de oxígeno requeridas para lograr la neutralización de cargas en presencia de Ce³⁺. La Figura 5.2 muestra por tanto, que la presencia de estados reducidos Ce³⁺ y vacantes de oxígeno divide la serie xCeTi en dos grupos. El primero de estos grupos incluye a las muestras con una alta fracción de estados reducidos Ce³⁺, mayores al 50 % atómico en superficie, en los cuales se producirían mayor cantidad de huecos. El segundo grupo, con una baja fracción de la especie reducida Ce³⁺, menores al 25 % atómico en superficie, puede relacionarse con una baja generación de huecos y por tanto de radicales hidroxilo. Este análisis indica que una adecuada relación Ce³⁺/Ce⁴⁺ juega un papel determinante para interpretar la actividad, o lo que es lo mismo, la estructura de la fase fluorita define el comportamiento de los estados reducidos Ce³⁺ y las vacantes de oxígeno. Previamente se ha demostrado que las vacantes de oxígeno modifican la capacidad de captura de electrones por parte de

la fase fluorita en función de su naturaleza y que dicha naturaleza está determinada por el tamaño de partícula primario del CeO_x y otras variables morfológicas.^{6,11,23} Confirmar este hecho en nuestro sistema requeriría la utilización de técnicas sofisticadas para analizar exclusivamente la interfase $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ y su relación con las vacantes de oxígeno, así como estudios de las propiedades físico-químicas de estas, lo cual está fuera de los objetivos de este trabajo. En el caso de la serie estudiada, la interfase $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ favorece la presencia de estados reducidos de Ce^{3+} en al menos un factor de 12,5 (considerando los efectos de la fase anatasa en las partículas de CeO_x entre 8-10 nm) e incrementa la actividad de los sistemas.

Este análisis concuerda con los resultados de fotoluminiscencia que se muestran en las Figuras 3.10 y 3.11. En este sentido y teniendo en cuenta la variedad de resultados en la identificación de los picos de emisión de CeO_x y sistemas compuestos como el $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$,²⁴⁻²⁷ lo más interesante es que existe una clara diferencia entre las intensidades de fotoluminiscencia de las muestras con bajo contenido de CeO_x y las muestras con alto contenido de CeO_x . En ambos casos, la disminución de la intensidad para las muestras 0,01CeTi, 0,025CeTi y 0,05CeTi respecto a las muestras 0,1CeTi y 0,25CeTi sugieren la creación de nuevos canales de desexcitación que estarían localizados preferentemente en la interfase antes mencionada y que dicha disminución de la fotoluminiscencia sería el resultado de la disminución de los procesos de recombinación.

En el caso de las muestras excitadas con luz UV, este análisis puede realizarse directamente sobre los espectros que se presentan en la Figura 3.10 debido a la similitud en la capacidad de absorción en este intervalo de longitud de onda. Sin embargo, en el caso de los espectros obtenidos bajo luz visible, dicho análisis está relativamente enmascarado por las diferencias en la absorción en dicha zona del espectro electromagnético. Para completar este análisis se obtuvieron los espectros simulados de las respectivas mezclas físicas de las diferentes muestras de acuerdo a la relación molar de cada uno de los componentes puros CeO_x y TiO_2 , los cuales se muestran en la Figura 5.3.

La comparación de los espectros de las muestras reales y las correspondientes mezclas físicas teóricas permiten analizar más claramente el efecto del CeO_x en estas condiciones de iluminación. En el panel A de la Figura 5.3 puede observarse como la intensidad de los espectros correspondientes a las mezclas físicas son mayores a los correspondientes a las muestras reales con la misma composición, lo cual es una prueba de que la interfase y las

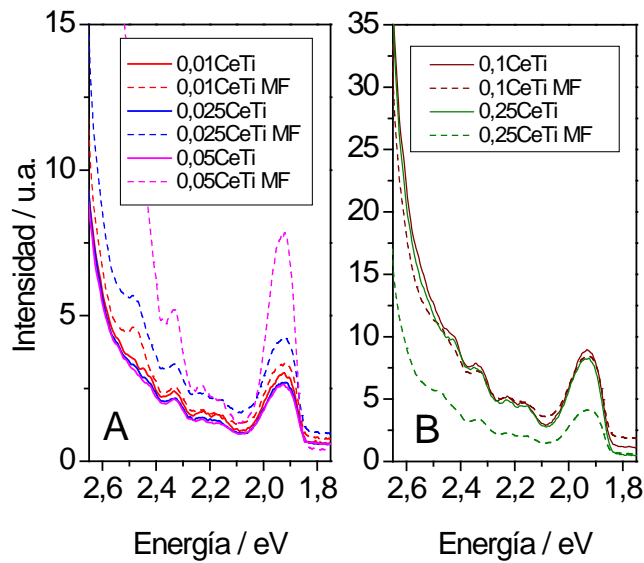


Figura 5.3 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras $x\text{CeTi}$ reales y las correspondientes mezclas físicas (MF) bajo excitación de 420 nm.

vacantes aniónicas están actuando como captadores de electrones disminuyendo drásticamente la recombinación de estos sistemas. Nótese que esto solo ocurre para las muestras con alto contenido de la especie Ce^{3+} y que estas modificaciones son especialmente apreciables en las muestras $0,025\text{CeTi}$ y $0,05\text{CeTi}$. Por otro lado, en la muestra $0,1\text{CeTi}$ no se aprecian variaciones entre el espectro real y la mezcla física, mientras los espectros de la muestra $0,25\text{CeTi}$ real presentan una intensidad mayor que la teórica. Estos comportamientos indican claramente que a altas concentraciones de CeO_x y con la disminución de la concentración de especies reducidas Ce^{3+} , la interfase catalíticamente eficiente desaparece, favoreciendo la movilidad electrónica y propiciando la recombinación de los huecos generados por la fase anatasa.

Todo lo discutido sugiere que en los sistemas $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ eficientes, los procesos fotocatalíticos que ocurren en la interfase pueden describirse por el esquema que se muestra en la Figura 5.4A. Nótese que en este esquema solo se han tenido en cuenta los fenómenos electrónicos que definen el incremento de actividad de los sistemas fotocatalíticamente eficientes respecto a la referencia Ti. La caída de la eficiencia cuántica en los sistemas con altos contenidos de cerio sugiere que la mayor parte de la energía absorbida por el CeO_x en el intervalo de la luz visible no produce química. El nuevo nivel energético intermedio situado entre la banda de valencia y la banda de conducción del CeO_x captaría eficientemente electrones provenientes de la fase anatasa incrementando el número de huecos disponibles para generar química. Estos sitios

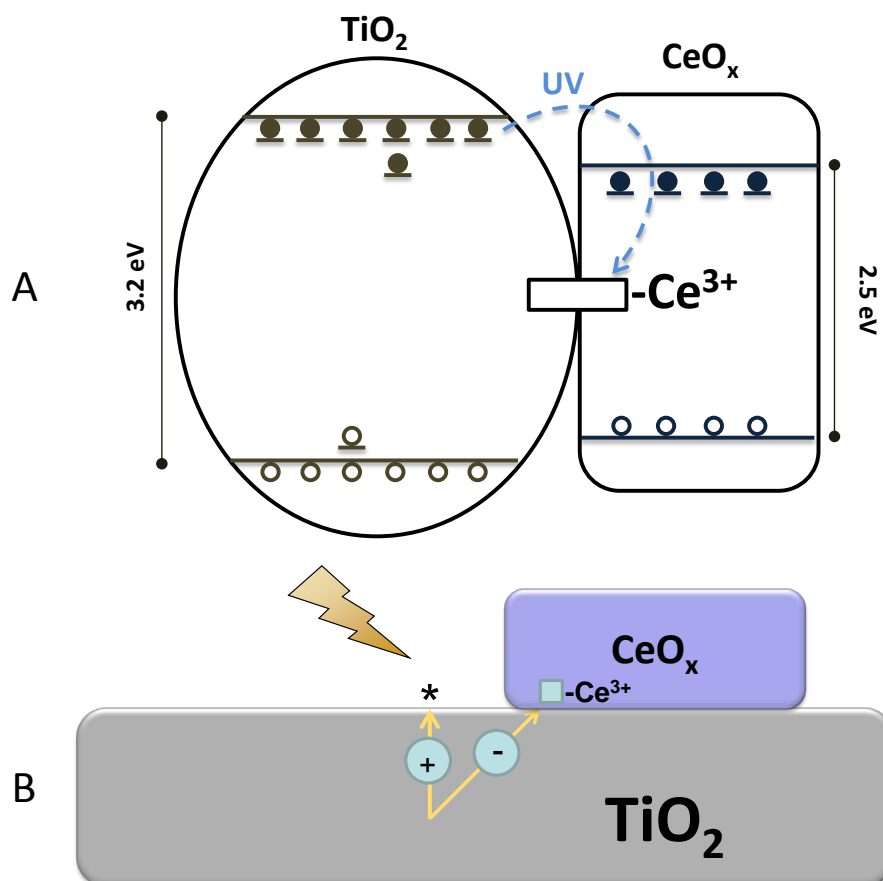


Figura 5.4 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$. En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.

activos, como se muestra en la Figura 5.4B, se encuentran preferentemente en la superficie del TiO_2 teniendo en cuenta que no existen variaciones considerables en la selectividad hacia los dos productos de reacción.

5.2. SISTEMA BINARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO/DIÓXIDO DE TITANIO

5.2.1. Análisis estructural y electrónico

Las muestras que conforman esta serie y los resultados del análisis elemental realizado se resumen en la Tabla 3.5. Las isotermas de absorción-desorción de nitrógeno que se muestran en la Figura 3.15A presentan la forma característica anteriormente comentada para los óxidos mesoporosos, sin embargo se puede destacar la ligera disminución de la cantidad de gas adsorbida para las muestras con 2 y 4 % de $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Esta disminución se ve reflejada también en la distribución de poros que se muestra en la Figura 3.15B, en la cual se observa que las muestras con bajo contenido de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presentan un perfil muy

similar a la referencia Ti, mientras la muestra 4g/Ti se separa ligeramente de la tendencia del resto de la serie. En el caso de la referencia g, puede verse en la Figura 3.15B la existencia de meso y macroporos. Adicionalmente, aunque el componente g-C₃N₄ presenta una relativa baja área superficial de 26,8 m² g⁻¹, los materiales binarios muestran valores de área superficial muy similares a lo de la referencia Ti, tal y como reflejan los datos de la Tabla 3.6. Esto es un resultado esperado considerando la relativamente baja interacción química que se logra con el método de deposición por humedad incipiente en comparación con el tratamiento previo de calcinación para obtener el TiO₂. Como se observa en la Tabla 3.6, esta conclusión es extensible al resto de las propiedades morfológicas.

Utilizando la técnica difracción de rayos X (ver Figura 3.16), solo se detectó la fase anatasa en la referencia Ti y las muestras xg/Ti. La fase anatasa nanoestructurada muestra tamaños de partícula primaria en torno a los 12 nm, según puede verse en la Tabla 3.7. Además, las microtensiones y los parámetros de celda confirman de manera definitiva que el contacto con la fase del componente polimérico no altera la estructura de la fase anatasa, resultado que es concordante con el estudio morfológico antes mencionado. En particular, puede descartarse la presencia de dopado al no observarse variaciones importantes en los volúmenes de celda de la fase anatasa ($136,4 \pm 3 \text{ \AA}^3$). En la Figura 3.16, puede observarse también el patrón de rayos X de la referencia g, la cual está dominada por la acumulación de capas de la cara (002).

Para proveer información de la fase minoritaria g-C₃N₄, que no fue posible detectar utilizando XRD, se realizó un estudio utilizando espectroscopia IR. De acuerdo a la identificación realizada en la Sección 3.2.3 del Capítulo 3, se puede observar en la Figura 3.17 que las contribuciones asociadas al componente g-C₃N₄ en los sistemas binarios se observan en los sistemas compuestos que presentan una concentración de g-C₃N₄ igual o superior al 1 % en peso. Además, como se indicó en la 3.2.3 del Capítulo 3, la similitud de los espectros evidencia la estabilidad del componente polimérico en la superficie de la fase anatasa.

Los resultados relacionados con la interacción de los componentes que conforman este sistema binario fueron ampliados utilizando microscopia de transmisión. Una selección de imágenes TEM se muestran en la Figura 3.18. En la referencia g que se muestra en la Figura 3.18 (Paneles A y B), se observa la estructura laminar característica de este nanopolímero. Sin embargo no es sencillo identificar a simple vista este componente en

los compuestos binarios analizados. En las imágenes seleccionadas de las muestras 1g/Ti y 4g/Ti puede observarse principalmente el componente dominante TiO_2 con tamaño primario de partícula similar a los presentados en la Tabla 3.7. No obstante, la mayoría de las zonas analizadas por EDX indican la presencia simultánea de carbono y nitrógeno (principalmente en las zonas oscuras) lo que demuestra tanto la presencia del g- C_3N_4 como el contacto que existe entre los dos componentes de los catalizadores. La contribución del componente g- C_3N_4 promedio determinado fue de 0,9 y 3,9 % molar respecto al TiO_2 , razonablemente cercana a la concentración real de las correspondientes muestras 1g/Ti y 4g/Ti.

Información adicional sobre la fase minoritaria g- C_3N_4 fue obtenida utilizando XPS. Las Figuras 3.20 y 3.21 muestran el resultado del ajuste de las regiones XPS C1s y N1s, respectivamente, para las muestras 1g/Ti y 4g/Ti y la referencia g. La contribución del enlace C-C muestra diferencias entre el g- C_3N_4 puro y los sistemas binarios. Estas diferencias son consecuencia de las distintas especies de carbono que lo forman. Las otras dos contribuciones pueden ser asociadas exclusivamente a la estructura del g- C_3N_4 ($\text{C}_3\text{-N}$ y N-C-N),²⁸⁻³⁰ por lo que se utilizaron para estudiar la estabilidad de este componente (Figura 3.20). Sus valores de energía de ligadura y relación entre concentraciones se mantienen relativamente constantes en toda la serie, lo cual indica que no existen diferencias apreciables en el componente g- C_3N_4 . Esta misma conclusión puede obtenerse al analizar la región XPS N1s, que se presenta en la Figura 3.21. En este caso, las correspondientes contribuciones presentan valores relativamente constantes de energía de ligadura e intensidad. También fue identificado el TiO_2 , esto es, presencia mayoritaria como Ti^{4+} , de acuerdo a los valores de energía de ligadura de la región XPS Ti2p y O1s de acuerdo a los datos presentados en el Capítulo 3.

La absorción de luz, representada por los espectros UV-vis por reflectancia difusa (ver Figura 3.14) muestra que esta propiedad, para todos los compuestos binarios, está dominada por la fase anatasa con el borde de absorción centrado en torno a 380 nm. Se observa también que el componente puro g- C_3N_4 es capaz de absorber luz con una longitud de onda de hasta 450-480 nm. Los espectros para las muestras binarias muestran un ligero aumento en la absorción a longitudes de onda alrededor de 400 nm, lo cual es claramente una contribución del componente polimérico. Esta pequeña contribución se ve reflejada cuantitativamente en los valores de energía de banda prohibida que se resumen en la Tabla 3.6. El material g- C_3N_4 muestra un valor de energía de banda prohibida

(considerándolo un semiconductor indirecto) de 2,70 eV, en concordancia con los valores que pueden encontrarse en la literatura.³¹

5.2.2. Actividad fotocatalítica. Interpretación general

La velocidad de reacción expresada por unidad de superficie de catalizador para las muestras y referencias de la serie muestran un valor máximo situado entre las muestras con un 0,5 y 1 % en peso del componente g-C₃N₄, independientemente del tipo de radiación utilizada (Figuras 4.16C y D). Los factores de mejora de este observable para estas dos muestras se resumen en la Tabla 5.2. Tras el máximo, la actividad decae obteniéndose compuestos que presentan peor fotoactividad que la referencia Ti. Estas son: la muestra 4g/Ti en el caso de los experimentos con luz UV y las muestras 0,25g/Ti, 2g/Ti y 4g/Ti para los experimentos realizados con luz tipo solar. En ambas condiciones de iluminación, la referencia g muestra una muy pobre actividad.

Tabla 5.2 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de las muestras 0,5g/Ti y 1g/Ti respecto a la referencia Ti.

	0,5g/Ti		1g/Ti	
	Factor de mejora		Factor de mejora	
	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
Velocidad de reacción	1,4	1,2	1,3	1,2
Eficiencia cuántica	1,6	1,2	1,6	1,2

En la Figura 3.25 se presenta la selectividad de los materiales respecto al componente mayoritario TiO₂. En todos los casos se obtuvo benzaldehído y CO₂ como productos de la reacción. Puede apreciarse una ligera tendencia que sugiere la presencia de un valor máximo hacia la oxidación completa en la muestra 1g/Ti para los experimentos con luz UV. Una ligera disminución gradual de la selectividad hacia el producto CO₂ puede apreciarse en los experimentos realizados bajo iluminación de luz tipo solar, desde la muestra 0,25g/Ti hacia las muestras con mayores contenidos del componente g-C₃N₄. En el caso de la referencia g, la selectividad es muy cercana al 50 % para cada producto bajo luz UV, mientras que bajo luz tipo solar se ve favorecida la obtención del producto de oxidación parcial frente al CO₂.

El valor máximo de eficiencia cuántica obtenido, tal y como puede verse en las Figuras 3.26C y D, corresponde a la muestra 0,5g/Ti independientemente de la fuente de excitación utilizada. Sin embargo, se observa que en el caso de la fuente de irradiación UV, existe un máximo bien definido mientras que cuando se utilizó la luz tipo solar el máximo está situado en la región comprendida entre la muestra 0,5g/Ti y

1g/Ti. Los factores de mejora de este observable para ambas muestras y fuentes de iluminación se resumen en la Tabla 5.2.

Para interpretar el origen de este incremento de actividad, se realizaron estudios de fotoluminiscencia presentados en las Figuras 3.22 y 3.23. Considerando la similitud entre las muestras respecto a la capacidad de absorción, los espectros de fotoluminiscencia pueden analizarse directamente para ambas fuentes de iluminación. En los experimentos que se presentan en la Figura 3.22 se observan unos patrones de fotoluminiscencia muy similares a los de la fase anatasa hasta la muestra 1g/Ti pero con intensidades superiores. Debido a que los catalizadores 0,5g/Ti y 1g/Ti fueron los que mostraron mayor actividad fotocatalítica, este hecho sugiere la creación de nuevas rutas de desexcitación provocadas por la movilidad de cargas entre los dos componentes. De acuerdo con el esquema simplificado que se muestra en la Figura 5.1, la interacción entre los componentes podría generar nuevos canales de desexcitación y la aniquilación de electrones de la fase anatasa con huecos del componente polimérico. Esto provoca la disminución de la recombinación de cargas en la fase anatasa, lo que se traduce en un incremento de la actividad.³²⁻³⁴ Esta interpretación justifica el gran incremento en la intensidad observada entre 2,75 y 2,25 eV, y concuerda con análisis realizados por otros autores en presencia de g-C₃N₄ y semiconductores.³⁵ En las muestras con contenido del componente g-C₃N₄ superior al 1 % en peso, se detectó un perfil de luminiscencia más similar al del componente g-C₃N₄ puro, pero con menores intensidades. Esto pudiera explicarse considerando una posible disminución en la capacidad de captar electrones del componente g-C₃N₄. No obstante, considerando el alcance de este estudio, no es posible una única interpretación de este comportamiento.

Bajo excitación con luz visible (Figura 3.23), los espectros están dominados por la banda ancha característica del componente g-C₃N₄, lo cual es un comportamiento esperado considerando las correspondientes energías de banda prohibida de cada componente. Bajo estas condiciones, la intensidad de luminiscencia disminuye obteniéndose un mínimo en las muestras con contenido de g-C₃N₄ igual o menor al 0,5 % en peso. En este caso, el comportamiento se justifica considerando la existencia de nuevos canales de desexcitación. Estos canales pueden captar electrones desde el componente g-C₃N₄, pudiendo en este caso, involucrar a los estados localizados en uno o ambos componentes (ver Figura 5.5A). La diferencia

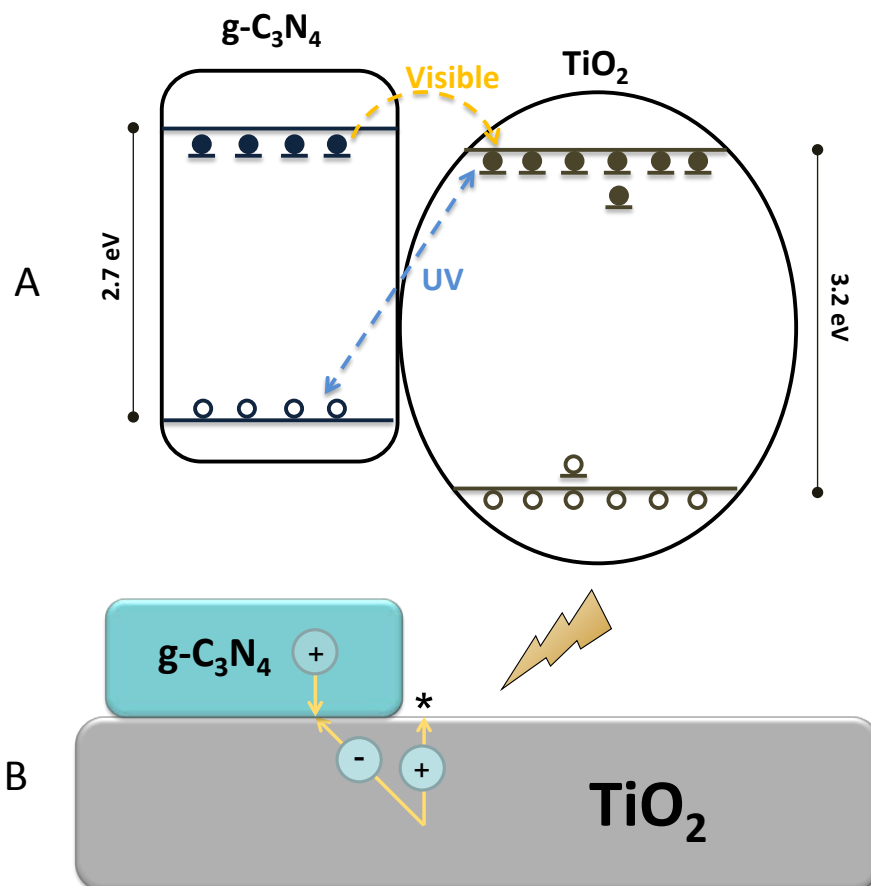


Figura 5.5 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.

entre las eficiencias de los canales de desexcitación entre las diferentes muestras puede estar relacionada con la situación energética específica de los estados localizados con respecto a la energía de Fermi del material compuesto.³⁶ Esta interpretación sugiere que la superficie del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es activa bajo radiación visible y contribuye a la actividad global bajo radiación tipo solar. En cualquier caso, la situación es relativamente compleja de analizar. Por un lado, la presencia de una superficie del componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$ activa está en concordancia con la mayoría de los trabajos anteriormente publicados.^{28,30,37-42} Sin embargo, en este caso, el comportamiento catalítico bajo iluminación UV y tipo solar es relativamente similar, indicando que la hipotética contribución del segundo mecanismo de desexcitación puede no ser determinante bajo luz tipo solar.

En cualquier caso, los resultados de fotoluminiscencia realizados bajo luz UV o visible indican la existencia del contacto entre los dos componentes y de acuerdo a los resultados de actividad, esta interfase sería crítica para mejorar las propiedades

fotocatalíticas en las muestras con un contenido de g-C₃N₄ entre 0,5 y 1 % en peso. Por tanto, independientemente de los detalles respecto al camino electrónico que surge entre los dos materiales al utilizar un tipo u otro de radiación, el incremento de la eficiencia fotocatalítica está fuertemente relacionado con dicha interfase.

Además, tal y como se ha comentado anteriormente, la selectividad hacia los dos principales productos de la reacción para los sistemas compuestos no varía de manera significativa. Esto sugiere que estos nuevos canales de desexcitación no implican la creación de nuevos centros activos o de manejo de carga sino el apoyo a los ya existentes en la superficie de la fase anatasa según puede observarse en el esquema que se muestra en la Figura 5.5B.

La interpretación completa de la actividad es compleja y puede no estar exclusivamente relacionada con los dos mecanismos de desexcitación antes mencionados. Dicha actividad fotocatalítica puede estar afectada por otros factores como la morfología o los efectos de apantallamiento de los sitios activos del TiO₂ por el componente g-C₃N₄, aunque las discretas variaciones que se detectaron en la mayoría de las propiedades (Tablas 3.6 y 3.7) indican que no deberían ser determinantes.

5.3. SISTEMA TERNARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO/ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

5.3.1. Análisis estructural y electrónico

Como se ha comentado en el Capítulo 3, para obtener el sistema ternario nitruro de carbono grafítico/óxido de cerio-dióxido de titanio, primeramente fue sintetizado el sistema óxido de cerio-dióxido de titanio (muestra 0,025CeTi de la serie anterior) y en una segunda etapa se depositó el material polimérico en la superficie de este. Los resultados del análisis elemental realizado que se presentan en la Tabla 3.8, demuestran que se logró la estabilización del componente CeO_x sobre el TiO₂ correctamente y que las cantidades del material polimérico depositado en la superficie corresponden razonablemente con los valores teóricos.

La forma de las isothermas presentadas en la Figura 3.27A (tipo IV e histéresis H2), son destacablemente similares entre los sistemas ternarios y el binario precursor (0,025CeTi). Además, la distribución de tamaño de poro de los catalizadores, que se muestra en la

Figura 3.27B, está dominada claramente por el óxido (ver diferencias respecto a la referencia g que se muestra en el panel interior de esta figura), con una campana razonablemente simétrica centrada aproximadamente en 6 nm, confirmando el carácter mesoporoso de las muestras. La referencia g, tal y como se comentó en la Sección 5.2.1 muestra la presencia de meso y macroporos.

Esta similitud se refleja cuantitativamente en los parámetros morfológicos resumidos en la Tabla 3.9. Las propiedades del sistema ternario nitruro de carbono grafítico/óxido de cerio-dióxido de titanio, de manera similar al nitruro de carbono grafítico/dióxido de titanio, están dominadas por el compuesto obtenido utilizando el método de microemulsión; en este caso el material binario 0,025CeTi y en última instancia por el componente mayoritario TiO_2 . Además de las diferencias entre la referencia Ti y 0,025CeTi comentadas anteriormente (Secciones 5.1.1 y 5.2.1), las propiedades de los sistemas ternarios se mantiene sin modificaciones destacables, lo cual corrobora que la deposición del componente g- C_3N_4 no afecta el sistema estable de óxidos obtenidos tras el tratamiento de calcinación.

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 3.28, muestran claramente la presencia mayoritaria de la fase anatasa en todos los sistemas. Se ha incluido el espectro de la referencia g, que muestra la forma característica comentada anteriormente y que permite visualizar que no es posible detectar ninguno de los componentes minoritarios utilizando esta técnica. La Tabla 3.10 resume los parámetros cristalográficos de la fase anatasa detectada. Como conclusión principal, se demuestra la ausencia de dopado de la estructura anatasa considerando que los parámetros de celda y el volumen de la celda no se modifican de forma apreciable.

Similares conclusiones a las obtenidas del análisis de los espectros IR en las muestras xg/Ti se obtienen en esta serie. Los espectros confirman la estabilidad del componente g- C_3N_4 . Es posible destacar en este sentido, según se observa en la Figura 3.29, la estabilidad de las bandas en la región $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, las cuales están asociadas exclusivamente a la estructura $\text{-C}_6\text{N}_7$.

Siguiendo la secuencia de análisis, se realizó un estudio de microscopia con el objetivo de obtener más información de la morfología e interacción de los componentes que forman estos sistemas. La baja concentración de los componentes CeO_x y g- C_3N_4 hace difícil su apreciación a simple vista en la Figura 3.30, sin embargo el análisis de EDX realizado

sobre varios aglomerados confirma la presencia de ambos en la estructura de los nuevos materiales. En varias de las zonas oscuras mostradas en la Figura 3.30 se detectaron por EDX concentraciones de CeO_x entre 1 y 5 % molar, así como una contribución promedio razonablemente concordante (1,5 y 4,3 % molar de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, para las muestras 1g/0,025CeTi y 4g/0,025CeTi, respectivamente) con los porcentajes en peso reales determinados por análisis elemental. Las placas de TiO_2 con tamaños de partícula primario cercanas a los reportados en la Tabla 3.10 para las dos muestras son fácilmente observables. Además, tal y como se comentó en la Sección 3.3.4 del Capítulo 3, en la parte inferior de las imágenes correspondiente a la muestra 4g/0,025CeTi, se observa una estructura laminar, característica del nanopolímero.

De acuerdo a los resultados comentados anteriormente obtenidos por espectroscopia IR, la estructura nanopolimérica se mantiene estable a lo largo de la serie, independientemente de la concentración de esta en la superficie de los correspondientes óxidos. Los estudios que se presentan a continuación realizados por XPS confirman esta conclusión cuantitativamente. Al igual que en la serie $x\text{g/Ti}$, las señales que pueden atribuirse exclusivamente al compuesto polimérico ($\text{C}_3\text{-N}$ y N-C-N) no sufren modificaciones importantes (Figuras 3.32 y 3.33). Similarmente, la relación entre la concentración de los picos en cada muestra y el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se mantiene en valores similares confirmando la estabilidad de este compuesto. Adicionalmente, los resultados relacionados a los componentes óxidos son similares a los anteriormente analizados, confirmando la presencia del TiO_2 (Ti^{4+}) como componente mayoritario y CeO_x rico en la especie reducida Ce^{3+} (según el análisis de la Sección 5.1.1).

Al igual que en las series anteriores, la capacidad de absorción de luz en las diferentes zonas del espectro electromagnético se investigó utilizando espectroscopia UV-vis. La Figura 3.26 muestra que los espectros están dominados por el componente mayoritario TiO_2 y la correspondiente caída de la intensidad absorbida a partir de 380 nm. Adicionalmente se observa la influencia de los dos componentes minoritarios sobre el TiO_2 (acusada respecto al componente CeO_x y limitada respecto al componente $g\text{-C}_3\text{N}_4$). Esto significa que el desplazamiento del borde de absorción hacia la zona correspondiente al espectro visible está dominado por las transiciones que surgen con la inserción del componente CeO_x durante la síntesis por microemulsión (según lo comentado en la Sección 5.2.1). En este caso, a diferencia de la serie $x\text{g/Ti}$, la pequeña contribución en el desplazamiento de la capacidad de absorción hacia la zona del espectro

correspondiente a la luz visible provocado por el componente g-C₃N₄, se ve enmascarada por la contribución antes mencionada del CeO_x. Por tanto, la energía de banda prohibida (Tabla 3.9) no sufre modificación apreciable cuando se deposita en la superficie el componente polimérico, a pesar de la alta absorción que presenta este último en su forma pura (según se ha comentado anteriormente en la Sección 5.2.1).

5.3.2. Actividad fotocatalítica. Interpretación general

La fotoactividad de los materiales muestra la presencia de un máximo en el intervalo de concentración del componente g-C₃N₄ estudiado independientemente de la fuente de iluminación utilizada (Figuras 4.16E y F). Este máximo corresponde en ambos casos a la muestra con concentración igual a 1 % en peso respecto a la mezcla de óxidos CeO_x-TiO₂. Los factores de mejora de la actividad fotocatalítica respecto a la referencia Ti de esta muestra y la segunda con mayor actividad, 0,5g/0,025CeTi, bajo luz UV y tipo solar se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de la muestra 0,5g/0,025CeTi y 1g/0,025CeTi respecto a la referencia Ti.

	0,5g/0,025CeTi		1g/0,025CeTi	
	Factor de mejora		Factor de mejora	
	UV	Tipo solar	UV	Tipo solar
Velocidad de reacción	2,7	1,6	3,7	2,6
Eficiencia cuántica	4,6	1,4	3,9	2,6

La inclusión del componente g-C₃N₄ modifica muy levemente la velocidad local de absorción de fotones (Figuras 4.22 y 4.23). Las variaciones en la selectividad entre muestras son también pequeñas (Figura 3.37), aunque al igual que en las series anteriores están favorecidas en todos los casos hacia la obtención del producto obtenido por la oxidación total de la molécula orgánica. Solo es destacable el hecho de que en este caso, la muestra más activa (1g/0,025CeTi) no presenta la mayor selectividad hacia el producto CO₂ bajo iluminación UV.

Los resultados de los cálculos de la eficiencia cuántica bajo iluminación UV muestran que al considerar tanto las propiedades químicas como ópticas, el máximo único situado en la muestra con 1 % de g-C₃N₄ en peso se convierte en una región que comprende las muestras 0,5g/0,025CeTi y 1g/0,025CeTi y la referencia 0,025CeTi. Esto está relacionado con las variaciones en la selectividad de las muestras, una vez que como se aprecia en la Figura 4.22, la velocidad de absorción de fotones no se modifica de manera significativa entre las muestras respecto al contenido de g-C₃N₄. En el caso de los experimentos con

luz tipo solar, el máximo situado a una concentración de 1 % en peso del componente nanopolimérico se mantiene. Los factores de mejora de este observable para las dos muestras y ambas fuentes de iluminación se resumen en la Tabla 5.3.

Por tanto, el máximo en el caso del sistema ternario se obtiene en la región entre 0,5 y 1% de g-C₃N₄ en peso de igual forma que para el sistema binario xg/Ti, lo cual según se discutió en la sección anterior tiene raíz en eventos fotoquímicos complejos que no ocurren en el caso de los componentes CeO_x, g-C₃N₄ y TiO₂ puros, y sugiere que la interacción entre los componentes juega un papel crucial en la fotoeliminación de tolueno.

En los sistemas binarios, tal y como ha sido discutido en las secciones anteriores, las propiedades de luminiscencia varían de manera más o menos significativa respecto a la referencia Ti. En ambos casos (UV y tipo solar), según sugieren los resultados de fotoluminiscencia, se crean nuevos canales de desexcitación inherentes a los sistemas binarios y no a los componentes puros (Figuras 3.34 y 3.35). Con el nanopolímero, este nuevo canal permite la captura de electrones desde la fase anatasa, los cuales pueden luego recombinar con huecos generados por el g-C₃N₄ (poco determinantes en la actividad) aumentando de esta forma la señal de fotoluminiscencia respecto al óxido de referencia. En el caso del componente CeO_x, parte de los electrones generados por los sitios activos del TiO₂ son capturados en la interfase CeO_x-TiO₂ por las vacantes de oxígeno, disminuyendo ligeramente la fotoluminiscencia. Como consecuencia, los espectros de los sistemas ternarios tienen una tendencia a aumentar la fotoluminiscencia. Una representación esquemática de estos procesos se muestra en la Figura 5.6A. Independientemente de la naturaleza de las especies en superficie en ambos casos se favorece la captura de electrones desde la fase anatasa, ya sea por su captura por parte de las vacantes aniónicas de la interfase CeO_x-TiO₂ como por la recombinación de estos con huecos generados por el componente g-C₃N₄. En ambos casos el resultado final es el incremento del número de huecos en la superficie del TiO₂ y el consiguiente aumento de la actividad de los sistemas independientemente del tipo de luz utilizada.

Adicionalmente y teniendo en cuenta los niveles de modificación de todas las propiedades estudiadas y los resultados de actividad y eficiencia cuántica, se espera que la captura de electrones se realice más eficientemente por el componente CeO_x señalado en el esquema de la Figura 5.6 por una flecha más gruesa.

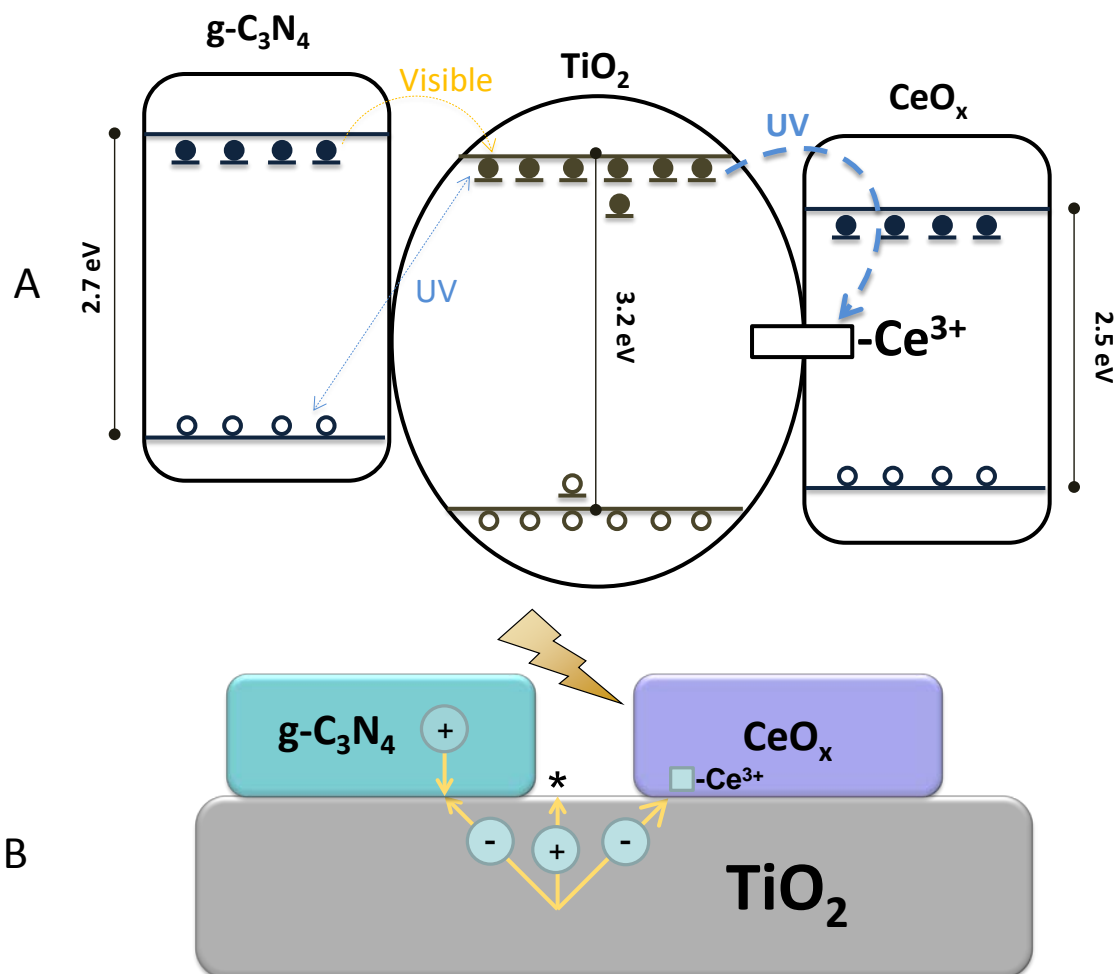


Figura 5.6 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos g-C₃N₄/CeO_x-TiO₂. En la Figura B, el asterisco representa los sitios activos en superficie.

De igual forma que en la serie xg/Ti, las pequeñas variaciones de selectividad en los materiales compuestos y sus diferencias respecto a la referencia g, sugieren que estos nuevos canales simplemente incrementan la eficiencia de los sitios activos en la superficie de la fase anatasa (ver Figura 5.6B).

5.4. SISTEMA TERNARIO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO MODIFICADO/ÓXIDO DE CERIO-DIÓXIDO DE TITANIO

5.4.1. Análisis estructural y electrónico

En los materiales ternarios, el componente CeO_x está presente en una concentración del 3±0,5 % molar en correspondencia con las muestras binarias y ternarias relacionadas, mientras que el Mn es solo detectado en la referencia g-Mn de acuerdo a los resultados

presentados en la Tabla 3.11. Considerando el porcentaje al cual el componente Mn está presente en el compuesto nitruro de carbono grafítico modificado (1 % peso), este no puede ser detectado en los sistemas binarios/ternarios correspondientes, por situarse por debajo del límite de detección. La importancia de mantener el componente de Mn a niveles bajos en los sistemas se justifica teniendo en cuenta que no es un material fotocatalíticamente activo (al menos en comparación con el componente mayoritario TiO_2) y su función es apoyar una adecuada movilidad de cargas en el sistema.

La Figura 3.39A presenta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales, las cuales mantienen el comportamiento que se analizó en secciones anteriores (tipo IV e histéresis H2). La misma conclusión se obtuvo del análisis de la distribución de poro (Figura 3.39B). A parte de esto, lo más destacable son las pequeñas diferencias detectadas al comparar la referencia g y g-Mn. Una ligera disminución de las cantidades absorbidas, reflejada también en la distribución de poros y parámetros de porosidad (Tabla 3.12) sugiere que parte del componente Mn ocluye ligeramente dichos poros al depositarse en la superficie del g- C_3N_4 , disminuyendo también el área superficial. Por tanto, las propiedades morfológicas que se muestran en esta tabla para los materiales, confirma nuevamente la limitada interacción que existe entre los materiales nanopoliméricos y los óxidos precursores.

Los parámetros cristalográficos de la fase anatasa obtenidos a partir de los espectros que se muestran en la Figura 3.40 y que se resumen en la Tabla 3.13, permiten descartar la existencia de dopado en la estructura del TiO_2 y confirma una vez más que los óxidos precursores dominan la mayoría de las propiedades estructurales. De igual forma que en los casos anteriores, no es posible detectar señales asociadas a los componentes minoritarios CeO_x , g- C_3N_4 y g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$.

Más interesante para estudiar el componente minoritario g- C_3N_4 , es el análisis que se obtuvo por IR (Figura 3.41). En este sentido, los resultados son los mismos que se obtuvieron para las series xg/Ti y xg/0,025CeTi descritos en las Secciones 5.2.1 y 5.3.1, las cuales confirman la estabilidad de los componentes nanopoliméricos.

Para completar el análisis morfológico de los fotocatalizadores y visualizar la interacción entre los componentes, se realizó un estudio de microscopía electrónica de transmisión, imágenes que se presentan en la Figura 3.42. La Figura 3.42A muestra una imagen de la referencia g-Mn donde puede apreciarse la estructura nanopolimérica de este compuesto y

la imposibilidad de detectar ninguna estructura o nanopartícula que pueda claramente asociarse al compuesto de Mn. En el resto de las imágenes puede observarse el componente TiO_2 con una morfología similar a sus correspondientes referencias mostradas anteriormente y la presencia de láminas del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$, tanto en la superficie del componente mayoritario como separadamente. Si bien la presencia del compuesto nanopolimérico es más apreciable en los paneles B y C, los análisis realizados por EDX indican la presencia simultánea de C/N en la mayoría de los puntos analizados ilustrando la interacción y el contacto del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificado con la especie de Mn, principalmente con la especie mayoritaria TiO_2 .

Del análisis por XPS se puede observar que las principales diferencias entre las muestras y referencias se detectan en la región XPS C1s y más específicamente al comparar las referencias g y g-Mn con el resto del sistemas binarios y ternarios, debido principalmente a las diferencias entre las diferentes especies que forman los correspondientes enlaces C-C. Al igual que en los sistemas anteriormente analizados, las contribuciones que pueden ser asociadas exclusivamente al $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en ambas regiones, C1s y N1s, ($\text{C}_3\text{-N}$ y N-C-N) mostradas en las Figuras 3.44 y 3.45, se mantienen razonablemente constantes a través de la serie, lo cual confirma la estabilidad de los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificado en la estructura de los nuevos materiales. Por XPS se observa también la ausencia de diferencias en las propiedades electrónicas de Ti y Ce respecto a las correspondientes referencias binarias.

En el caso de la región XPS Mn2p que se muestra en la Figura 3.43C, tal y como se describió en el Capítulo 3, se detecta la existencia de un pico situado a 641,1 eV, lo cual es compatible con el estado Mn^{2+} (oxo-hidróxido) y el estado Mn^{3+} (entorno puramente oxidico). Para determinar fehacientemente el estado de oxidación del Mn en el sistema se realizó un estudio utilizando EPR, resultados que se muestran en la Figura 3.46. La señales obtenidas muestran el espectro característico del componente puro $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ⁴³ y no se detectan diferencias apreciables en las señales en ausencia y presencia del catión Mn. Teniendo en cuenta esto, se puede inferir la ausencia de Mn^{2+} (estados paramagnéticos de alto y bajo espín que pueden ser detectados por EPR)⁴⁴ en el componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pudiéndose atribuir la señal detectada por XPS exclusivamente al estado Mn^{3+} oxidico.

En la Figura 3.38 se observa que el perfil de los espectros UV-vis puede agruparse en tres, la referencia Ti y los sistemas 1g/Ti y 1g-Mn/Ti, la referencia 0,025CeTi y los compuestos 1g/0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi, así como las referencias g y g-Mn. Los

espectros están dominados principalmente por el óxido o mezcla de óxidos obtenidos por microemulsión inversa según las transiciones $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ y $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+/4+}$ descritas en secciones anteriores. Este hecho se refleja cuantitativamente en los valores estimados de la energía de banda prohibida de los materiales analizados que se presentan en la Tabla 3.12.

5.4.2. Actividad fotocatalítica. Interpretación general

En las Figuras 4.16G y H se muestra la velocidad de reacción bajo radiación UV y tipo solar, respectivamente. Como puede verse, la muestra 1g-Mn/0,025CeTi presenta los valores más altos de actividad obtenidos en este trabajo. Los factores de mejora respecto a la referencia Ti para las dos fuentes de iluminación se resumen en la Tabla 5.4. Más interesante es la comparación de las muestras 1g/0,025CeTi y 1g-Mn/0,025CeTi con sus respectivas referencias binarias (1g/Ti, 1g-Mn/Ti) y 0,025CeTi. En el caso de las muestras 1g/0,025CeTi, 1g/Ti y 0,025CeTi los resultados sugieren que las mejoras en la actividad se deben principalmente a un efecto aditivo simple por parte de los dos componentes minoritarios. Sin embargo, en el caso de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi existe un efecto sinérgico o cooperativo entre los componentes que la conforman, lo cual se traduce en un incremento marcado de las propiedades catalíticas independientemente de la fuente de iluminación. Además, de acuerdo a los resultados presentados en la Figura 3.49, la asociación de la especie de Mn con el nanopolímero no incrementa la actividad de este nuevo material. Este resultado indica que los cationes de Mn no estarían favoreciendo la separación de cargas en el compuesto nanopolimérico^{30,45} o que estas cargas no son lo suficientemente energéticas para incrementar considerablemente la actividad de la referencia g-Mn respecto a su precursor, la referencia g.

Tabla 5.4 Factor de mejora de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi respecto a la referencia Ti.

	1g-Mn/0,025CeTi	
	Factor de mejora	
	UV	Tipo solar
Velocidad de reacción	4,9	4,3
Eficiencia cuántica	7,7	3,7

La muestra 1g-Mn/0,025CeTi también mostró los valores más altos de eficiencia cuántica para ambas fuentes de iluminación (Figuras 4.26G y H). Los factores de mejora de la eficiencia cuántica respecto a los valores obtenidos para la referencia Ti se resumen en la Tabla 5.4.

La selectividad, tal y como se muestra en la Figura 3.50 está dominada para ambas fuentes de irradiación por los respectivos óxidos (TiO_2 o $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$). Sin embargo en el caso de los experimentos con luz UV, la mejor muestra (1g-Mn/0,025CeTi) presenta los mayores valores de selectividad hacia el CO_2 mientras en el caso de luz tipo solar su selectividad está al nivel de su precursor, la muestra 0,025CeTi. En cualquier caso, estas variaciones son pequeñas y la principal conclusión es que al igual que en casos anteriores, los valores de selectividad son relativamente similares, estando favorecidos en todo caso hacia el producto de oxidación total para las muestras, a excepción de las referencias g-Mn y g.

Los estudios de fotoluminiscencia presentados en las Figuras 3.47 y 3.48 sugieren la creación de dos nuevos canales de desexcitación según el análisis realizado en las secciones anteriores. En ausencia de la especie de Mn los dos componentes (g- C_3N_4 y CeO_x) presentan en la superficie del TiO_2 contribuciones independientes, las cuales muestran una similitud destacable respecto a los correspondientes comportamientos de sus parejas binarias. Estos canales, independientemente de su naturaleza, favorecen la captura de electrones desde la fase anatasa ya sea en la interfase $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ o provocado por la recombinación de estos con huecos generados en el componente g- C_3N_4 . Considerando que el comportamiento de estos dos nuevos canales es similar a los descritos en el sistema ternario xg/0,025CeTi, lo más interesante son los resultados que muestran que las intensidades de fotoluminiscencia para los materiales en las cuales está presente el componente Mn (1g-Mn/Ti y 1g-Mn/0,025CeTi) disminuyen drásticamente respecto a sus correspondientes referencias (1g/Ti y 1g /0,025CeTi). Esto solo puede ocurrir si un nuevo centro de manejo de carga se crea en presencia del componente Mn (Figura 5.7). La presencia de nuevos sitios en la interfase en presencia de Mn provee modificaciones positivas en las propiedades de movilidad de carga en los sistemas, lo que se traduce en una disminución de los procesos de recombinación y la consecuente disminución de luminiscencia.

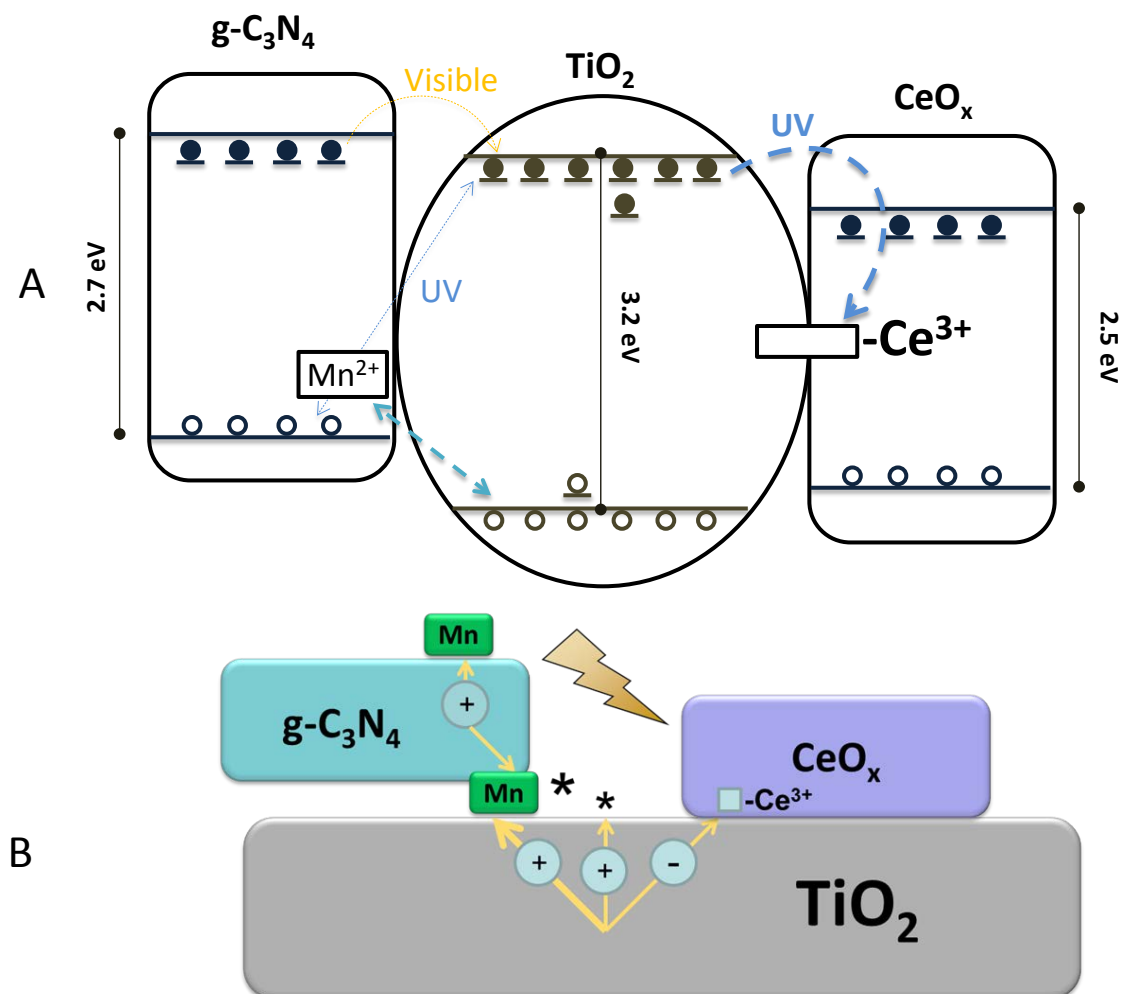


Figura 5.7 Representación esquemática de los principales eventos de manejo de carga (flechas) en los compuestos g-C₃N₄-MnO_x/CeO_x-TiO₂. En la Figura la B, los asteriscos representan los sitios activos en superficie.

5.5. ANÁLISIS ESPECTRO-CINÉTICO

Para interpretar la actividad de estos materiales complejos, se desarrolló un método de análisis gráfico que combina un estudio cinético con inclusión explícita de la interacción luz-catalizador y un estudio utilizando EPR según se ha descrito en la Sección 4.6 del Capítulo 4.

Según el procedimiento descrito en las Secciones 2.4.4 y 4.6, correspondiente a los Capítulos 2 y 4, respectivamente, se realizó un estudio cinético utilizando una ecuación intrínseca en donde se tuvo en cuenta todos los factores que afectan la velocidad de reacción estudiada. A partir de las constantes cinéticas obtenidas, se determinó el parámetro cinético, cuyos valores se encuentran resumidos en la Tabla 4.13. Este parámetro cinético, tal y como ha sido descrito en la Sección 4.6.3 del Capítulo 4,

relaciona los procesos de generación de huecos y recombinación de cargas e incluye el rendimiento cuántico primario y la concentración de sitios en superficie de acuerdo a la Ecuación 5.1.

$$\alpha_k = \sqrt{\frac{\bar{\phi}}{k_3}} k_1 [\text{Sitios}] \quad 5.1$$

Utilizando EPR, se determinó la velocidad de generación de radicales hidroxilo. Expresando este observable por unidad de transporte de carga, se obtuvo la Ecuación 5.2, llamado parámetro EPR (metodología y desarrollo matemático presentado en las Secciones 2.4.5 y 4.6 del Capítulo 2 y 4, respectivamente), cuyos valores se resumen en la Tabla 4.16 del Capítulo 4.

$$\alpha_k = \sqrt{\frac{\bar{\phi}}{k_3}} k_1 [H_2O]_{ads} \quad 5.2$$

El parámetro EPR utiliza un observable experimental, evolución en el tiempo del aducto *DMPO* – *OH*[•] durante los primeros minutos de reacción para cada muestra y el modelado correspondiente a la velocidad local de absorción de fotones. Por su parte, el parámetro cinético incluye la realización de 15 experimentos para cada muestra variando los diferentes factores según el diseño experimental descrito en la Sección 2.4.4.3 del Capítulo 2 y un complejo procedimiento de ajuste multivariable (detalles en la Sección 2.4.4.5 del Capítulo 2).

Ambas ecuaciones proveen información del comportamiento de los radicales hidroxilo durante la reacción, considerando que k_1 es la constante cinética de la reacción de generación de *OH*[•] y k_3 la constante cinética asociada a los procesos de recombinación (ver Tabla 4.10).

Para interpretar numéricamente el incremento de la actividad de la muestra más activa (1g-Mn/0,025CeTi) bajo iluminación UV, se utilizó el análisis espectro-cinético descrito en la Sección 2.4.5.6 del Capítulo 2. El objetivo principal es analizar la actividad de este complejo material como la suma de las diferentes contribuciones provocadas por el sistema binario CeO_x-TiO₂ y el MnO_xOH_y/TiO₂, y los efectos que pueden existir entre estos. El análisis de la velocidad de reacción en función de los dos parámetros (Figura 5.8) permite separar los efectos de los pares (CeO_x-TiO₂ y MnO_xOH_y/TiO₂). Para ello se han representado tanto la muestra más activa (1g-Mn/0,025CeTi) como las referencias Ti, 0,025CeTi y 1g-Mn/Ti. El comportamiento de la velocidad de reacción de las muestras

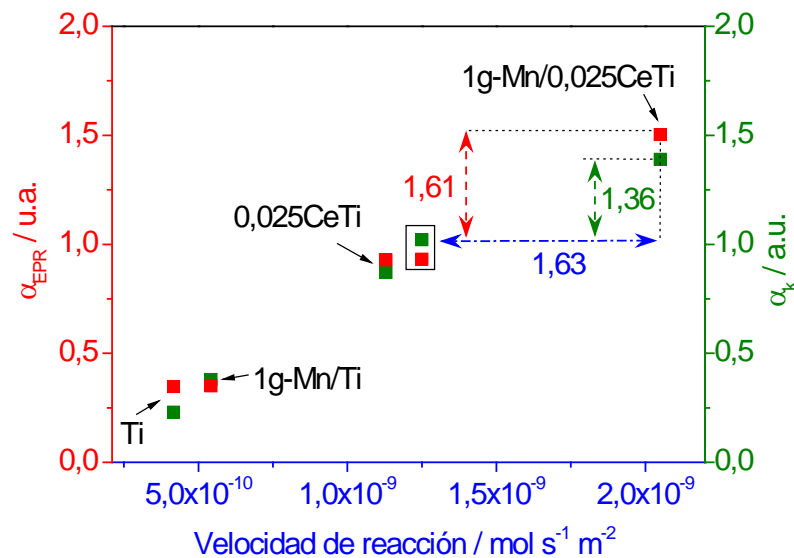


Figura 5.8 Correlación de los parámetros α_k y α_{EPR} en función de la velocidad de reacción para las muestras seleccionadas. Los símbolos en el recuadro muestran el valor para el sistema ternario teórico 1g-Mn/0,025CeTi.

respecto a estos dos observables demuestra claramente que todos los catalizadores están dominados por el factor común de las Ecuaciones 5.1 y 5.2, la relación $k_1/\sqrt{k_3}$. Nótese que estas ecuaciones contienen también el rendimiento cuántico primario, pero este puede considerarse constante a lo largo de la serie cuando las muestras son irradiadas con luz UV y los procesos de absorción están dominados por el componente mayoritario TiO_2 . La concentración de agua y de sitios en la superficie de los materiales también puede considerarse, en primera aproximación, como constantes entre los compuestos estudiados. Como se ha comentado anteriormente, esto es debido al dominio de la fase anatasa tanto en relación a la composición química de las muestras como a las propiedades de absorción y manejo de carga útil para generar química.

Para interpretar y separar las contribuciones antes mencionadas, se definió la Ecuación 5.3 que permite determinar el valor del parámetro cinético, EPR y la velocidad de reacción para la muestra teórica con una composición igual a la muestra estudiada (1g-Mn/0,025CeTi).

$$X(1\text{g-Mn}/0,025\text{CeTi, teórico}) = X(\text{Ti}) + \left(X(1\text{g-Mn}/\text{Ti}) - X(\text{Ti}) \right) + \left(X(0,025\text{CeTi}) - X(\text{Ti}) \right)$$

Donde X es la variable física observada (parámetro cinético, parámetro EPR o velocidad de reacción). Estos valores permiten la cuantificación (por comparación con el compuesto real 1g-Mn/0,025CeTi) de la interacción entre las diferentes especies que componen el sistema ternario y determinar si estas interacciones provocan un resultado negativo, nulo o positivo en la actividad. Los puntos correspondientes al sistema ternario teórico obtenidos de la suma de los dos sistemas de referencia binarios según la Ecuación 5.3 se muestra en un recuadro en la Figura 5.8.

En la Figura 5.8 se incluyen también los valores numéricos correspondientes a la función diferencia de los parámetros representados, obtenidos por diferencia entre los valores experimentales del sistema ternario y los obtenidos por la Ecuación 5.3. Los valores son en todos los casos positivos y corresponden a un incremento entre el 60-70 % (determinados según el parámetro EPR). De acuerdo a la discusión previa, los comportamientos que se presentan en la Figura 5.8 están asociados a la relación $k_1/\sqrt{k_3}$, lo que concuerda con la interpretación de los procesos de generación y captura de cargas.

De acuerdo al análisis anterior, se está en condiciones de afirmar que la disminución acusada de la fotoluminiscencia en los compuestos con el componente de Mn analizada anteriormente, se traduce en una disminución de los procesos de recombinación y más concretamente en el incremento subsecuente de la generación de radicales hidroxilo. Por tanto, esto es una nueva prueba robusta de que la inclusión de los cationes de Mn logra la creación de un camino adicional para la generación de huecos, fenómeno que no ocurre en sus respectivas parejas binarias, en las cuales el pequeño incremento en la actividad se debe a un efecto aditivo simple. Nótese que estas alteraciones fotoquímicas ocurren sin modificaciones de los componentes que conforman el sistema ternario, al menos cuando se compara con sus correspondientes referencias binarias.

En este punto, cabe destacar que estos resultados confirman por extensión los resultados analizados en las anteriores series de catalizadores (Figuras 5.4 y 5.6), en los cuales se planteó como hipótesis probable que la disminución de la fotoluminiscencia tenía su explicación en la disminución de la recombinación, provocando un aumento en la producción de radicales hidroxilo y por tanto en la actividad catalítica.

Esta separación física de dos sitios diferentes para el manejo de cargas eficientemente en la superficie del TiO_2 puede interpretarse como el cambio de la función del componente

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ en presencia de especies de Mn, de actuar como promotor (sistemas xg/Ti y $xg/0,025\text{CeTi}$) a actuar como cocatalizador durante la fotorreacción de tolueno.^{34,46,47}

Las modificaciones en el manejo de carga en presencia de un mediador (especies de Mn) crea posiblemente un nuevo centro activo para la producción de huecos en una posición física diferente a los sitios principales de su generación (interfase Ce-Ti), localizándose en la interfase $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Mn-TiO}_2$ (Figura 5.7B).

Nótese sin embargo, que la Figura 5.7 describe una situación simplificada de la real respecto al centro de manejo de carga ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Mn-TiO}_2$), ya que lo único que parece claro es que este debe tener estrecha relación con la fase anatasa y la presencia de Mn para la utilización eficaz de estas cargas en procesos químicos posteriores. No está claro si todos los procesos de manejo de carga pueden ser localizados en un sitio o requieren varios sitios como ha sugerido Park y colaboradores en otros sistemas con base TiO_2 .⁴⁸

En cualquier caso, esto se logra con el uso de componentes comunes ($g\text{-C}_3\text{N}_4$, CeO_x y TiO_2), un método relativamente sencillo de preparación para la modificación del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y la obtención de los materiales compuestos, que no requiere la utilización de técnicas de nanoingeniería complejas ni de metales nobles.

5.6. CARACTERIZACIÓN POST-REACCIÓN

Para evaluar la estabilidad de las muestras, se realizó una caracterización básica de las muestras tras reacción. En el caso de la serie $x\text{CeTi}$, se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las muestras tras reacción de aproximadamente 20 h utilizando luz UV. Como puede observarse en la Figura 3.51, no se detectan modificaciones destacables de las fases anatasa y fluorita presentes en estas muestras compuestas. Tampoco varían considerablemente los espectros UV-vis, como se observa en la Figura 3.52, ni los valores estimados de energía de banda prohibida resumidos en la Tabla 3.14, bajo estas condiciones de operación.

En el caso de los materiales con los componentes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$, mostrados en la Figura 3.53, se observa la estabilidad de las señales de los modos de flexión de la tris-s-triazina ($-\text{C}_6\text{N}_7$) lo que indica una razonable estabilidad de los componentes poliméricos en la estructura de los materiales compuestos. Tampoco varían las curvas de absorción obtenidas por UV-vis ni los valores de la banda de energía prohibida, de acuerdo a los resultados que se muestran en la Figura 3.52 y Tabla 3.15, respectivamente.

Finalmente, cabe destacar que no se aprecian cambios importantes en la coloración de las muestras antes y después de la reacción, lo que sugiere que los materiales son estables en las condiciones de operación utilizadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (Springer Science & Business Media, 2012).
2. Achary, S. N. *et al.* Intercalation/Deintercalation of Oxygen: A Sequential Evolution of Phases in Ce₂O₃/CeO₂-ZrO₂ Pyrochlores. *Chem. Mater.* 21, 5848–5859 (2009).
3. Trovarelli, A. & Fornasiero, P. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. (Imperial College Press, 2002).
4. Wagner, C. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979).
5. Paparazzo, E. On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides. *Mater. Res. Bull.* 46, 323–326 (2011).
6. Loschen, C., Bromley, S. T., Neyman, K. M. & Illas, F. Understanding Ceria Nanoparticles from First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* 111, 10142–10145 (2007).
7. Hernández-Alonso, M. D. *et al.* EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 50, 167–175 (2004).
8. Johnston-Peck, A. C. *et al.* Nature of the Mixed-Oxide Interface in Ceria–Titania Catalysts: Clusters, Chains, and Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 117, 14463–14471 (2013).
9. Ghasemi, S., Rahimnejad, S., Setayesh, S. R., Rohani, S. & Gholami, M. R. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid. *J. Hazard. Mater.* 172, 1573–8 (2009).
10. Tsunekawa, S., Fukuda, T. & Kasuya, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 87, 1318 (2000).

11. Fernández-García, M., Martínez-Arias, A., Hanson, J. C. & Rodriguez, J. A. Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties. *Chem. Rev.* 104, 4063–104 (2004).
12. Ji, P., Zhang, J., Chen, F. & Anpo, M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 85, 148–154 (2009).
13. Kuchibhatla, S. V. *et al.* Influence of Aging and Environment on Nanoparticle Chemistry - Implication to Confinement Effects in Nanoceria. *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces* 116, 14108–14114 (2012).
14. Palummo, M., Giorgi, G., Chiodo, L., Rubio, A. & Yamashita, K. The Nature of Radiative Transitions in TiO₂-Based Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* 116, 18495–18503 (2012).
15. Liu, X., Zhou, K., Wang, L., Wang, B. & Li, Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 3140–1 (2009).
16. Sagawe, G. *et al.* Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 6898–6908 (2010).
17. Wang, C., Rabani, J., Bahnemann, D. W. & Dohrmann, J. K. Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148, 169–176 (2002).
18. Faisal, M. *et al.* Mesoporous Ag/ZnO multilayer films prepared by repeated spin-coating for enhancing its photonic efficiencies. *Surf. Coatings Technol.* 263, 44–53 (2015).
19. Ismail, A. A., Bahnemann, D. W., Bannat, I. & Wark, M. Gold Nanoparticles on Mesoporous Interparticle Networks of Titanium Dioxide Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies. *J. Phys. Chem. C* 113, 7429–7435 (2009).
20. Muñoz-Batista, M. J. *et al.* Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂-TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. *Chem. Eng. J.* 255, 297–306 (2014).

21. Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* 112, 1555–614 (2012).
22. Xu, Y. & Schoonen, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* 85, 543–556 (2000).
23. Migani, A., Vayssilov, G. N., Bromley, S. T., Illas, F. & Neyman, K. M. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. *Chem. Commun. (Camb)*. 46, 5936–8 (2010).
24. Maensiri, S. *et al.* Egg White Synthesis and Photoluminescence of Platelike Clusters of CeO₂ Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* 7, 950–955 (2007).
25. Wang, Z., Quan, Z. & Lin, J. Remarkable changes in the optical properties of CeO₂ nanocrystals induced by lanthanide ions doping. *Inorg. Chem.* 46, 5237–42 (2007).
26. Yu, S.-H., Cölfen, H. & Fischer, A. High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 243, 49–52 (2004).
27. Fei, G. *et al.* Growth and Photoluminescence of Epitaxial CeO₂ Film on Si (111) Substrate. *Chinese Phys. Lett.* 18, 443–444 (2001).
28. Yu, J., Wang, S., Low, J. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 16883–90 (2013).
29. Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q. & Qiu, J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 20, 33–50 (2014).
30. Obregón, S. & Colón, G. Improved H₂ production of Pt-TiO₂/g-C₃N₄-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 775–782 (2014).
31. Qu, Y. & Duan, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 42, 2568–80 (2013).
32. Groenewolt, M. & Antonietti, M. Synthesis of g-C₃N₄ Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. *Adv. Mater.* 17, 1789–1792 (2005).

33. Mo, J. *et al.* Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 570–576 (2009).
34. Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C. & Chovelon, J.-M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Appl. Catal. B Environ.* 86, 159–165 (2009).
35. Jin, Z., Murakami, N., Tsubota, T. & Ohno, T. Complete oxidation of acetaldehyde over a composite photocatalyst of graphitic carbon nitride and tungsten(VI) oxide under visible-light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 150-151, 479–485 (2014).
36. Singh, V., Beltran, I. J. C., Ribot, J. C. & Nagpal, P. Photocatalysis deconstructed: design of a new selective catalyst for artificial photosynthesis. *Nano Lett.* 14, 597–603 (2014).
37. Yan, H. & Yang, H. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. *J. Alloys Compd.* 509, L26–L29 (2011).
38. Miranda, C., Mansilla, H., Yáñez, J., Obregón, S. & Colón, G. Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 253, 16–21 (2013).
39. Sridharan, K., Jang, E. & Park, T. J. Novel visible light active graphitic C₃N₄-TiO₂ composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* 142-143, 718–728 (2013).
40. Wang, X. *et al.* In Situ Microwave-Assisted Synthesis of Porous N-TiO₂/g-C₃N₄ Heterojunctions with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 17140–17150 (2013).
41. Boonprakob, N. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ films. *J. Colloid Interface Sci.* 417, 402–9 (2014).
42. Zhang, L. *et al.* Heterojunctions in g-C₃N₄/TiO₂ (B) nanofibres with exposed (001) plane and enhanced visible-light photoactivity. *J. Mater. Chem. A* 2, 2071–2078 (2014).
43. Chen, S., Hu, Y., Meng, S. & Fu, X. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. *Appl. Catal. B Environ.* 150-151, 564–573 (2014).

44. Aboukaïs, A., Abi-Aad, E. & Taouk, B. Supported manganese oxide on TiO₂ for total oxidation of toluene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Characterization and catalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* 142, 564–571 (2013).
45. Li, R. *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nat. Commun.* 4, 1432 (2013).
46. d’Hennezel, O., Pichat, P. & Ollis, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 118, 197–204 (1998).
47. Coronado, J. M. & Soria, J. ESR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders. *Catal. Today* 123, 37–41 (2007).
48. Park, Y. *et al.* Role of Interparticle Charge Transfers in Agglomerated Photocatalyst Nanoparticles: Demonstration in Aqueous Suspension of Dye-Sensitized TiO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 189–194 (2013).

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron varios fotocatalizadores nanoestructurados basados en TiO_2 , con actividad catalítica durante la degradación de tolueno en fase gas bajo iluminación UV y tipo solar.
 - 1.1. Se sintetizaron sistemas binarios $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ en una única etapa utilizando el método de microemulsión inversa que provee un adecuado control de las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y electrónicas.
 - 1.2. Se sintetizaron sistemas binarios $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ en tres etapas. (1) Preparación del TiO_2 por microemulsión inversa, (2) obtención del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por calcinación de melamina y (3) deposición por humedad incipiente del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre la superficie del TiO_2 .
 - 1.3. Se sintetizaron sistemas ternarios $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ en tres etapas. (1) Preparación del sistema compuesto $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ por microemulsión inversa, (2) obtención del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por calcinación de melamina y (3) deposición por humedad incipiente del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre la superficie del sistema compuesto $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$.
 - 1.4. Se sintetizaron sistemas ternarios $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ en cuatro etapas. (1) Preparación del sistema compuesto $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ por microemulsión inversa, (2) obtención del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por calcinación de melamina, (3) preparación del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificado con la especie de Mn y (4) deposición por humedad incipiente del componente $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ sobre la superficie del sistema compuesto $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$.
2. Se caracterizaron los materiales utilizando un conjunto de técnicas que proveen información químico-física de los fotocatalizadores obtenidos.
 - 2.1. Los resultados obtenidos por adsorción-desorción de N_2 indican el carácter mesoporoso de las muestras binarias y ternarias, e ilustran que los materiales presentan áreas superficiales relativamente altas, entre $92\text{-}110\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Adicionalmente, está técnica indica que las propiedades texturales están dominadas por los óxidos obtenidos por microemulsión inversa y que la

- posterior deposición, en los casos pertinentes, provoca una relativamente baja interacción química.
- 2.2. Los estudios de difracción de rayos X indican la existencia de la fase anatasa para el TiO_2 y la fase fluorita para el componente CeO_x . Utilizando esta técnica no es posible detectar señales asociadas a los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$.
 - 2.3. Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman confirma la existencia de la fase anatasa y fluorita en las muestras estudiadas.
 - 2.4. Los estudios realizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ilustran la existencia y estabilidad de los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ en los respectivos fotocatalizadores binarios y ternarios.
 - 2.5. Los estudios realizados por TEM muestran las morfologías obtenidas en las distintas series de catalizadores. En los sistemas $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ pequeñas partículas de CeO_x menores a 10 nm se depositan heterogéneamente sobre la fase anatasa. En el caso de los materiales binarios y ternarios con presencia de los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$, estos se depositan principalmente en los bordes de los aglomerados de la fase anatasa dominante.
 - 2.6. El análisis realizado utilizando la técnica XPS indica para el sistema binario $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$: (1) un incremento de la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ para bajas concentraciones de CeO_x , (2) mayor reducción en la superficie de los materiales, (3) el incremento de la concentración de Ce^{3+} está asociado con la presencia de partículas de CeO_x muy pequeñas, según la información obtenida por difracción de rayos X. Los resultados indican que la interfase Ce-Ti juega un papel fundamental en la estabilización de esta especie, pudiéndose asociar la existencia de estados Ce^{3+} a la pérdida o ganancia de contacto entre la fase anatasa y fluorita. Esto significa: menor tamaño de partícula implica mayor contacto entre los óxidos y mayor concentración de estados Ce^{3+} . Respecto a los componentes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$, los resultados obtenidos por XPS indican la estabilidad de estos componentes sobre la superficie de los óxidos correspondientes.
 - 2.7. Los espectros UV-vis muestran el incremento de absorción de luz en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente a la luz visible con la inclusión del componente CeO_x en el sistema. La deposición de los

componentes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ provoca un bajo o nulo desplazamiento de la zona de absorción hacia el rojo.

- 2.8. Los estudios de fotoluminiscencia indican la creación de nuevos canales de desexcitación en todos los sistemas. Estos canales estarían controlados por fenómenos diferentes en los distintos sistemas, pero independientemente de su naturaleza, favorecen la captura de electrones desde la fase anatasa.
 - 2.9. La caracterización post-reacción indica que los catalizadores son estables en las condiciones de reacción utilizadas.
3. Se estudiaron los principales factores que influyen en la definición y determinación de la eficiencia cuántica: área catalítica, modelo de radiación y selectividad.
 - 3.1. Del estado del arte del tema se puede concluir: (1) el área catalítica real no es utilizada para la determinación de la velocidad de reacción expresada por unidad de superficie. Suele usarse al área superficial en la cual se deposita el catalizador o el área superficial total determinada experimentalmente, lo cual es, en ambos casos, una simplificación del fenómeno real. (2) Los modelos analíticos para la determinación de la velocidad local de absorción de fotones en sistemas con catalizador soportado han sido desarrollados con un elevado nivel de exactitud, pero la importancia de tener en cuenta o no la reflectancia en los sistemas no está del todo clara. (3) La influencia de la selectividad no es tomada en cuenta para la determinación de la eficiencia cuántica.
 - 3.2. El modelado realizado considerando los tres factores que más influyen sobre la determinación de la eficiencia cuántica muestra que: (1) el área superficial total es mejor descriptor que el área superficial del catalizador en nuestro sistema y en películas de catalizador de menos de $10\ \mu\text{m}$ de espesor. En nuestro sistema, usar el área total del reactor incluye un error relativo en el valor de la eficiencia cuántica de 57,6 y 15,4 % bajo luz UV y tipo solar, respectivamente. Determinar el rendimiento cuántico considerando el área del reactor para la determinación de la velocidad de la reacción provoca que los valores obtenidos sean dos órdenes de magnitud superior a los determinados utilizando el área real iluminada. (2) Tener en cuenta la reflectancia en las configuraciones analizadas provoca siempre un incremento de la velocidad local de absorción de fotones, pero este es menor al 15 % en todos los casos estudiados. Los

errores relativos en la determinación de la eficiencia cuántica por no tener en cuenta la contribución de la reflectancia son de 99,5 y 99,7 % para iluminación UV y tipo solar, respectivamente. (3) La selectividad de la reacción debe tenerse en cuenta para la determinación de la eficiencia cuántica, especialmente en reacciones en las que se obtienen productos de diferente naturaleza que necesitan diferente número de cargas para ser producidos. En nuestro sistema, no tener en cuenta la selectividad hacia los productos de la reacción provoca un error en el valor de la eficiencia cuántica de 88,2 y 89,2 % para los experimentos realizados bajo irradiación UV y tipo solar, respectivamente. (4) La utilización de la eficiencia cuántica aparente puede provocar análisis erróneos especialmente al comparar catalizadores con diferencias considerables de absorción de luz como, el caso estudiado. (5) El uso de las aproximaciones estudiadas produce tendencias diferentes en los valores de la eficiencia cuántica. Utilizar el área del reactor para el cálculo de la velocidad de reacción sobreestima el valor real de la eficiencia cuántica, mientras al utilizar el área total, se obtienen valores inferiores de eficiencia cuántica. El uso de un modelo de radiación que desprecia la influencia de la reflectancia o no tener en cuenta la selectividad subestiman su valor real.

4. Se evaluaron las propiedades catalíticas de todos los materiales sintetizados en la fotodegradación de tolueno en fase gas bajo radiación UV y tipo solar, utilizando la velocidad y selectividad de la reacción, y la eficiencia cuántica calculada en su definición más estricta.
 - 4.1. En cada una de las series sintetizadas se obtuvieron varios catalizadores que presentaban un valor de velocidad de reacción superior a los obtenidos para sus respectivas referencias. Cabe destacar que la referencia Ti, utilizada a lo largo del documento, mostró una actividad superior a la referencia comercial P25.
 - 4.2. En todas las series estudiadas, los sistemas muestran una mayor selectividad hacia la obtención de CO₂ como producto de la mineralización completa del tolueno.
 - 4.3. El material 1g-Mn/0,025CeTi mostró los mayores valores de velocidad de reacción y eficiencia cuántica bajo radiación UV y tipo solar. Este incremento corresponde a un factor de mejora respecto a la referencia Ti de 4,9 y 4,3 en la

velocidad de reacción bajo radiación UV y tipo solar, respectivamente; y de 7,7 y 3,7 en la eficiencia cuántica bajo iluminación UV y tipo solar, respectivamente.

5. Se realizó un estudio cinético de la degradación de tolueno en fase gas teniendo en cuenta los factores: nivel de irradiación, concentración de tolueno inicial y humedad relativa.
 - 5.1. Para realizar este estudio se desarrolló un modelo detallado para describir la fotodegradación de tolueno en fase gas en el reactor anular multi-lámpara. Este involucra una expresión cinética que tiene en cuenta explícitamente la interacción luz-materia y el modelo de radiación.
 - 5.2. Se comprobó que para las condiciones de operación utilizadas, el sistema se encuentra libre de limitaciones provocadas por la difusión externa e interna.
 - 5.3. Se determinaron los valores de las constantes cinéticas a partir de un ajuste matemático del modelo cinético con los valores experimentales obtenidos según un diseño experimental *Box-Behnken*. Este ajuste muestra un valor de desviación estándar promedio de 2,3 %.

6. Se desarrolló un método espectro-cinético de análisis que utiliza los resultados cinéticos y la velocidad de generación de radicales hidroxilos obtenidos por espectroscopia paramagnética electrónica.
 - 6.1. Este estudio espectro-cinético indica que: (1) las consideraciones realizadas para la obtención de la expresión cinética intrínseca son correctas, considerando el comportamiento idéntico de los parámetros cinético y EPR respecto a la velocidad de reacción. (2) La mejora de la actividad catalítica de la muestra 1g-Mn/0,025CeTi se debe a efectos sinérgicos entre los diferentes componentes en su estructura e indica que la inclusión de cationes de Mn provoca la creación de un camino adicional para la generación de huecos y por tanto, un incremento de la actividad de este material. (3) Este incremento de la generación de huecos está asociado ineludiblemente a la disminución de los procesos de recombinación, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia de fotoluminiscencia

CONCLUSIONS

1. Several TiO₂-nanostructured photocatalysts in toluene gas phase photodegradation process, under UV and sunlight-type illumination, were synthesized.
 - 1.1. CeO_x-TiO₂ binary systems were synthesized in one stage using the inverse microemulsion method, which provide an adequate structural, textural and morphological electronic properties control.
 - 1.2. g-C₃N₄/TiO₂ binary systems were synthesized in three stages. (1) Preparation of TiO₂ by inverse microemulsion method, (2) obtaining the g-C₃N₄ component by calcination of melamine and (3) deposition of g-C₃N₄ by incipient wetness impregnation procedure on the TiO₂ surface.
 - 1.3. g-C₃N₄/CeO_x-TiO₂ ternary systems were synthesized in three stages. (1) Preparation of the CeO_x-TiO₂ composite system by inverse microemulsion method, (2) obtaining the g-C₃N₄ component by calcination of melamine and (3) deposition of the g-C₃N₄ component by incipient wetness impregnation procedure on the TiO₂ surface.
 - 1.4. g-C₃N₄-MnO_xOH_y/CeO_x-TiO₂ ternary systems were synthesized in four stages. (1) Preparation of the CeO_x-TiO₂ composite system by inverse microemulsion method, (2) obtaining the g-C₃N₄ component by the melamine calcinations, (3) preparation of the g-C₃N₄-MnO_xOH_y material and (4) deposition of the g-C₃N₄-MnO_xOH_y component by incipient wetness impregnation procedure on the TiO₂ surface.
2. The materials were characterized using a set of techniques that provide physico-chemical information of the new photocatalysts.
 - 2.1. The adsorption-desorption isotherm results show the mesoporous character of the binary and ternary composite samples, and highlight that the materials present high surface areas, between 92-110 m² g⁻¹. This technique also indicates that the textural properties are dominated by the obtained oxides in the inverse microemulsion and the subsequent deposition, in the applicable cases, causes a relatively low chemical interaction.

- 2.2. X-ray diffraction studies indicate the existence of the anatase and fluorite phase for the TiO_2 and CeO_x components, respectively. Using this technique, it is not possible to detect signals related to $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ components.
- 2.3. The Raman spectroscopy results confirm the presence of anatase and fluorite phases in the studied samples.
- 2.4. The Fourier transform infrared spectroscopy illustrates the existence and stability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ components in the respective binary and ternary photocatalysts.
- 2.5. The TEM results show the morphologies of the samples. In the $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ systems, small CeO_x particles lower than 10 nm are distributed heterogeneously on the anatase phase. In the case of the binary and ternary materials with gC_3N_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ components, these are deposited mainly in the edge of particle of the dominant anatase phase.
- 2.6. The XPS analysis indicates that, for the system $\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$: (1) an increase of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio for lower concentrations of CeO_x , (2) higher reduction on the surface of the materials, (3) the increase of the Ce^{3+} concentration is related to the presence of very small CeO_x particles, according to X-ray diffraction information. The results show that the Ce-Ti interface plays a fundamental role in the stabilization of the reduce Ce^{3+} specie, being able to associate the existence of this state to the gains or losses of contact between the anatase and fluorite phases. It means that a lower particle size implies a higher contact between the oxides, and higher concentration of the Ce^{3+} states. Regarding to $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ components, the obtained results by XPS indicate the stability of these components on the surface of the corresponding oxides.
- 2.7. The UV-vis measure shows that the visible light absorption increase with the inclusion of CeO_x component. The deposition of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{gC}_3\text{N}_4\text{-MnO}_x\text{OH}_y$ components causes a low or non-existent displacement of the absorption zone towards the red.
- 2.8. The photoluminescence studies indicate the creation of new de-excitation channels in the samples. These channels would be controlled by different phenomena in the distinct systems, but regardless of their nature, favour the capture of electrons from the anatase phase.

- 2.9. The post-reaction characterization indicates that the catalysts are stable in the reaction conditions used.
3. The most significant factors influencing the quantum efficiency observable, catalytic area, radiation model and selectivity, were studied.
 - 3.1. The state-of-the-art analysis indicates: (1) the real illuminated catalytic area is not used to determine the reaction rate. Instead, either the surface reactor area in which the catalyst is deposited or the total surface area experimentally determined are often used; both are simplification of the real phenomenon. (2) The models for the determination of the local superficial rate of photon absorption have been developed with high level of accuracy, but the importance of taking into account or not the reflectance in the systems it is not entirely clear. (3) The influence of the selectivity it is not considered for the determination of the quantum efficiency.
 - 3.2. The model results considering the three critical factors in the determination of the quantum efficiency shows: (1) the total surface area is a better descriptor than the surface area of the catalyst in our system, even for catalyst films with less than 10 μm of thickness. In our system, the use of the total area of the reactor leads to a quantum efficiency relative error of 57.6 and 15.4 % under UV and sunlight-type, respectively. Calculation of the quantum yield considering the reactor area for the determination of the reaction rate renders values differing in two orders of magnitude respect to the real one. (2) Take into account the reflectance always causes an increase of the local rate of photon absorption, but it is less than 15 % in all studied cases. The quantum efficiency relative errors (calculated by not taking into account the contribution of the reflectance) are 99.5 and 99.7 % for the UV and sunlight-type irradiation, respectively. (3) The selectivity of the reaction should be considered to determine the quantum efficiency, especially in reactions in which products of different nature are obtained. Failing to consider the selectivity into account, renders an error in the quantum efficiency of 88.2 and 89.2 % for the experiments under UV and sunlight-type illumination,

respectively. (4) The use of the apparent quantum efficiency can drive to an incorrect analysis, especially when comparing catalysts with substantial light absorption differences, as the studied here case. (5) The different approximations produce different trends in the quantum efficiency values. The use of the reactor area for the reaction rate calculation overestimates the correct quantum efficiency value, while using the total area, lower quantum efficiency values are obtained. The use of a radiation model that dismisses the influence of the reflectance or not takes into account the selectivity, underestimate the quantum efficiency observable.

4. The catalytic properties of the toluene in gas phase photodegradation under UV and sunlight-type illumination were evaluated using the reaction rate, selectivity and the real quantum efficiency.

- 4.1. Several samples with higher activity of the respective references were obtained. It must be emphasized that the Ti reference used throughout the document showed an activity higher than the commercial P25 reference.

- 4.2. All composite catalysts showed better selectivity towards CO₂ as product of the complete toluene mineralization.

- 4.3. The 1g-Mn/0,025CeTi material showed the highest reaction rate and quantum efficiency values under UV and sunlight-type irradiation. These increases correspond to an enhancement factor of 4.9 and 4.2 in the reaction rate under UV and sunlight-type irradiation, respectively, and 7.7 and 3.7 in the quantum efficiency under UV and solar illumination, respectively.

5. A kinetic studied of toluene gas phase degradation was performed taking into account the main factors: irradiation level, initial toluene concentration and relative humidity.

- 5.1. To carry out this study, a detailed model was developed to describe the photodegradation of toluene in the annular multi-lamp photoreactor. This

involves a kinetic expression that explicitly takes into account the light-matter interaction and the radiation model.

- 5.2. It was proved that for the operating conditions used, the system is free of limitations caused by the external and internal diffusion.
 - 5.3. The kinetic constant values were determined from a mathematical fitting of the kinetic model with the experimental values obtained according to a Box–Behnken experimental design. Good agreement was obtained between model predictions and experimental data, with a root mean square error below of 2.3%.
6. It was developed a spectro-kinetic method that use the kinetic results and the generation rate of hydroxyl radicals obtained by electron paramagnetic spectroscopy.
- 6.1. This spectro-kinetic study indicates: (1) the intrinsic kinetic expression approximation are correct considering the identical behaviour of the kinetic and EPR parameters vs. the reaction rate. (2) The improvement of the catalytic activity of the sample 1g-Mn/0,025CeTi is due to a synergistic effect between different components and indicates that the Mn cation triggers the creation of an additional path for hole generation and thereby, an increase of the activity of this material. (3) This increase of hole production is related to the recombination processes decrease, which is consistent with the photoluminescence spectroscopy results.

APÉNDICE 1. PARÁMETROS GEOMÉTRICOS DE LOS REACTORES Y MODELOS DE RADIACIÓN

En la Tabla A1.1 se resumen los principales parámetros de los tres reactores modelados en este trabajo.

Tabla A1.1 Principales parámetros geométricos y relacionados con la Fuente de radiación de los reactores analizados.

Parámetro	Configuración del reactor		
	Anular multi-lámparas	Plano	Anular
Número de lámparas	4	7 + 7 ^a	1
Longitud de la lámpara (cm)	19	13,6	19
Radio de la lámpara (cm)	0,8	0,8	0,8
Longitud del reactor (cm)	15	-	15
Radio anular interior (cm)	0,8	-	1
Radio anular exterior (cm)	1,2	-	1,2
Dimensiones de la placa donde se deposita el catalizador (cm)	-	x = 4,5 z = 9	-

^aSiete lámparas a cada lado del reactor.

- **Reactor anular multi-lámpara**

En la Figura A1.1 se muestra el esquema del reactor anular multi-lámpara. En este caso, además de las diferentes regiones de flujo (regiones 1-5) se incluyen los puntos en donde se realiza el balance de radiación.

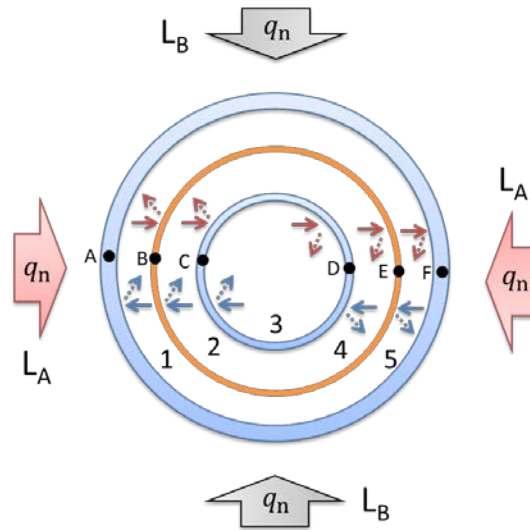


Figura A1.1 Esquema del fotorreactor anular multi-lámpara. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación.

En la Tabla A1.2 se presenta el balance de radiación para el reactor anular multi-lámpara utilizando el modelo de radiación T. Convenio de signos y otros detalles del procedimiento se encuentran detallados en la Sección 4.1.2 del Capítulo 4.

Tabla A1.2 Sistema de ecuaciones para el reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones	
	+	-
A	$q_1^+ = q_n F_{T_g}$	-
B	$q_2^+ = q_1^+ F_{T_s}$	$q_1^- = q_2^- F_{T_s}$
C	$q_3^+ = q_2^+ F_{T_g}$	$q_2^- = q_3^- F_{T_g}$
D	$q_4^+ = q_3^+ F_{T_g}$	$q_3^- = q_4^- F_{T_g}$
E	$q_5^+ = q_4^+ F_{T_s}$	$q_4^- = q_5^- F_{T_s}$
F	-	$q_5^- = q_n F_{T_g}$

En el caso del modelo de radiación T-R y de acuerdo a la descripción realizada en el Capítulo 4, es necesario resolver el balance considerando las coordenadas x e y. Las ecuaciones, en las dos zonas (Zona A y B. Ver detalle en la sección 4.1.2 del Capítulo 4), para la coordenada y se resumen en las Tablas A1.3 y A1.4.

Tabla A1.3 Sistema de ecuaciones en la zona A del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada y.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones en la zona A para la coordenada y	
	+	-
A	${}^y q_1^+ = q_n F_{T_g} + {}^y F_g F_{R_g} {}^y q_1^-$	-
B	${}^y q_2^+ = {}^y q_1^+ F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s} {}^y q_2^-$	${}^y q_1^- = {}^y q_2^- F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s} {}^y q_1^+$
C	${}^y q_3^+ = {}^y q_2^+ F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g} {}^y q_3^-$	${}^y q_2^- = {}^y q_3^- F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g} {}^y q_2^+$
D	${}^y q_4^+ = {}^y q_3^+ F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g} {}^y q_4^-$	${}^y q_3^- = {}^y q_4^- F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g} {}^y q_3^+$
E	${}^y q_5^+ = {}^y q_4^+ F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s} {}^y q_5^-$	${}^y q_4^- = {}^y q_5^- F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s} {}^y q_4^+$
F	-	${}^y q_5^- = q_n F_{T_s} + {}^y F_g F_{R_g} {}^y q_5^+$

Tabla A1.4 Sistema de ecuaciones en la zona B del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada y.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones en la zona B para la coordenada y	
	+	-
A	${}^y q_1^+ = q_n F_{T_g} + {}^y F_g F_{R_g} {}^y q_1^-$	-
B	${}^y q_2^+ = {}^y q_1^+ (F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s})$	${}^y q_1^- = {}^y q_2^- (F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s})$
C	${}^y q_3^+ = {}^y q_2^+ (F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g})$	${}^y q_2^- = {}^y q_3^- (F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g})$
D	${}^y q_4^+ = {}^y q_3^+ (F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g})$	${}^y q_3^- = {}^y q_4^- (F_{T_g} + {}^y F_s F_{R_g})$
E	${}^y q_5^+ = {}^y q_4^+ (F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s})$	${}^y q_4^- = {}^y q_5^- (F_{T_s} + {}^y F_s F_{R_s})$
F	-	${}^y q_5^- = q_n F_{T_g} + {}^y F_g F_{R_g} {}^y q_5^+$

Las contribuciones de la fracción reflejada en las direcciones \uparrow y \downarrow pueden ser determinadas a partir de las ecuaciones que conforman el sistema de la Tabla A1.5.

Tabla A1.5 Sistema de ecuaciones del reactor anular multi-lámpara y el modelo de radiación T-R para la coordenada x.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones para la coordenada x	
	\uparrow	\downarrow
A	${}^x q_1^\uparrow = {}^x F_g F_{R_g} {}^y q_1^-$	-
B	${}^x q_2^\uparrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_2^-$	${}^x q_1^\downarrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_2^+$
C	${}^x q_3^\uparrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_3^-$	${}^x q_2^\downarrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_3^+$
D	${}^x q_4^\uparrow = {}^x F_s F_{R_g} {}^y q_3^+$	${}^x q_3^\downarrow = {}^x F_s F_{R_g} {}^y q_4^-$
E	${}^x q_5^\uparrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_4^+$	${}^x q_4^\downarrow = {}^x F_s F_{R_s} {}^y q_5^-$
F	-	${}^x q_5^\downarrow = {}^x F_g F_{R_g} q_n$

- **Reactor plano**

La Figura A1.2 muestra un esquema que describe los ángulos límites de la Ecuación 4.34 presentada en el Capítulo 4.

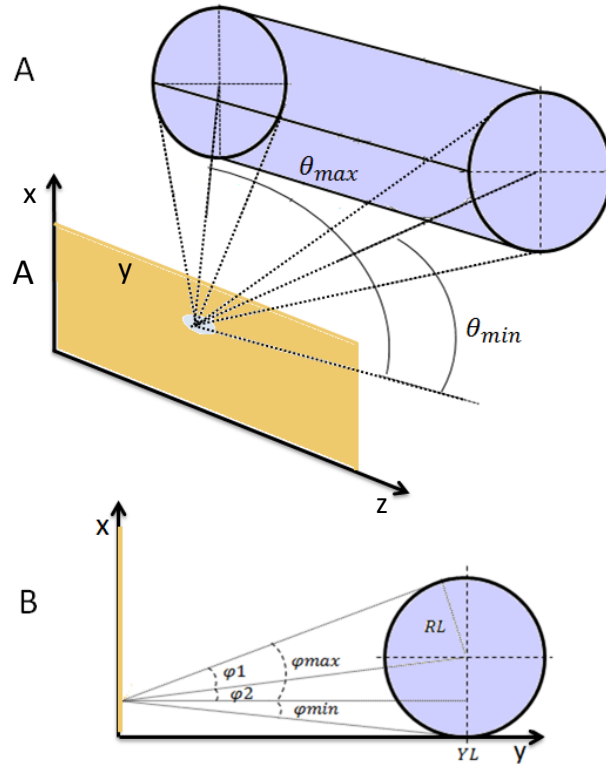


Figura A1.2 Sistema de coordenadas para definir los límites de integración en el modelo de radiación para el reactor plano. Representación de los ángulos límites para un punto sobre el catalizador. (A) φ_{min} y φ_{max} y (B) θ_{min} y θ_{max} .

Estos fueron obtenidos siguiendo una metodología similar a la presentada en la Sección 2.4.3 el Capítulo 2 para el reactor anular multi-lámpara. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

$$\varphi_{min} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_s}{Y_L} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_s)^2 + (Y_L)^2} \right) \quad A1.1$$

$$\varphi_{max} = \tan^{-1} \left(\frac{X_L - X_s}{Y_L} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{R_L}{(X_L - X_s)^2 + (Y_L)^2} \right) \quad A1.2$$

$$\theta_{min}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{-Z_s}{(X_{Lm}(\varphi) - X_s)^2 + Y_{Lm}(\varphi)^2 + Z_s^2} \quad A1.3$$

$$\theta_{max}(\varphi) = \cos^{-1} \frac{Z_L - Z_s}{(X_{Lm}(\varphi) - X_s)^2 + Y_{Lm}(\varphi)^2 + Z_s^2} \quad A1.4$$

Donde:

$$X_{Lm}(\varphi) =$$

$$X_L + (X_s - Y_L) \cos \varphi^2 +$$

$$(Y_L)(\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi) - \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(R_L^2 - (Y_L \operatorname{sen} \varphi + (X_s - X_L) \cos \varphi)^2)}$$

A1.5

$$Y_{Lm}(\varphi) =$$

$$(Y_L) \cos \varphi^2 -$$

$$(X_s - X_L)(\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi) - \cos \varphi \sqrt{(R_L^2 - (Y_L \operatorname{sen} \varphi + (X_s - X_L) \cos \varphi)^2)}$$

A1.6

Donde X_L, Y_L, Z_L son las coordenadas del punto situado en la superficie de la lámpara y X_s y Z_s son las coordenadas del punto situado en la superficie de la película de catalizador.

Un esquema del reactor plano se muestra en la Figura A1.3. De igual forma que en el caso anterior, se ha incluido en el esquema los puntos (A-E) en los cuales se realiza el balance de radiación.

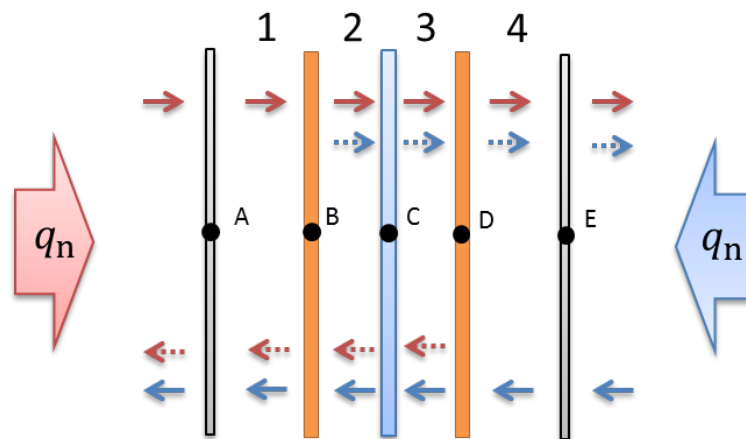


Figura A1.3 Esquema del fotorreactor plano. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación.

De acuerdo a la configuración de este reactor, el balance de flujos considerando solo la transmitancia se resume en la Tabla A1.6.

Tabla A1.6 Sistema de ecuaciones para el reactor plano y el modelo de radiación T.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones	
	+	-
A	$q_1^+ = q_n F_{T_a}$	-
B	$q_2^+ = q_1^+ F_{T_s}$	$q_1^- = q_2^- F_{T_s}$
C	$q_3^+ = q_2^+ F_{T_g}$	$q_2^- = q_3^- F_{T_g}$
D	$q_4^+ = q_3^+ F_{T_g}$	$q_3^- = q_4^- F_{T_g}$
E	-	$q_4^- = q_n F_{T_a}$

El balance realizado sobre cada punto considerando la contribución de la reflectancia en el modelo de radiación se resume en la Tabla A1.7.

Nótese que en este caso, a diferencia del reactor principal (anular multi-lámpara), no existe contribución de la fracción reflectada en otra dirección a la que se realiza el balance (coordenada y).

Tabla A1.7 Sistema de ecuaciones para el reactor plano y el modelo de radiación T-R.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones	
	+	-
A	$q_1^+ = q_n F_{T_a}$	-
B	$q_2^+ = q_1^+ F_{T_s} + q_2^- F_{R_s}$	$q_1^- = q_2^- F_{T_s} + q_1^+ F_{T_s}$
C	$q_3^+ = q_2^+ F_{T_g} + q_3^- F_{R_g}$	$q_2^- = q_3^- F_{T_g} + q_2^+ F_{T_g}$
D	$q_4^+ = q_3^+ F_{T_g} + q_4^- F_{R_s}$	$q_3^- = q_4^- F_{T_g} + q_3^+ F_{T_s}$
E	-	$q_4^- = q_n F_{T_a}$

- **Reactor anular**

El esquema que describe los límites de integración (Ecuación 4.35) para la tercera configuración (anular) se muestra en la Figura A1.4.

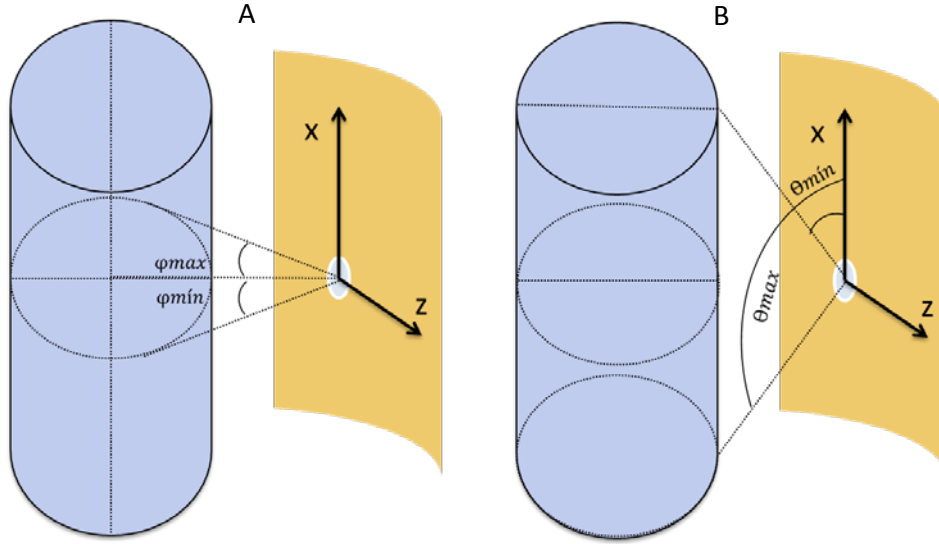


Figura A1.4 Sistema de coordenadas para definir los límites de integración en el modelo de radiación para el reactor anular. Representación de los ángulos límites para un punto sobre el catalizador. (A) φ_{min} y φ_{max} y (B) θ_{min} y θ_{max} .

Los límites mínimos y máximos de los ángulos mostrados en la Figura A1.4 están definidos por las ecuaciones siguientes:

$$\varphi_{min} = -\cos^{-1} \left(\frac{R_S^2 - R_L^2}{R_S^2} \right) \quad A1.7$$

$$\varphi_{max} = \cos^{-1} \left(\frac{R_S^2 - R_L^2}{R_S^2} \right) \quad A1.8$$

$$\theta_{min}(\varphi) = \tan^{-1} \frac{R_S \cos \varphi - \sqrt{R_L^2 - R_S^2 \sin^2 \varphi}}{z} \quad A1.9$$

$$\theta_{max}(\varphi) = \tan^{-1} \frac{R_S \cos \varphi - \sqrt{R_L^2 - R_S^2 \sin^2 \varphi}}{Z_L - Z_S} \quad A1.10$$

Donde R_L es el radio de la lámpara y R_S el radio de la película de catalizador.

La solución del balance en el reactor anular es más sencilla. Considerando solo la fracción transmitida y de acuerdo al esquema que se muestra en la Figura A1.5, la solución del balance tiene solo una dirección según puede verse en la Tabla A1.8.

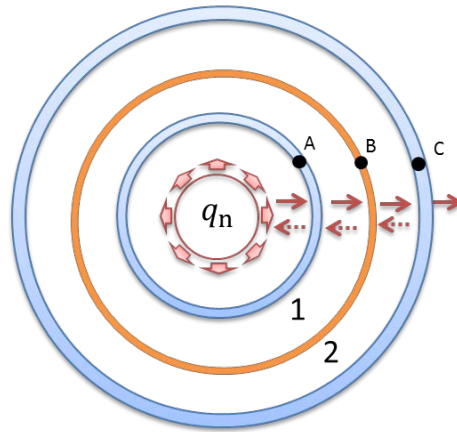


Figura A1.5 Esquema del fotorreactor anular. Representación de los puntos donde se realiza el balance de flujos de radiación.

Tabla A1.8 Sistema de ecuaciones para el reactor anular y el modelo de radiación T.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones
	+
A	$q_1^+ = q_n F_{Tg}$
B	$q_2^+ = q_1^+ F_{Ts}$
C	-

Al tener en cuenta ambas contribuciones (transmitida y reflectada) se obtiene el sistema de ecuaciones que se resume en la Tabla A1.9.

Tabla A1.9 Sistema de ecuaciones para el reactor anular y el modelo de radiación T-R.

Punto del balance	Sistema de ecuaciones	
	+	-
A	$q_1^+ = q_n F_{Tg} + q_2^+ F_{Rg}$	-
B	$q_2^+ = q_1^+ F_{Ts}$	$q_1^- = q_1^+ F_{Rs}$
C	-	$q_2^- = q_2^+ F_{Rg}$

APÉNDICE 2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

En la Tabla A2.1 se resumen los resultados del ajuste de las regiones XPS Ce3d, Ti2p y O1s. Estos resultados se obtienen utilizando la metodología correspondiente para cada región analizada. Se presentan también los porcentajes de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en las muestras que contienen el componente CeO_x.

Los resultados del ajuste de la región XPS C1s (porcentajes y energía de ligadura) para todas las muestras y referencias que contienen el componente g-C₃N₄ y g-C₃N₄ modificado con Mn se resumen en la Tabla A2.2. Nótese que la señal asociada al enlace C-C (284,6 eV) fue utilizada como referencia. En la Tabla A2.3 se presentan los resultados del ajuste de la región XPS N1s. Estos valores corresponden a las muestras que contienen los componentes poliméricos g-C₃N₄ y g-C₃N₄ modificado con Mn.

El ajuste realizado de la región XPS Ce3d, para cada una de las cinco muestras que conforman la serie xCeTi se presenta en la Figura A2.1. Como puede observarse y para facilitar la visualización, se han representado las contribuciones de las especies asociadas al Ce³⁺ con líneas discontinuas y al Ce⁴⁺ con líneas continuas. La metodología de ajuste se encuentra detallada en la Sección 2.2.6 del Capítulo 2.

En la Figura A2.2 se muestra el ajuste de las regiones XPS C1s, N1s y Mn2p para todas las muestras que contienen el componente g-C₃N₄ o g-C₃N₄ modificado con Mn y las referencias g y g-Mn.

La Figura A2.3 muestra los espectros de la región XPS Ti2p para todas las muestras y referencias estudiadas en este trabajo. En este caso, el análisis se realizó, de acuerdo a la metodología presentada en la Sección 2.2.6 del Capítulo 2.

El mismo nivel de análisis se llevó a cabo con la región XPS O1s que se muestra en la Figura A2.4 para todas las muestras y referencias estudiadas.

Finalmente, se presenta en la Figura A2.5 los espectros completos para todas las muestras estudiadas utilizando esta técnica.

Tabla A2.1 Resultados del ajuste de las especies Mn, Ce, Ti y O (eV).^a

Muestra	Energía de enlace (eV)													%	
	Ce 3d _{5/2}					Ce 3d _{3/2}					Mn 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	O1s	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
	v ₀ Ce ³⁺	v Ce ⁴⁺	v' Ce ³⁺	v'' Ce ⁴⁺	v''' Ce ⁴⁺	u ₀ Ce ³⁺	u Ce ⁴⁺	u' Ce ³⁺	u'' Ce ⁴⁺	u''' Ce ⁴⁺					
0,01CeTi	n.d.	882,1	885,2	888,6	898,6	n.d.	901,2	903,8	907,4	916,7	-	458,5	529,9	71,5	28,5
0,025CeTi	n.d.	882,1	885,2	888,5	898,6	n.d.	901,0	903,8	907,7	916,7	-	458,4	529,9	70,4	29,6
0,05CeTi	n.d.	882,2	885,3	888,5	898,5	n.d.	901,1	903,9	907,5	916,7	-	458,5	529,7	52,6	47,4
0,1CeTi	880,5	882,4	885,1	888,2	898,2	898,7	901,0	903,8	907,2	916,6	-	458,6	529,9	21,3	78,7
0,25CeTi	880,5	882,3	884,4	888,2	898,3	898,7	901,0	903,4	907,3	916,6	-	458,4	529,7	18,8	81,2
1g/Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	458,4	529,8	-	-
4g/Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	458,5	529,9	-	-
1g/0,025CeTi	n.d.	882,2	885,2	888,6	898,5	n.d.	901,1	903,9	907,6	916,6	-	458,5	529,9	72,0	28,0
4g/0,025CeTi	n.d.	882,1	885,3	888,5	898,2	n.d.	901,1	903,6	907,5	916,7	-	458,6	529,7	70,1	29,7
1g-Mn/Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d.	458,5	529,7	-	-
1g-Mn/0,025CeTi	n.d.	882,2	885,4	888,3	898,5	n.d.	901,0	903,9	907,2	916,7	n.d.	458,4	529,8	71,1	28,9
g-Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	641,1	-	-	-	-

n.d.: no detectado. ^aDesviación estándar: energía de enlace 0,1 eV, concentración de especies 5 %.

Tabla A2.2 Energía de ligadura de la región XPS C1s (eV) y porcentaje de las diferentes especies químicas detectadas para las muestras estudiadas.^a

Muestra	C1s					
	C-C	%	(C) ₃ -N	%	C-N-C	%
1g/Ti	284,6	53,2	286,1	3,6	287,8	43,2
4g/Ti	284,6	39,4	286,0	5,0	287,7	55,6
1g/0,025CeTi	284,6	54,0	286,1	3,4	287,8	42,6
4g/0,025CeTi	284,6	38,4	286,0	4,8	287,7	56,8
1g-Mn/Ti	284,6	52,2	286,1	3,4	287,8	43,9
1g-Mn/0,025CeTi	284,6	51,6	286,2	3,2	287,8	45,2
g-Mn	284,6	11,2	286,2	6,0	287,6	82,8
g	284,6	10,1	286,2	7,3	287,6	82,6

^aDesviación estándar: energía de enlace 0,1 eV, concentración de especies 5 %.

Tabla A2.3 Energías de ligadura de la región N1s (eV) y porcentaje de las diferentes especies químicas detectadas para las muestras estudiadas.^a

Muestra	N1s							
	Pi-exc.	%	N-H	%	(C) ₃ -N	%	C-N-C	%
1g/Ti	404,0	4,9	400,3	15,6	398,9	25,8	398,1	53,7
4g/Ti	403,9	6,1	400,5	12,0	399,1	22,2	397,9	59,7
1g/0,025CeTi	403,9	5,4	400,2	12,5	399,1	24,3	398,3	57,8
4g/0,025CeTi	403,6	4,8	400,3	14,1	399,2	23,3	397,7	57,8
1g-Mn/Ti	404,0	5,0	400,3	15,1	398,9	25,5	398,1	54,4
1g-Mn/0,025CeTi	403,9	5,3	400,4	15,6	398,7	25,2	398,1	53,9
g-Mn	403,8	5,1	400,5	12,4	398,9	26,1	398,0	56,4
g	403,4	5,1	400,6	13,7	399,2	25,7	397,5	55,5

^aDesviación estándar: energía de enlace 0,1 eV, concentración de especies 5 %.

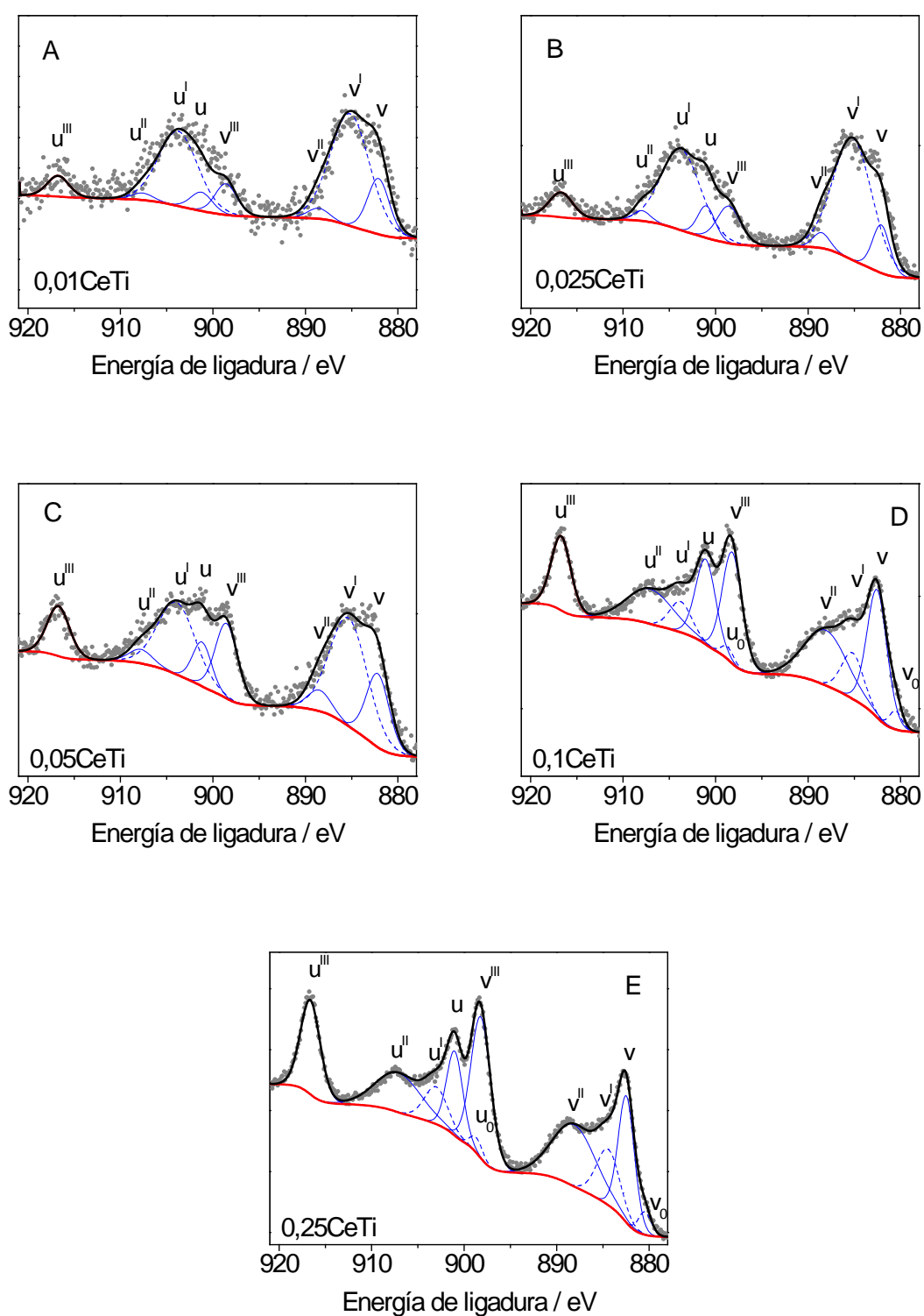
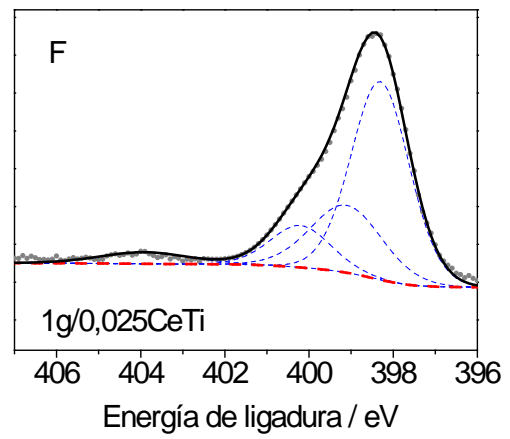
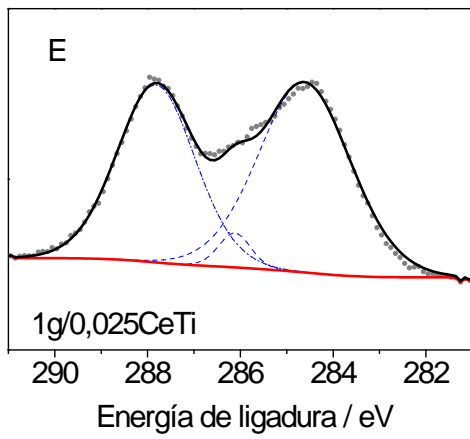
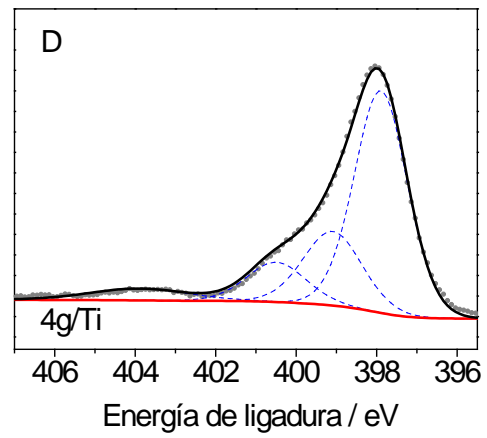
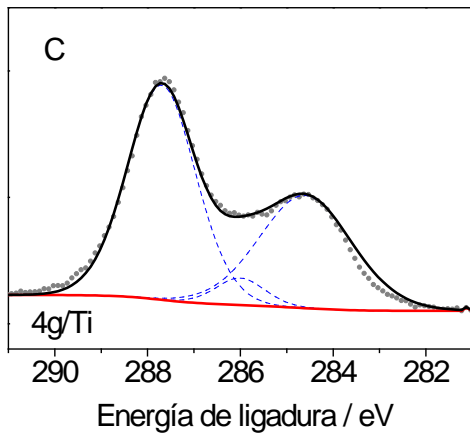
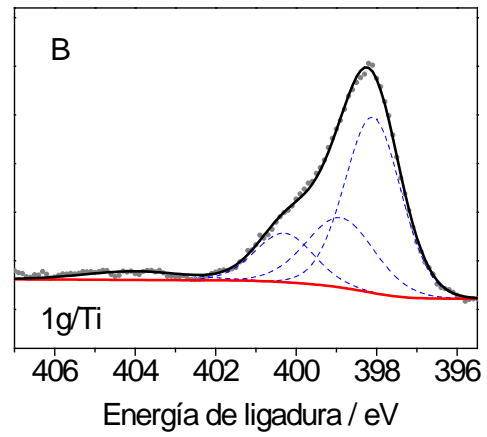
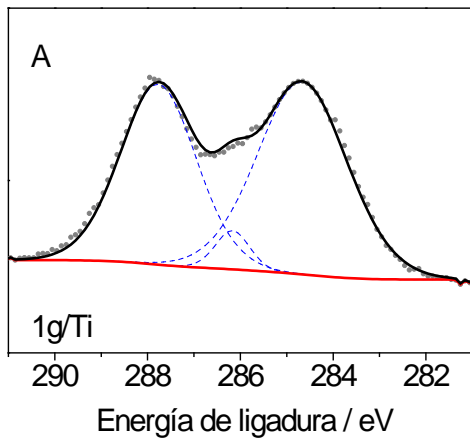
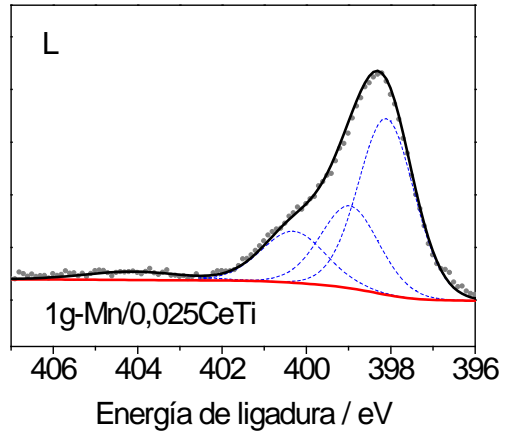
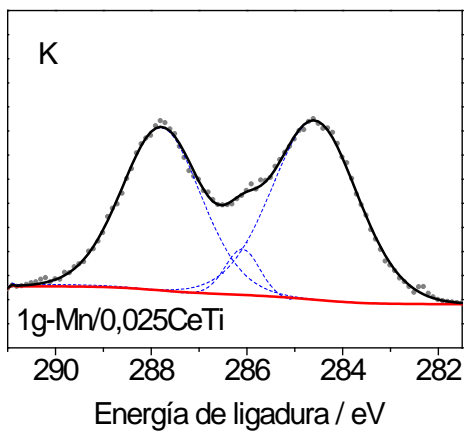
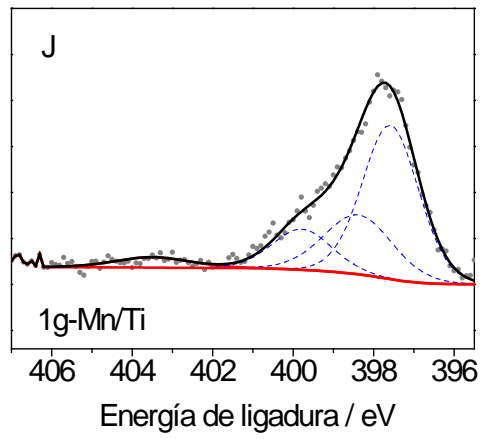
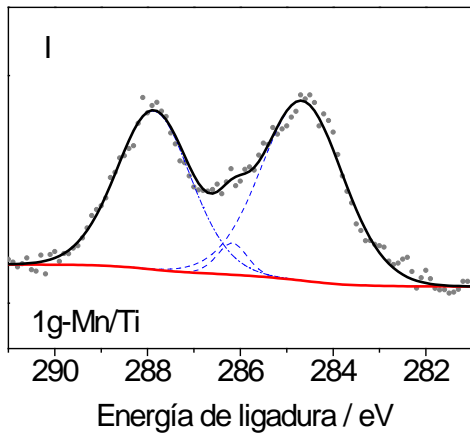
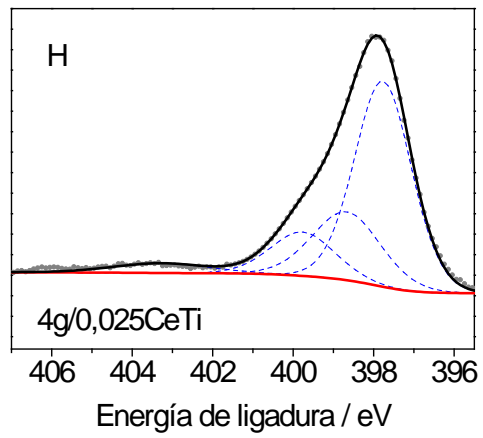
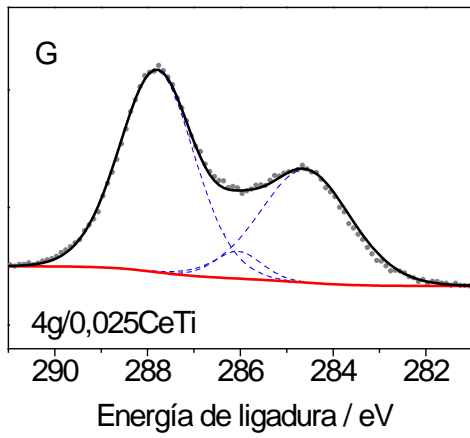


Figura A2.1 Ajuste de la región XPS Ce3d. Puntos: espectro experimental, línea negra: modelo, línea roja: línea base “Shirley”, línea discontinua azul: especies asociadas a Ce^{3+} ; línea azul continua: especies asociadas a Ce^{4+} . Muestra 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E).





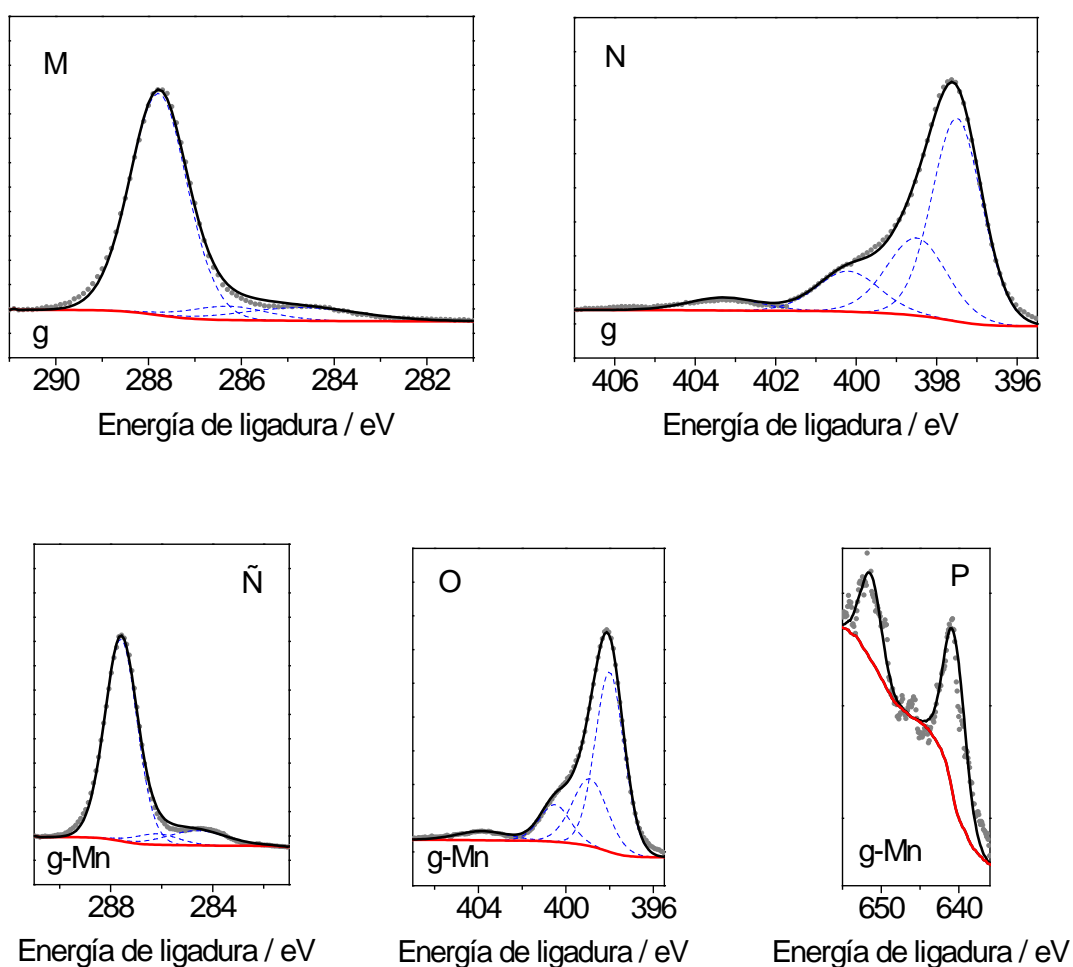
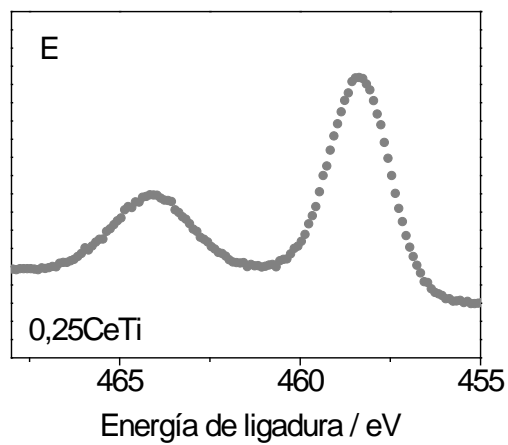
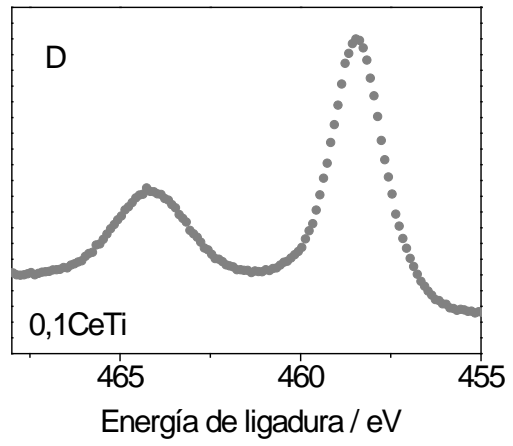
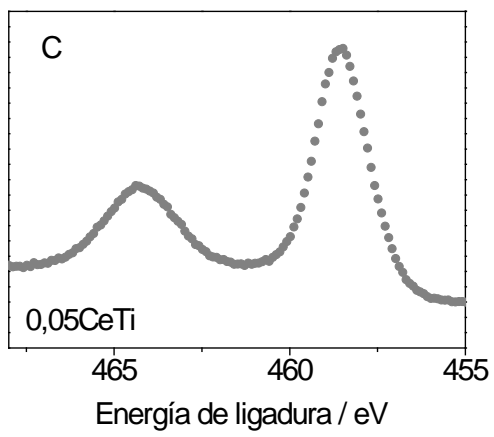
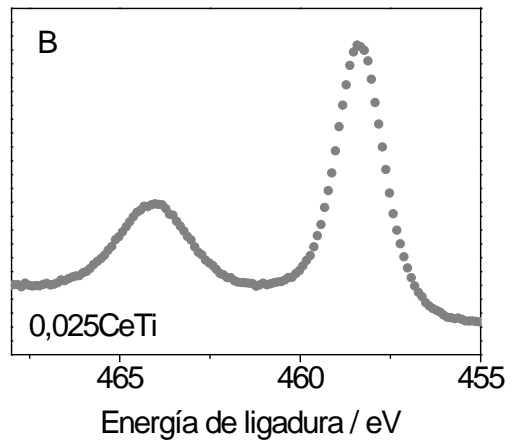
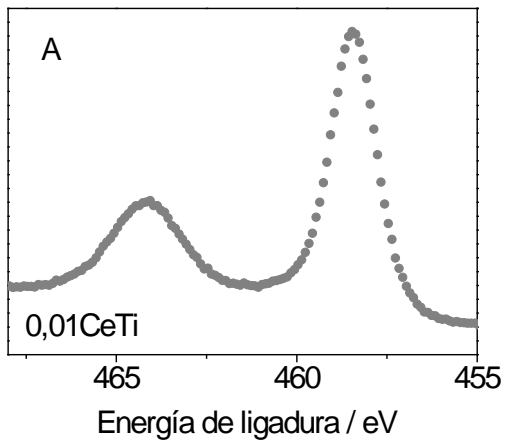


Figura A2.2 Ajuste de las regiones XPS C1s, N1s y Mn2p (para la referencia g-Mn) de las muestras sintetizadas que presentan el componente g-C₃N₄ o g-C₃N₄-MnO_xOH_y. Puntos: espectro experimental, línea negra: modelo, línea roja: línea base “Shirley”, línea azul: especies simuladas. Muestras 1g/Ti, C1s (A), N1s (B); 4g/Ti, C1s (C), N1s (D); 1g/0,025CeTi, C1s (E), N1s (F); 4g/0,025CeTi, C1s (G), N1s (H); 1g-Mn/Ti, C1s (I), N1s (J); 1g-Mn/0,025CeTi, C1s (K), N1s (L); g, C1s (M), N1s (N) y g-Mn C1s (Ñ), N1s (O) Mn2p (P).



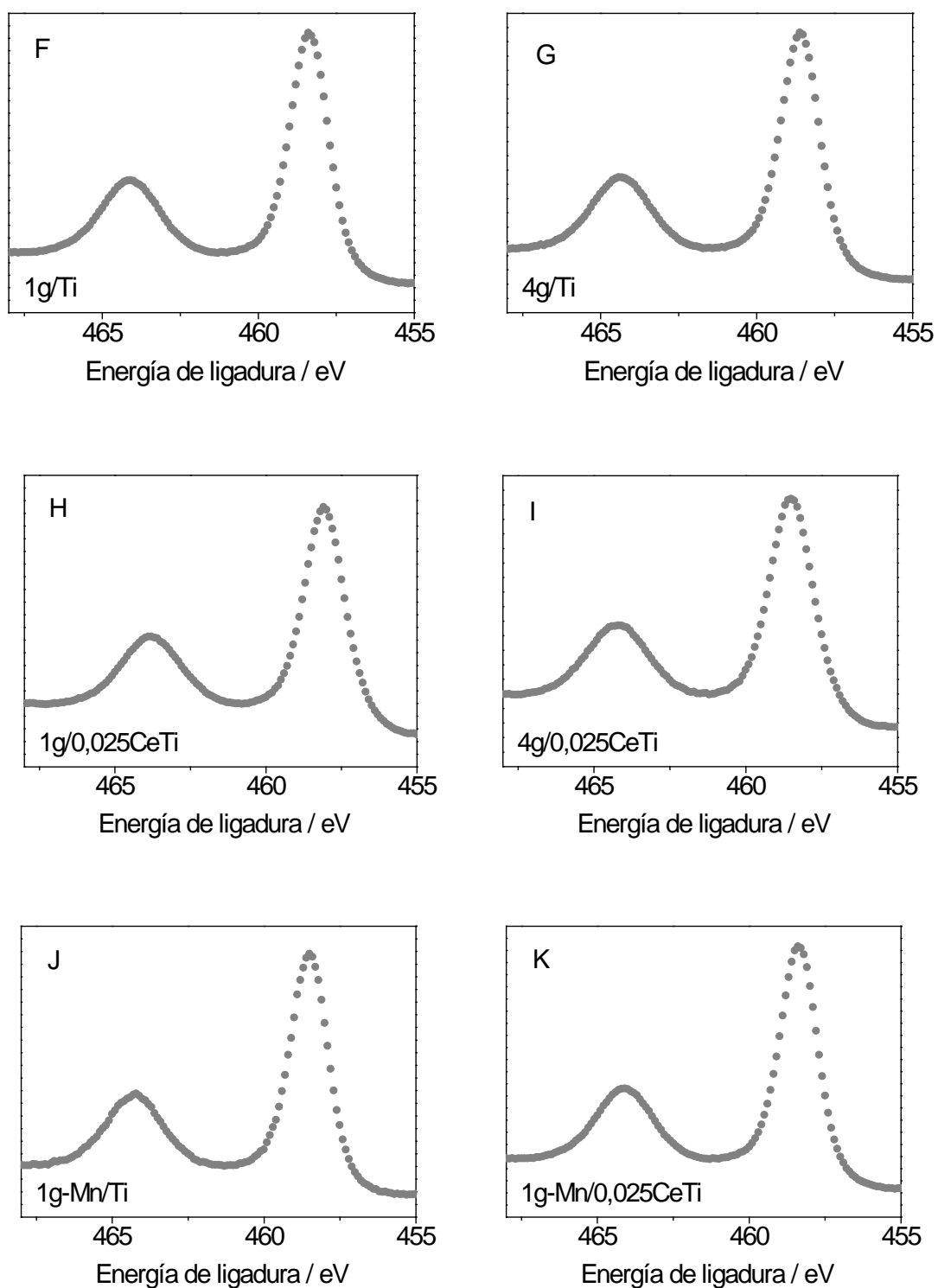
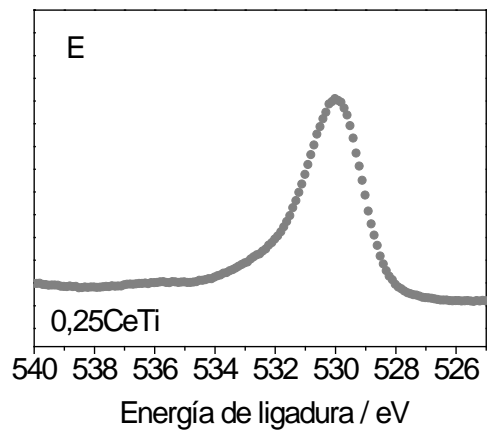
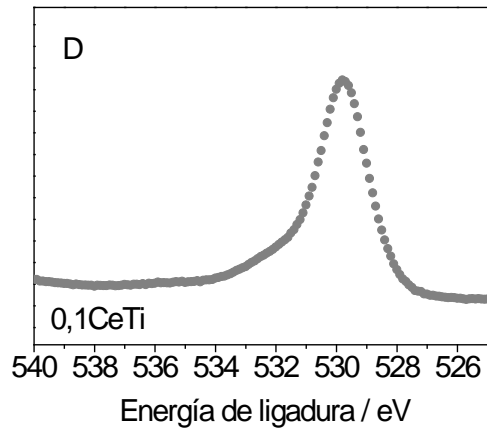
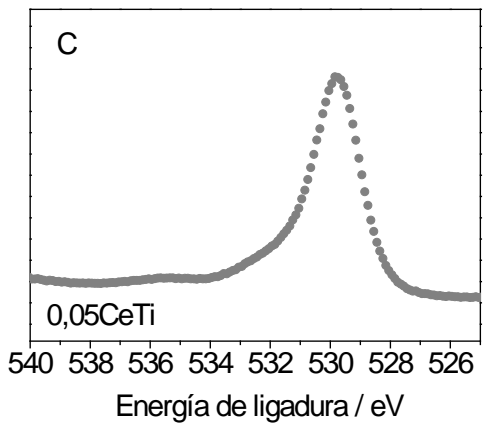
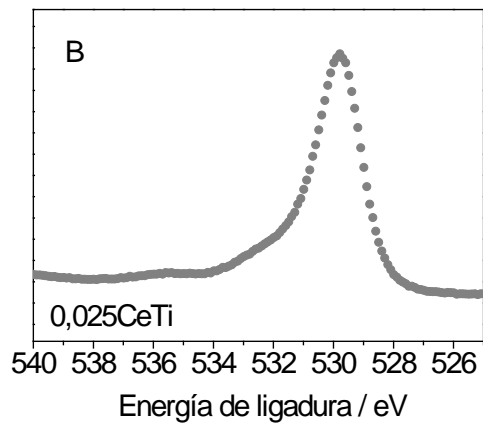
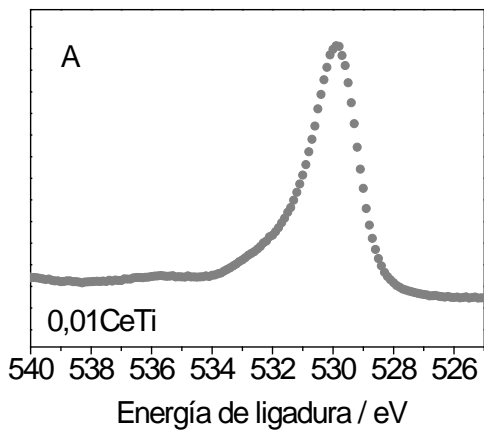


Figura A2.3 Zona del espectro correspondiente a la región XPS Ti_{2p} de las muestras sintetizadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J) y 1g-Mn/0,025CeTi (K).



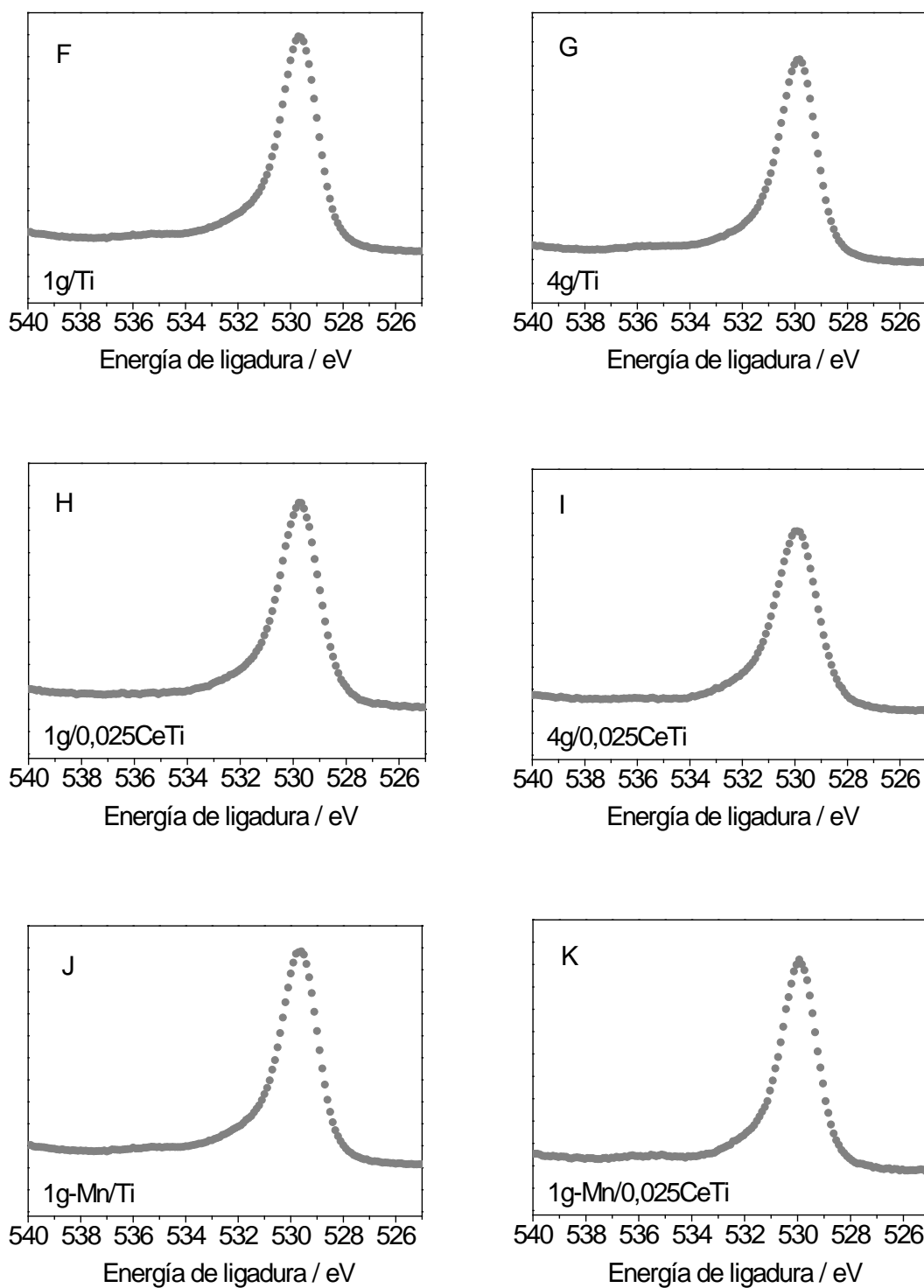
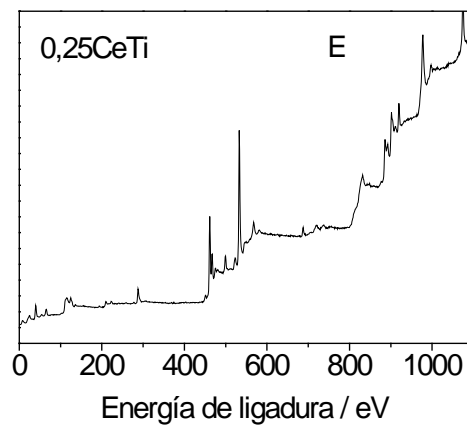
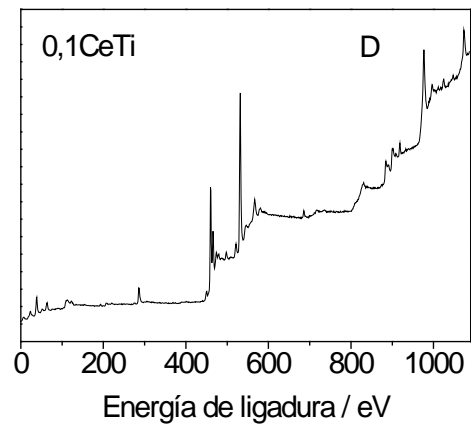
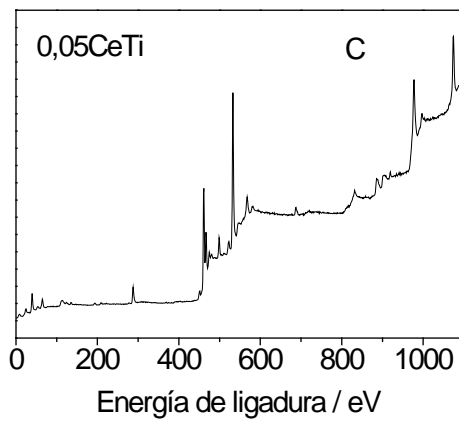
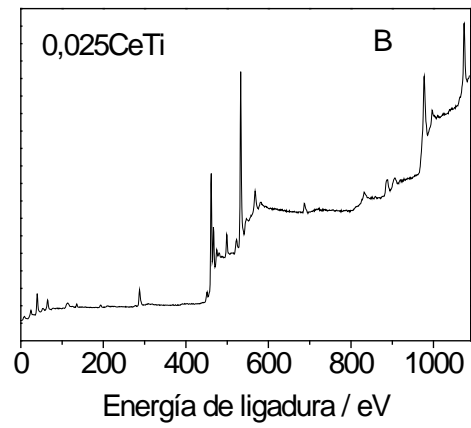
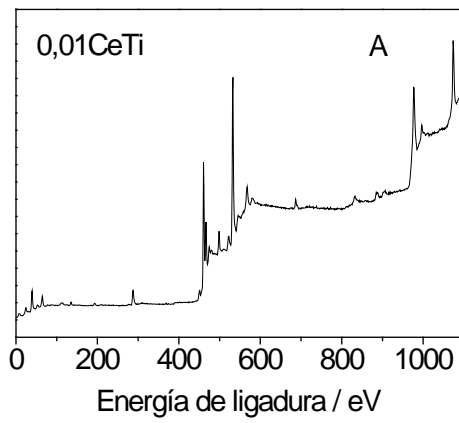
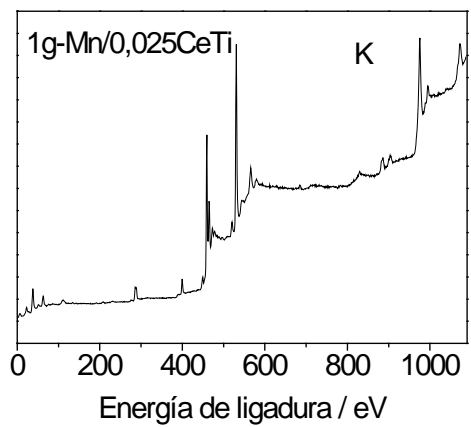
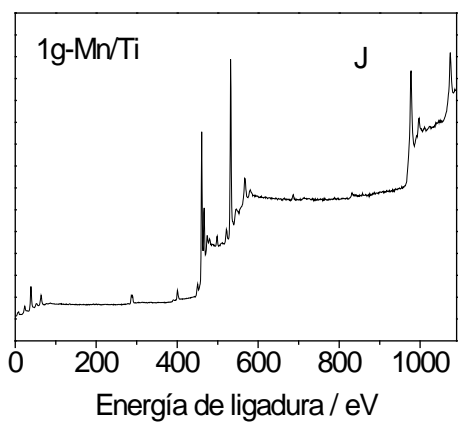
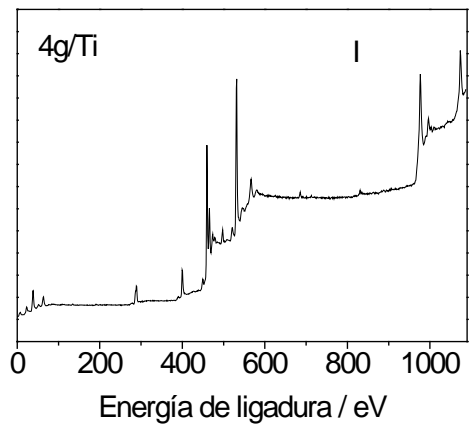
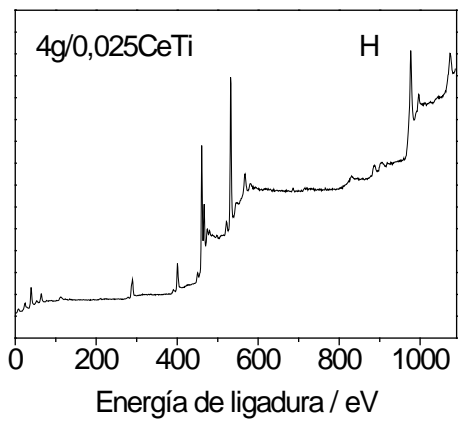
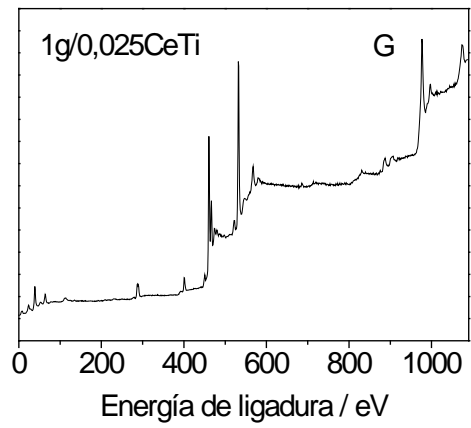
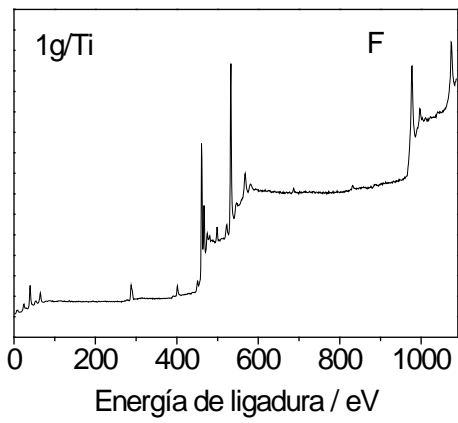


Figura A2.4 Zona del espectro correspondiente a la región O1s de las muestras sintetizadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J) y 1g-Mn/0,025CeTi (K).





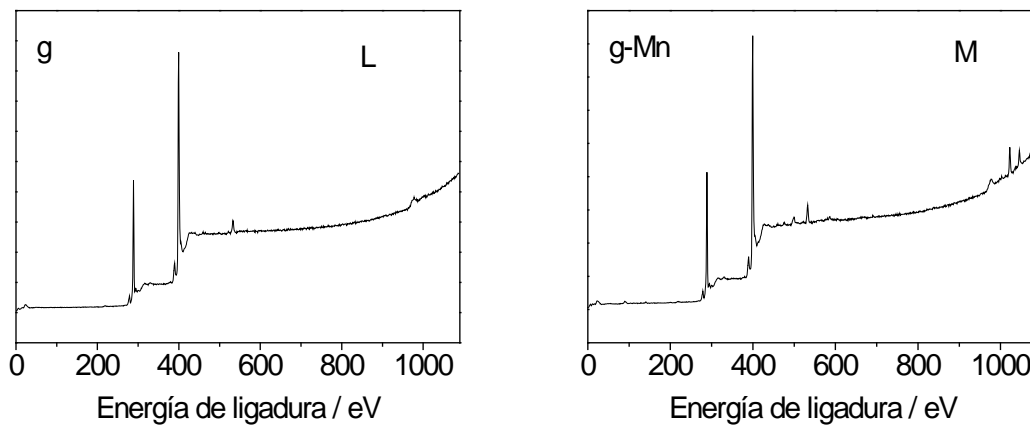


Figura A2.5 Espectros completos para las muestras estudiadas. Muestras 0,01CeTi (A); 0,025CeTi (B); 0,05CeTi (C); 0,1CeTi (D) y 0,25CeTi (E); 1g/Ti (F); 4g/Ti (G); 1g/0,025CeTi (H); 4g/0,025CeTi (I); 1g-Mn/Ti (J); 1g-Mn/0,025CeTi (K); g (L) y g-Mn (M).

APÉNDICE 3. DETERMINACIÓN DE ERRORES

La propagación del error aleatorio de las variables x, y o z sobre u está definida por la ecuación A3.1.¹

$$(du)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z}^2 dx^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z}^2 dy^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y}^2 dz^2 + 2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} dx dy + 2\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{y,z} dy dz + 2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y} dx dz \tag{A3.1}$$

Si las variables medidas no están correlacionadas, los términos cruzados ($dx dy$; $dy dz$; $dx dz$) son igual a cero, entonces:

$$du = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z}^2 dx^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z}^2 dy^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y}^2 dz^2} \tag{A3.2}$$

Esta ecuación puede ser planteada en función de la desviación estándar considerando los términos diferenciales como la desviación estándar de cada variable ($Su = du$; $Sx = dx$; $Sy = dy$ y $Sz = dz$).

$$Su = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z}^2 Sx^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z}^2 Sy^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y}^2 Sz^2} \tag{A3.3}$$

De acuerdo a la ecuación general A3.3, se obtuvieron los errores de los diferentes parámetros determinados a lo largo del trabajo. A continuación se muestra para cada parámetro determinado: (1) Su ecuación particular, (2) el planteamiento de las derivadas parciales para cada variable respecto al parámetro analizado y (3) la ecuación que permite determinar el error del parámetro analizado considerando la propagación de errores de cada variable.

- Dimensión c equivalente

Conociendo el error del volumen equivalente (V_{eq}) del elipsoide respecto al volumen del aglomerado (5,1 %) y de las dimensiones principales b y c (1 % en cada caso), se puede estimar el error experimental de la dimensión c equivalente (c_{eq}).

$$c_{eq} = \frac{3V_{eq}}{4\pi ab} \quad A3.4$$

$$S_{c_{eq}} = \sqrt{\left(\frac{\partial c_{eq}}{\partial V_{eq}}\right)^2 S_{V_{eq}}^2 + \left(\frac{\partial c_{eq}}{\partial a}\right)^2 S_a^2 + \left(\frac{\partial c_{eq}}{\partial b}\right)^2 S_b^2} \quad A3.5$$

$$S_{c_{eq}} = \sqrt{\left(\frac{3}{4\pi ab}\right)^2 S_{V_{eq}}^2 + \left(-\frac{3V_{eq}}{4\pi a^2 b}\right)^2 S_a^2 + \left(-\frac{3V_{eq}}{4\pi ab^2}\right)^2 S_b^2} \quad A3.6$$

- Volumen iluminado

Una vez determinado el error en la dimensión c ($c \equiv c_{eq}$), se puede determinar la desviación estándar del volumen iluminado (V_i).

$$V_i = \frac{4}{3}\pi a b c_{eq} \quad A3.7$$

$$S_{V_{il}} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{il}}{\partial a}\right)^2 S_a^2 + \left(\frac{\partial V_{il}}{\partial b}\right)^2 S_b^2 + \left(\frac{\partial V_{il}}{\partial c}\right)^2 S_c^2} \quad A3.8$$

$$S_{V_{il}} = \sqrt{\left(\frac{4\pi bc}{3}\right)^2 S_a^2 + \left(\frac{4\pi ac}{3}\right)^2 S_b^2 + \left(\frac{4\pi ab}{3}\right)^2 S_c^2} \quad A3.9$$

- Factor Beta

La desviación estándar del factor β se puede determinar de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$\beta = \frac{V_T - V_O}{V_T} \quad A3.10$$

$$S_\beta = \sqrt{\left(\frac{\partial \beta}{\partial V_T}\right)^2 S_{V_T}^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial V_O}\right)^2 S_{V_O}^2} \quad A3.11$$

$$S_\beta = \sqrt{\left(\frac{1}{V_T} + \frac{V_O - V_T}{V_T^2}\right)^2 S_{V_T}^2 + \left(-\frac{1}{V_T}\right)^2 S_{V_O}^2} \quad A3.12$$

Donde V_T es el volumen total y V_O el volumen oscuro.

- Área iluminada

Considerando el error experimental en las mediciones del área BET que permiten obtener el valor del error del área total (A_T), la desviación estándar en parámetro área iluminada (A_i) puede ser determinada de acuerdo a las ecuaciones siguientes

$$A_{il} = \beta A_T \quad A3.13$$

$$S_{A_{il}} = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{il}}{\partial \beta}\right)^2 S_{\beta}^2 + \left(\frac{\partial A_{il}}{\partial A_T}\right)^2 S_{A_T}^2} \quad A3.14$$

$$S_{A_{il}} = \sqrt{A_T^2 S_{\beta}^2 + \beta^2 S_{A_T}^2} \quad A3.15$$

- Velocidad de reacción

Las ecuaciones generales que permiten determinar la desviación estándar de la velocidad de reacción expresada por unidad de área catalítica ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$) son las enumeradas a continuación. Nótese que en este caso, la desviación estándar tiene en cuenta el error del parámetro área (A) según la aproximación utilizada (área del reactor, área total o área real iluminada). La misma ecuación pero normalizada por gramo de catalizador permite determinar la desviación estándar de la velocidad de reacción expresada en ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$)

$$r_{C_6H_5CH_3} = \frac{Q C}{A} \quad A3.16$$

$$S_{r_{C_6H_5CH_3}} = \sqrt{\left(\frac{\partial r_{C_6H_5CH_3}}{\partial Q}\right)^2 S_Q^2 + \left(\frac{\partial r_{C_6H_5CH_3}}{\partial C}\right)^2 S_C^2 + \left(\frac{\partial r_{C_6H_5CH_3}}{\partial A}\right)^2 S_A^2} \quad A3.17$$

$$S_{r_{C_6H_5CH_3}} = \sqrt{\left(\frac{C}{A}\right)^2 S_Q^2 + \left(\frac{Q}{A}\right)^2 S_C^2 + \left(-\frac{C Q}{A^2}\right)^2 S_A^2} \quad A3.18$$

- Eficiencia cuántica aparente

Lo mismo sucede con los errores asociados a la eficiencia cuántica aparente (fotónica) y cuántica. En estos casos, el error asociado a la velocidad de reacción dependerá de la correspondiente aproximación de acuerdo a lo comentado anteriormente.

$$\eta_{app} = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{q \left(\frac{S_{Bz} + S_{CO_2}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36}\right)} \times 100 \quad A3.19$$

$$S_{\eta_{app}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \eta_q}{\partial r_{C_6H_5CH_3}}\right)^2 S_{r_{C_6H_5CH_3}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial e^{a,s}}\right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial S_{Bz}}\right)^2 S_{S_{Bz}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial S_{CO_2}}\right)^2 S_{S_{CO_2}}^2} \quad A3.20$$

$$S_{\eta_{app}} = \sqrt{\left(\frac{1}{e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz} + S_{CO_2}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36}\right)}\right)^2 S_{r_{C_6H_5CH_3}}^2 + \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz} + S_{CO_2}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36}\right)}\right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \dots} \quad A3.21$$

$$\sqrt{\dots \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{4 e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz} + S_{CO_2}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36}\right)}\right)^2 S_{S_{Bz}}^2 + \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{36 e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz} + S_{CO_2}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36}\right)}\right)^2 S_{S_{CO_2}}^2}$$

- **Eficiencia cuántica**

$$\eta_q = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36} \right)} \times 100 \quad A3.22$$

$$S_{\eta_q} = \sqrt{\left(\frac{\partial \eta_q}{\partial r_{C_6H_5CH_3}} \right)^2 S_{r_{C_6H_5CH_3}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial e^{a,s}} \right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial S_{Bz}} \right)^2 S_{S_{Bz}}^2 + \left(\frac{\partial \eta_q}{\partial S_{CO_2}} \right)^2 S_{S_{CO_2}}^2}$$

A3.23

$$S_{\eta_q} = \sqrt{\left(\frac{1}{e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36} \right)} \right)^2 S_{r_{C_6H_5CH_3}}^2 + \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36} \right)^2} \right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \dots} \quad A3.24$$

$$\sqrt{\dots \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{4 e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36} \right)^2} \right)^2 S_{S_{Bz}}^2 + \left(-\frac{r_{C_6H_5CH_3}}{36 e^{a,s} \left(\frac{S_{Bz}}{4} + \frac{S_{CO_2}}{36} \right)^2} \right)^2 S_{S_{CO_2}}^2}$$

 - **Parámetros α_k y α_{EPR}**

Las ecuaciones utilizadas para determinar las desviaciones estándar de los parámetros cinéticos (α_k) y EPR (α_{EPR}) se presentan a continuación. En el caso del parámetro cinético, las ecuaciones utilizadas tienen en cuenta los errores de cada uno de los parámetros determinados por el procedimiento de ajuste. Los errores de la velocidad de generación de OH^\bullet utilizados para la determinación del parámetro EPR tiene en cuenta tanto los errores experimentales en las mediciones del aducto $DMPO - OH^\bullet$ en función del tiempo (Fig. 4.30), así como los errores numéricos para la determinación de la pendiente de la recta utilizada.

 - **Parámetro α_k**

$$\alpha_k = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 K_{H_2O}} \quad A3.25$$

$$S_{\alpha_k} = \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \alpha_1} \right)^2 S_{\alpha_1}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \alpha_2} \right)^2 S_{\alpha_2}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial K_{H_2O}} \right)^2 S_{K_{H_2O}}^2} \quad A3.26$$

$$S_{\alpha_k} = \quad A3.27$$

$$\sqrt{\left(\frac{1}{\alpha_2 K_{H_2O}} \right)^2 S_{\alpha_1}^2 + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2^2 K_{H_2O}} \right)^2 S_{\alpha_2}^2 + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2 K_{H_2O}^2} \right)^2 S_{K_{H_2O}}^2}$$

- Parámetro α_{EPR}

$$\alpha_{EPR} = \frac{r[OH^*]}{\sqrt{e^{a,s}}} \quad A3.28$$

$$S\alpha_{EPR} = \sqrt{\left(\frac{\partial\alpha_{EPR}}{\partial e^{a,s}}\right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \left(\frac{\alpha_{EPR}}{\partial r_{OH^*}}\right)^2 S_{r_{OH^*}}^2} \quad A3.29$$

$$S\alpha_{EPR} = \sqrt{\left(\frac{1}{(e^{a,s})^{1/2}}\right)^2 S_{e^{a,s}}^2 + \left(-\frac{r_{OH^*}}{2(e^{a,s})^{3/2}}\right)^2 S_{r_{OH^*}}^2} \quad A3.30$$

- **Flujo neto de radiación, flujo de radiación sobre la superficie del catalizador, velocidad local de absorción de fotones y camino libre efectivo.**

Teniendo en cuenta la complejidad de las ecuaciones que permiten determinar estos parámetros, el error relativo en estos casos fue estimado considerando los errores experimentales en la determinación de las propiedades ópticas de los componentes del reactor y las muestras.

La Tabla A3.1 resume las desviaciones estándar promedio de los principales parámetros analizados a lo largo de esta memoria. Aunque son valores promedios, permite identificar el nivel de precisión y los errores asociados a las diferentes aproximaciones realizadas.

Tabla A3.1 Desviación estándar promedio de los parámetros determinados.

Parámetro		Desviación estándar promedio (%)
Camino libre efectivo		4,0
Volumen equivalente		5,0
Dimensión c equivalente		5,1
Volumen iluminado		10,3
Factor β		14,5
Flujo neto de radiación		2,1
Flujo de radiación sobre la superficie del catalizador	Modelo T	3,3
	Modelo T-R	3,8
Velocidad local de absorción de fotones	Modelo T	4,1
	Modelo T-R	5,2
Área del reactor		0,5
Área iluminada		14,6
Área total		1,0
Velocidad de reacción ^a	g de catalizador	5,2
	Área del reactor	5,1
	Área iluminada	15,4
	Área total	5,2
Eficiencia cuántica aparente (fotónica) ^b	Área del reactor	5,9
	Área iluminada	15,7
	Área total	6,0
Eficiencia cuántica ^b	Área del reactor	18,1
	Área iluminada	23,4
	Área total	18,3
Velocidad de reacción de OH^{\bullet}		21,0
Parámetro EPR		21,0
Parámetro cinético		51,6

^aVelocidad de reacción expresada en: $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ en Capítulo 3, $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ en Capítulo 4 (normalizada por área del reactor, área real iluminada y área total).

^bDeterminada utilizando las diferentes aproximaciones de área catalítica para la determinación de la velocidad de reacción (normalizada por área del reactor, área real iluminada y área total). En todos los casos considerando la selectividad en el modelo.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Dieck, R. H. *Measurement Uncertainty: Methods and Applications*. (ISA, 2006).

LISTA DE PUBLICACIONES

1. M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, A.B. Hungría, M. Fernández-García. Heterogeneous photocatalysis: Light-matter interaction and chemical effects in quantum efficiency calculations *J. Catal.* Manuscript JCAT-15-270. **Under revision.**
2. M.J. Muñoz-Batista, M.A. Nasalevich, T. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascón, A. Kubacka, M. Fernández-García. Enhancing promoting effects in g-C₃N₄-Mⁿ⁺/CeO₂-TiO₂ ternary composites: Photo-handling of charge carriers. *Appl. Catal. B: Environ.* (2015); **DOI:** 10.1016/j.apcatb.2015.04.051
3. M.J. Muñoz-Batista, M. M. Ballari, A. E. Cassano, O. M. Alfano, A. Kubacka, M. Fernández-García. Ceria promotion of acetaldehyde photo-oxidation in a TiO₂-based catalyst: A spectroscopic and kinetic study. *Catal. Sci. & Technol.* 5, 1521-1531 (2015); **DOI:** 10.1039/c4cy01293c
4. M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka. Promotion of TiO₂-CeO₂ photoactivity by g-C₃N₄: Ultraviolet and visible light elimination of toluene. *Appl. Catal. B: Environ.* 164, 261–270 (2015); **DOI:** 10.1016/j.apcatb.2014.09.037
5. M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia. Effective enhancement of TiO₂ photocatalysis by synergistic interaction of surface species: From promoters to co-catalysts. *ACS Catal.* 4, 4277-4288 (2014); **DOI:** 10.1021/cs501408u
6. M.J. Muñoz-Batista, M.M Ballari, A. Kubacka, A.E. Cassano, O.M. Alfano, M. Fernández-García. Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂-TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. *Chem. Eng. J.* 255, 297-306 (2014); **DOI:** 10.1039/C4CP02181A
7. M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García. Effect of g-C₃N₄ loading in TiO₂-based photocatalysts: UV and visible degradation of toluene. *Catal. Sci. & Technol.* 4, 2006-2015 (2014); **DOI:** 10.1039/C4CY00226A
8. M.J. Muñoz-Batista, M. Ferrer, M. Fernández-García, A. Kubacka. Abatement of organics and *Escherichia coli* using CeO₂-TiO₂ compositeoxides: Ultraviolet and visible light performances *Appl. Catal. B: Environ.* 154-155, 350-359 (2014); **DOI:** 10.1016/j.apcatb.2014.02.038

9. M.J. Muñoz-Batista, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, D. Tudela, M. Fernández-García. Role of interface contact in CeO₂-TiO₂ photocatalytic composite materials. *ACS Catal.* 4, 63-72 (2014); **DOI:** 10.1021/cs400878b
10. M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M.N. Gómez-Cerezo, D. Tudela, M. Fernández-García Sunlight-driven toluene photo-elimination using CeO₂-TiO₂ composite systems: A kinetic study *Appl. Catal. B: Environ.* 140-141, 626-635 (2013); **DOI:** 10.1016/j.apcatb.2013.04.071

Colaboración en otras líneas de investigación durante el período predoctoral.

11. S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka and G. Colón. Cu-TiO₂ systems for the photocatalytic H₂ production: influence of structural and surface support features. *Appl. Catal. B: Environ.* Manuscript APCATB-D-15-00560. **Accepted.**
12. A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón. Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuO_x-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method. *Appl. Catal. B: Environ.* 163, 214–222 (2015); **DOI:**10.1016/j.apcatb.2014.08.005
13. M.N. Gómez-Cerezo, M.J. Muñoz-Batista, D. Tudela, M. Fernández-García, A. Kubacka. Composite Bi₂O₃-TiO₂ catalysts for toluene photo-degradation: Ultraviolet and visible light performances. *Appl. Catal. B: Environ.* 09/2014; 156–157, 307–313 (2014). **DOI:**10.1016/j.apcatb.2014.03.024
14. M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Rachwalik, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García. Green photo-oxidation of styrene over W-Ti composite catalysts, *J. of Catal.* 309, 428-438(2014). **DOI:**10.1016/j.jcat.2013.10.021
15. A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Ferrer, M. Fernández-García. UV and visible light optimization of anatase TiO₂ antimicrobial properties: Surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species. *Appl. Catal. B: Environ.* 140-141, 680–690 (2013). **DOI:** 10.1016/j.apcatb.2013.04.077

