Tesis Doctoral

Síntesis de nuevos fotocatalizadores basados en TiO₂ para la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa

Davinia Garzón Sousa

Programa de Doctorado en QUIMEFA

Las Palmas de Gran Canaria Mayo 2021







Doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de Fabricación



D/D^a MARIO D. MONZÓN VERONA COORDINADOR/A DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍAS QUÍMICA, MECÁNICA Y DE FABRICACIÓN (QUIMEFA) DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

INFORMA,

De que la Comisión Académica del Programa de Doctorado, en su sesión de fecha tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "*Síntesis de nuevos fotocatalizadores basados en TiO*₂ *para la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa*" presentada por el/la doctorando/a D/D^a Davinia Garzón Sousa y dirigida por el Dr. Don Francisco Javier Araña Mesa y la Dra. Doña Cristina Fernández Rodríguez.



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA ESCUELA DE DOCTORADO

Programa de doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de Fabricación (QUIMEFA)

Título de la Tesis

"Síntesis de nuevos fotocatalizadores basados en TiO₂ para la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa"

Tesis Doctoral presentada por D^a. Davinia Garzón Sousa

Dirigida por el Cat. D. Francisco Javier Araña Mesa

Codirigida por la Dra. D^a. Cristina Fernández Rodríguez

Las Palmas de Gran Canaria, a 31 de Mayo de 2021

El/la Director/a, El/la Codirector/a

El/la Doctorando/a,

(firma)	(firma)	(firma)

A mi familia

Agradecimientos

Estos años de formación que culminan con la elaboración de esta Tesis Doctoral han sido todo un reto que me ha ayudado a crecer personal y profesionalmente, donde he recibido innumerables apoyos, por lo que me gustaría aprovechar estas líneas para dar las gracias.

En primer lugar, debo dar las gracias a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por concederme la ayuda económica necesaria para poder formarme con la realización de este trabajo de investigación.

A mis directores de tesis, el Cat. Javier Araña Mesa y la Dra. Cristina Fernández Rodríguez, por compartir sus conocimientos y su pasión por la investigación, por comprender mi situación en todo momento y por apoyarme en lo que ha sido necesario.

Al grupo de investigación FEAM, a los catedráticos José Miguel Doña Rodríguez, Jesús Pérez Peña y especialmente, al Cat. Óscar González Díaz y a la Dra. Elisenda Pulido Melián, por el apoyo recibido y por servirme de inspiración en lo referente al trabajo científico.

A todos los compañeros que he tenido a lo largo de estos años en el laboratorio CIDIA, especialmente a Omayra Domínguez, Ezequiel Henríquez, Jennifer García, Gustavo Vargas y Carla Gómez, por hacer que las mañanas de trabajo fuesen más entretenidas y que la palabra "desayuno" tenga un significado especial. Por supuesto, tengo que hacer una mención especial a mi gran amiga Nereida Suárez Rodríguez, juntas en cada paso de esta carrera científica, haciendo que los momentos difíciles fuesen más llevaderos.

A mis alumnas de TFT y de ciclos formativos, porque el aprendizaje no es solo del profesor al alumno, y de cada una de vosotras aprendí y me han quedado grandes recuerdos.

A mi padre, por enseñarme a tener curiosidad y la importancia de ser constante y no rendirme. A mi madre, porque de ella aprendí a poner amor en todo lo que hago y a cuidar los detalles. A mi hermana Mélani y mi hermane Aday, porque cada día me demuestran que hay que luchar por nuestros sueños pues solo así conseguimos que se hagan realidad. A mi familia, especialmente a mis abuelos (Magdalena, Paco y Miguel, siempre en mi corazón) y a mi abuela Fela, por su apoyo y sobre todo su confianza en mí.

A Rubén, por estar siempre a mi lado, por su amor, ayuda y paciencia, sobre todo en estos últimos meses de redacción, pues sin su apoyo incondicional no habría sido posible.

Y, por supuesto, a mi hija, Aracely, que ha cambiado mi mundo de un modo que no podía ni imaginar, llenándolo de felicidad y amor puros e inigualables.

<u>RESUMEN</u>

En los últimos años, el incremento de la contaminación, debida a la actividad del ser humano y principalmente al desarrollo industrial, ha ocasionado un aumento considerable de la preocupación por parte de la comunidad científica. De hecho, en la actualidad existen numerosos contaminantes, tanto en los cuerpos de agua (pesticidas, medicamentos, etc.) como en la atmósfera (NOx, SOx, etc.), que no son degradables por los métodos convencionales y que pueden afectar gravemente a la salud humana y al medio ambiente. Una de las alternativas para tratar estos compuestos peligrosos es la fotocatálisis heterogénea, por mostrarse como una técnica eficiente en ambos medios.

Por esta razón, esta Tesis Doctoral se ha centrado principalmente en el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que mejoren las propiedades de los que están comercializados actualmente. Estos nuevos materiales han sido caracterizados superficial y estructuralmente, comparando sus propiedades químico-físicas con las de los comerciales. Además, se han desarrollado nuevos métodos de caracterización utilizando el amoniaco y el etanol. Posteriormente, se ha estudiado la eficiencia fotocatalítica y los mecanismos de degradación de diversos compuestos en fase acuosa y gaseosa, de modo que la correlación entre estos resultados y las propiedades determinadas ha permitido establecer qué catalizadores son mejores en función del contaminante estudiado.

Finalmente, se ha podido concluir que los nuevos catalizadores sintetizados en esta Tesis Doctoral presentan una mayor eficiencia en la degradación de fenol y ácido fórmico que los catalizadores comerciales objeto de estudio, mientras que los estudios realizados con NOx han permitido establecer mecanismos no fotocatalíticos que posibilitan una mejor aplicación de estos materiales.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

: Vacantes de oxígeno ads: Adsorción AEMA: Agencia Europea de Medio Ambiente aqu: Solución acuosa BET: Superficie específica Brunauer-**Emmett-Teller BJH:** Barret-Joyner-Halenda CA: Carbón activado **CE:** Comisión Europea CIDIA: Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada COVDM: Compuestos Orgánico Volátiles Distintos del Metanol Cte.: Constante **DRS:** Espectroscopia UV/Vis por Reflectancia Difusa **DRX:** Difracción de Rayos X e: Electrón ECs: Contaminantes Emergentes (Emerging Contaminants, en inglés) EPOC: Enfermedad Pulmonar Obstructiva Crónica FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier **h**⁺: Huecos **HFC:** Hidrofluorocarbonos Hombikat: Hombikat UV 100 HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución HT: Hidrotermal ICMSE: Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla inter: Interfaz superficial **IPT:** Tetraisopropóxido de titanio JCPDS: Joint Comitee for Powder **Diffraction Standard Data Cards** Kemira: Kemira 650 Kronos: Kronos VLP 7000 LCAs: Limites de Calidad Ambiental

MQ: Agua ultrapura Milli-Q NOx: Óxidos de nitrógeno OMS: Organización Mundial de la Salud **ONG:** Organización No Gubernamental **ONU:** Organización de las Naciones Unidas **P25:** Aeroxide TiO₂ P25 P90: Aeroxide TiO₂ P90 PAN: Nitrato de peroxiacilo PAOs: Procesos Avanzados de Oxidación PC100: Cristal ACTiV PC105 PC500: Cristal ACTiV PC500 **PFC:** Perfluorocarbonos **PIB:** Producto Interior Bruto PM_{2.5}: Materia Particulada de diámetro inferior a 2,5 micras PM₁₀: Materia Particulada de diámetro inferior a 10 micras **ppb:** partes por billón ppm: partes por millón **PTFE:** politetrafluoroetileno SA: Titanium (IV) oxide, anatasa < 25nm (Sigma-Aldrich) **SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido **SOx:** Óxidos de azufre TAOs: Técnicas Avanzadas de Oxidación **TBT:** Tetrabutóxido de titanio **TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión TOC: Carbono orgánico total (Total Organic Carbon, en inglés) **u.a.:** Unidades de absorbancia **UE:** Unión Europea **UV:** Ultravioleta UV-Vis: Ultravioleta-Visible **XPS:** Espectroscopia de Rayos X

1. INT	INTRODUCCIÓN			
1.1.	Problemática actual	5		
1.2.	La contaminación atmosférica	8		
1.2.	1. Legislación sobre la calidad del aire	12		
1.3.	La contaminación hídrica	12		
1.3.	1. Legislación sobre la calidad del agua	17		
1.4.	Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	19		
1.4.	1. Fotocatálisis Heterogénea	21		
1.4.	2. Propiedades del dióxido de titanio (TiO ₂)	26		
1.4.	3. Mejoras del fotocatalizador	28		
1.5.	Referencias bibliográficas	30		
2. OB	JETIVOS	41		
3. MA	TERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA	47		
3.1.	Reactivos	47		
3.1.	1. Reactivos para síntesis	47		
3.1.	2. Agua	48		
3.1.	3. Moléculas de estudio en fase líquida	48		
3.1.	4. Moléculas de estudio en fase gas	49		
3.1.	5. Catalizadores comerciales	49		

3.2. M	lateriales para las técnicas de síntesis50
3.2.1.	Reactor Hidrotermal50
3.3. To	écnicas instrumentales para la caracterización de los fotocatalizadores 51
3.3.1.	Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro (BET) 51
3.3.2. cristali	Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grado de inidad
3.3.3. separa	Espectroscopía UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS): energía de ción de bandas (Band-Gap)
3.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)53
3.3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)54
3.3.6.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)55
3.3.7.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)56
3.4. N	Jetodología Experimental 56
3.4.1.	Estudios de adsorción56
3.4.2.	Estudios de fotoactividad57
3.5. R	Referencias bibliográficas64
4. SÍNTI	ESIS Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Ti O_2
ALTAME	NTE EFICIENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAM	UNANTES MEDIANTE FOTOCATALISIS HETEROGENEA71
4.1. M	étodo Sol-gel
4.2. M	étodo Hidrotermal

4.3	. Op	timización de la síntesis de fotocatalizadores basados en TiO ₂ 77
	4.3.1.	Metodología general de síntesis sol-gel77
	4.3.2.	Elección del precursor
	4.3.3.	Elección del solvente
	4.3.4.	Optimización de la cantidad de solvente
	4.3.5. muestra	Optimización de la calcinación: Rampa de velocidad y volumen de
	4.3.6.	Modificación de la síntesis: Adición de surfactantes fluorados
	4.3.7.	Modificación de la síntesis: Adición de ácido sulfúrico
	4.3.8.	Hidrotermal
4.4	. Ca	racterización básica de los fotocatalizadores sintetizados en el
lab	oratori	o
	4.4.1. de partí	Síntesis de materiales con alto porcentaje de fase anatasa y elevado tamaño cula para la eliminación de contaminantes de agua tipo fenol
	4.4.2.	Síntesis de materiales con elevado área superficial y mayor cristalinidad
	para la	eliminación de contaminantes que se adsorban fuertemente sobre la
	superfic	ie del TiO ₂ 107
4.5	. Ref	Serencias
5.	CARA	CTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y SUPERFICIAL127
5.	1. Dif	racción de rayos X (DRX)128
5.2	2. Esj	pectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)129
5.	3. Suj	perficie BET y distribución de tamaño de poro130

	5.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
	5.5.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
	5.6.	Referencias bibliográficas
(6. ES'	FUDIOS DE REACTIVIDAD EN FASE GAS
	6.1.	ETANOL
	6.1	1. Adsorción inicial de etanol178
	6.1 foto	2. Evolución de la degradación de etanol y sus subproductos para cada ocatalizador
	6.1	3. Discusión de resultados
	6.2.	AMONÍACO
	6.2	1. Adsorción inicial de amoníaco
	6.2	2. Estudio de la degradación de amoníaco y sus subproductos
	6.2	3. Discusión de resultados
	6.3.	ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NOx)
	6.3	1. Diseño de sistema para estudio de NOx
	6.3	2. Eliminación fotocatalítica de NO261
	6.3	3. Adsorción de NO ₂
	6.3	4. Cantidad de NO ₂ adsorbido
	6.3	5. Estudio FTIR tras la adsorción de NO ₂
	6.3	.6. Discusión de los resultados
	6.4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 303

7.1. FF	NOL 31
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
7.1.1.	Degradación y mineralización de fenol y sus subproductos para cad
Iotocata	alizador
7.1.2.	Comparativa entre los porcentajes de degradación de fenol
mineral	ización de fenol y subproductos
7.1.3.	Estudio de los subproductos34
7.1.4.	Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de fenol
las con	stantes de velocidad de la mineralización de fenol y subproductos
7.1.5.	Relación entre la degradación y mineralización de fenol y los centro
ácidos	de Brönsted y Lewis
7.1.6.	Discusión de resultados34
7.2. Á0	CIDO FÓRMICO
7.2.1.	Adsorción de ácido fórmico para cada fotocatalizador35
7.2.2.	Degradación de ácido fórmico para cada fotocatalizador
7.2.3.	Comparativa de la degradación fotocatalítica del ácido fórmico con lo
diferen	tes fotocatalizadores
7.2.4.	Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de ácido
fórmico	
7.2.5.	Discusión de resultados
7.3. RI	EFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
CONC	LUSIONES GENERALES



Capítulo 1: Introducción



1. INTR	ODUCCIÓN
1.1. Pı	oblemática actual 5
1.2. La	a contaminación atmosférica8
1.2.1.	Legislación sobre la calidad del aire12
1.3. La	a contaminación hídrica12
1.3.1.	Legislación sobre la calidad del agua 17
1.4. Pr	rocesos Avanzados de Oxidación (PAOs)19
1.4.1.	Fotocatálisis Heterogénea21
1.4.2.	Propiedades del dióxido de titanio (TiO ₂)26
1.4.3.	Mejoras del fotocatalizador
1.5. R	eferencias bibliográficas

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática actual

La preocupación por la salud y por el medioambiente ha aumentado considerablemente en los últimos años. En Europa, por ejemplo, la última encuesta del Eurobarómetro los sitúa como dos de los diez problemas más importantes para los ciudadanos europeos (Comisión Europea, 2020). Los cambios ambientales y las nuevas amenazas biológicas han situado al medio ambiente en el punto de mira internacional en relación a los próximos desafíos de la sociedad, como por ejemplo, los problemas de salud derivados del cambio climático (González 2020b, p.1).

Estos nuevos cambios y amenazas vienen producidos principalmente por la contaminación, entendiendo esta como la modificación de un medio por la presencia en el ambiente de cualquier agente, o combinación de agentes (físicos, químicos o biológicos), en formas y concentraciones que puedan resultar nocivos para la salud, el bienestar de la población o perjudiciales para la vida vegetal o animal. En función del medio afectado la contaminación puede denominarse como hídrica (agua), atmosférica (aire) o contaminación edáfica (suelo) (Fomento 2005, p.1). Existen distintos tipos de contaminantes como pueden ser las sustancias químicas, el polvo, el ruido o la radiación, y sus orígenes pueden ser muy diversos, desde fuentes difusas como el transporte o la agricultura, a fuentes puntuales como industrias (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021a).

Según la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA), en la infografía de la Figura 1.1 se indica que el transporte es el responsable de alrededor del 45% de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) en Europa (1) y el tráfico por carretera supone la fuente de ruido ambiental más habitual (2). Por otro lado, la producción y distribución de energía suponen la fuente principal de emisiones de SOx y una de las más importantes de NOx (3). Además, las prácticas agrícolas no sostenibles contaminan diversos medios como suelo, agua y aire, provocando pérdida de biodiversidad y degradación de ecosistemas (4), siendo el sector agrícola el responsable del 90% de las emisiones de amoníaco en Europa y de casi el 20% de las emisiones de compuestos orgánico volátiles distintos del metanol (COVDM) como el benceno y el etanol (5). Finalmente, la calefacción de los hogares y zonas urbanas supone el 53% de las

emisiones de partículas finas ($PM_{2,5}$) (6) y la mala gestión en la eliminación de residuos contribuye a la contaminación del aire, del suelo, el agua y afecta en general a los ecosistemas (7) (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021a).



Figura 1.1: Infografía de AEMA sobre la contaminación en Europa. Imagen modificada de (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021a)

La importancia de la protección del medio ambiente ante la contaminación es a nivel mundial, llegando a acuerdos entre los diferentes países para limitar y controlar la contaminación, como el Protocolo de Kioto (UNFCCC, 2021a) o el Acuerdo de París (UNFCCC, 2021b), y creándose movimientos ecologistas como las denominadas "Olas Verdes" surgidas en 2019 tras el discurso de Greta Thunberg en la 24 Conferencia de las Partes sobre el Cambio Climático (COP24) ((Fresneda, 2019); (Dorta, 2019)).

Por estas razones, desde la Unión Europea (UE) se estudian cada año las posibles infracciones ambientales de cada uno de los países que la forman, siendo España actualmente, con 24 casos, el segundo país de la UE con más infracciones ambientales abiertas. Por delante, solo se encuentra Grecia, con 25 expedientes activos, un puesto que ha ocupado España durante tres años seguidos (Bayón, 2020). Para paliar estas infracciones, la UE actúa en muchos niveles para reducir la exposición a la contaminación: con su acción legislativa a través de las Directivas de la Comisión Europea; por medio de la cooperación con los sectores responsables de la contaminación, así como con las autoridades nacionales y regionales y con las organizaciones no gubernamentales; y en el ámbito de la investigación.

Las políticas de la UE tienen por objeto reducir la exposición a la contaminación atmosférica reduciendo las emisiones y fijando límites y valores objetivos de calidad del aire (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA 2020, p. 68), así como mejorar la calidad del agua tomando medidas que devuelvan las aguas (ríos, lagos, aguas costeras, etc.) a su estado natural (Comisión Europea de Medio Ambiente - CE, 2015).



Figura 1.2: Infracciones ambientales abiertas en la Unión Europea en 2019 (Bayón, 2020)

Entre las causas que están abiertas contra España, destaca por ejemplo la "desprotección" de las masas de agua subterráneas que alimentan el humedal del Parque Nacional de Doñana (Huelva), en trámites desde 2016, y que adolece de sequías y sobreexplotación de acuíferos, según la Unión Europea. También se señala "la mala calidad del aire" de España, al superar los valores límite de dióxido de nitrógeno (NO₂) en las zonas urbanas de Madrid, Barcelona y Vallès-Baix Llobregat, la clausura de vertederos, siendo esta una causa abierta desde 2007, y de la que aún siguen pendientes las obras de clausura, sellado y regeneración de 22 vertederos, así como otras

infracciones, algunas con más de 18 años de antigüedad, como es el caso del tratamiento de las aguas residuales de al menos 37 poblaciones, abierto en 2003 (Bayón, 2020).

1.2. La contaminación atmosférica

La atmósfera es la capa gaseosa que envuelve la Tierra y que se mantiene unida al planeta por la fuerza de la gravedad. Esta capa tiene funciones muy importantes entre las que destacan: proveer a los seres vivos de gases imprescindibles para la vida, formar parte del ciclo hidrológico, servir de protección frente a los rayos cósmicos y distribuir la energía del sol por toda la Tierra (Generalitat Valenciana, 2015). Por estas razones, su conservación y estabilidad son indispensables para el correcto desarrollo de la vida en nuestro planeta.

Aunque en los últimos años los compromisos de los diferentes países para controlar la contaminación han logrado que la mejora de la calidad del aire haya dado lugar a una reducción significativa de las muertes prematuras en Europa, los últimos datos oficiales de la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) indican que casi todos los europeos siguen sufriendo los efectos de la contaminación atmosférica, que provoca unas 400.000 muertes prematuras en el continente (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021b).

Según el informe de la AEMA (La calidad del aire en Europa-Informe de 2020), basado en los últimos datos oficiales sobre la calidad del aire provenientes de más de 4000 estaciones de vigilancia de toda Europa en 2018, seis Estados miembros superaron el valor límite de la Unión Europea para las partículas finas (PM_{2,5}) en 2018: Bulgaria, Croacia, República Checa, Italia, Polonia y Rumanía. Y tan solo cuatro países (Estonia, Finlandia, Irlanda e Islandia) registraron concentraciones de partículas finas por debajo de los valores guía más estrictos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021b).

Gracias a la mejor calidad del aire, en 2018 hubo unas 60.000 muertes prematuras menos a causa de la contaminación por partículas finas, en comparación con 2009. Aun así, según este mismo informe, la exposición a partículas finas causó más de 400.000 muertes prematuras en Europa en 2018. Además, tuvieron lugar 54.000 y

~ 8 ~

19.000 muertes prematuras que fueron atribuidas al dióxido de nitrógeno (NO₂) y al ozono troposférico (O₃), respectivamente, por lo que la aplicación continua de políticas medioambientales y climáticas en toda Europa sigue siendo un factor determinante para continuar con las mejoras observadas (Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA, 2021b).

En lo referente a España, según el último informe de calidad del aire de la ONG conservacionista Ecologistas en Acción, alrededor de 30.000 personas murieron en España por contaminación atmosférica en 2019. Este estudio toma como referencia los valores máximos de contaminación recomendados por la OMS, señalando que el 94 por ciento de la población continuó respirando aire contaminado con niveles superiores a los recomendados. Esta situación afecta a cerca de 44 millones de personas y al 88 por ciento del territorio español. Al tener en cuenta que los límites establecidos por la OMS son más severos que los valores establecidos para estos contaminantes en España, según la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011, la cifra disminuye hasta el valor de 12,5 millones de personas que respiraron aire contaminado en España, lo que supone un 26 por ciento de la población (González 2020a, p. 9).

Según este mismo informe, la principal fuente de contaminación en las áreas urbanas es el tráfico motorizado, aunque en determinadas áreas industriales y en zonas próximas a grandes centrales termoelétricas de carbón y pétroleo estos compuestos también pueden condicionar la calidad del aire. Ecologistas en Acción indica que la contaminación atmosférica incide en la aparición y agravamiento de enfermedades de tipo respiratorio, además de otras afecciones vasculares y cánceres, destacando como los contaminantes atmosféricos que más afectan a la salud humana las partículas en suspensión (PM_{10} y $PM_{2,5}$), el dióxido de nitrógeno (NO_2), el ozono troposférico (O_3), el dióxido de azufre (SO_2) y el benzo(α)pireno (BaP) (González 2020a, p. 23).

De hecho, la aparición de cáncer debido a la contaminación ambiental está confirmada por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el cáncer (International Agency for Research on Cáncer) de la OMS. Los países con mayor número de pacientes debido a esta problemática se concentran en el Sudeste Asiático y en el Pacífico Oriental debido a la industria pesada y los lugares de mayor contaminación, aunque como ya se ha mencionado la contaminación es el factor de riesgo ambiental más

importante de la muerte prematura en Europa. Según la secretaria científica de la Sociedad Española de Oncología Médica (SEOM), Aitana Calvo, de las muertes asociadas a la contaminación presentes en Europa, unas 223.000 muertes estarían relacionadas con directamente con el cáncer de pulmón, lo que supone que uno de cada diez tumores pulmonares se debe a la contaminación (González, 2020b).

La presencia de niveles elevados de monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂) o dióxido de azufre (SO₂) en el aire que respiramos "se asocia a enfermedades cardiovasculares, como el infarto de miocardio, cerebrovasculares como los ictus o respiratorias como el asma o la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC)", indica la oncóloga. Además, la contaminación atmosférica se relaciona directamente con el cáncer por las partículas pequeñas en suspensión inhaladas (González 2020b, p. 85).

Por otro lado, la contaminación atmosférica tiene también otros efectos directos, como es la incidencia en el gasto médico y de la Seguridad Social, implicando un importante porcentaje de ingresos hospitalarios, la necesidad de medicación y/o bajas laborales. Según un informe elaborado por el Observatorio de la Sostenibilidad en España, en 2007, los costes económicos referentes a la salud podría llegar hasta cerca los 46.000 millones de euros. Ecologistas en Acción señala que estas cifras implican unos costes derivados que representan entre un 1,7 por ciento y un 4,7 del Producto Interior Bruto español (PIB). Esto equivaldría a entre 413 y 1.125 euros por habitante y por año (González 2020a, p. 57).

Además de estos efectos directos sobre la salud humana, los contaminantes también tienen su efecto en la atmósfera dando lugar a la disminución de la capa de ozono, la formación de smog fotoquímico, la lluvia ácida y al efecto invernadero ((Doménech, 2000); (Kiely, 1999)).

La capa estratosférica de ozono es fundamental para los seres vivos, ya que protege la superficie de la tierra actuando como filtro ante una exposición excesiva a los rayos solares ultravioletas, por lo que su disminución supone un problema fundamental para el desarrollo de la vida. Entre los contaminantes más peligrosos para la capa de ozono se encuentran los hidrocarburos halogenados y los óxidos de nitrógeno, que provocan una disminución de ozono en la estratosfera aumentando peligrosamente la radiación ultravioleta que llega a la Tierra (Roy, Hegde y Madras, 2009).

En cuanto a la formación del smog fotoquímico, este fenómeno afecta principalmente a las grandes ciudades, donde la concentración de contaminantes en la atmósfera es mayor. Los principales contaminantes que producen el smog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno y algunos hidrocarburos, así como la radiación solar, que genera radicales libres iniciadores de los procesos químicos de formación del smog fotoquímico. Los productos finales de estas reacciones son: O₃, NO₂, HNO₃, H₂O₂, nitrato de peroxiacilo (PAN) y compuestos orgánicos parcialmente oxidados, los cuales dan lugar a una atmósfera irritante, nociva y en algunos casos, tóxica. El smog fotoquímico suele presentar color anaranjado causado por el NO₂ (Hernández Rodríguez, 2017).

La contaminación atmosférica también puede dar lugar a la llamada "lluvia ácida", que se produce por la acidificación del agua de la lluvia debido a la presencia de sustancias ácidas, principalmente H_2SO_4 y HNO_3 , compuestos que son producidos cuando los NOx y el SO₂ se combinan con el vapor de agua presente en la atmósfera. Esta lluvia produce efectos nocivos de gran importancia, tanto a nivel de los ecosistemas como sobre los bienes materiales. Y, por último, el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆) en la atmósfera, da lugar a un incremento de este efecto invernadero que está provocando un aumento de la temperatura media de la Tierra con efectos sobre el clima y sobre el nivel y pH del mar, con consecuencias muy negativas para la biodiversidad del planeta y para la salud humana (Ministerio de Agricultura Alimentación y Medioambiente, 2014).

1.2.1. Legislación sobre la calidad del aire

A continuación se muestra la legislación más relevante relacionada con los contaminantes atmosféricos (Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, 2021):

Desde la legislación europea destacan 3 directivas principales:

- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, la cual modifica el anterior marco regulatorio comunitario.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.
- Directiva 2015/1480/CE, de la Comisión, de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

En la legislación española encontramos dos directivas principales:

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire, en el que se dictaminan valores de referencia de los contaminantes atmosféricos en condiciones ambientales para la protección de la salud (Trasposición al derecho español de la Directiva 2008/50/CE).

1.3. La contaminación hídrica

El agua es uno de los compuestos más importantes tanto para los seres humanos como para la vida en general en nuestro planeta. El agua cubre aproximadamente el 72% de la superficie terrestre, aunque tan solo el 3,5% es agua dulce y únicamente el 0,025% es agua potable accesible para el ser humano. Además, la materia viva contiene elevados

porcentajes de esta sustancia en su composición, por lo que resulta indispensable para el desarrollo de la vida (Rodríguez, 2019).

Se trata de un recurso renovable, aunque la actividad humana puede causar que esté tan contaminada que impida que sea útil. De hecho, fenómenos como el calentamiento global, la contaminación o la desertización están provocando que el agua sea cada vez menos accesible a la población mundial y, según estimaciones de la ONU en el año 2050 más de la mitad de las personas en el mundo podrían sufrir de escasez de agua (Rodríguez, 2019).

En el caso concreto de España, más del 40% de las aguas de las que depende este país están en mal estado. Según las últimas evaluaciones de las 26 confederaciones hidrográficas, casi la mitad de los ríos, lagunas, humedales o acuíferos no cumplen los requisitos marcados por la normativa de aguas, por razones de sobreexplotación, contaminación o deterioro ecológico (Rejón, 2021). Concretamente, según un informe provisional sobre el seguimiento de los planes hidrológicos del Ministerio para la Transición Ecológica, el 41,3% de las masas de agua superficiales (ríos, lagos y costas) de España no alcanzan la calificación de bueno o potencial ecológico y químico necesarios. Este dato supone una ligera mejoría frente al 2014, cuando el 46% de las masas de agua no cumplía con la calidad adecuada, aunque queda muy lejos de los objetivos marcados por el Ministerio para su control (Bayón, 2021).



Masas de agua en buen estado* en España

Figura 1.3: Aguas superficiales (ríos, lagos, masas de transición y costas) que cumplen con los estándares de calidad de potencial ecológico y químico según el Ministerio para la Transición Ecológica (2019) (Rejón, 2021) En cuanto a las aguas subterráneas, el porcentaje de masas que no alcanzan los estándares de calidad aumenta hasta el 45% (Bayón, 2021). En el caso de Canarias, por ejemplo, las dificultades se centran en el subsuelo ya que, de las 17 masas que no alcanzan los niveles exigidos, 13 son acuíferos, lo que supone un 75% del total (Rejón, 2021).



Masas de agua en buen estado* en España

Figura 1.4: Aguas subterráneas que cumplen con los estándares de calidad de potencial ecológico y químico según el Ministerio para la Transición Ecológica (2019) (Rejón, 2021)

Acerca del tratamiento de las aguas utilizadas, el ingeniero agrónomo y miembro de Ecologistas en Acción Santiago Martín Barajas ha indicado, según el artículo de Raúl Rejón para eldiario.es, que "en depuración andamos muy flojos. Se vierten a los ríos o al mar el agua de nueve millones de personas sin depurar nada. Y de las depuradoras que sí funcionan el 35% funciona regular" (Rejón, 2021:9). De hecho, España debe pagar multas por mala depuración de aguas residuales hasta, al menos, el año 2022. Se trata de una multa impuesta por el Tribunal de Justicia Europeo debido a la incorrecta depuración de aguas en diversas áreas del país y que supone 11 millones de euros al semestre, aunque Bruselas ha aceptado rebajar esta multa según se corrijan las causas de las infracciones. Además, Europa mantiene abiertos otros cuatro expedientes a España por incumplimientos de la normativa de tratamiento de aguas residuales ((Rejón, 2018); (Rejón, 2021); (Bayón, 2021)).

Por ejemplo, en los últimos meses la Comisión Europea (CE) ha dado un ultimátum a España para que actúe frente a la insuficiente protección de sus aguas contra la contaminación procedente de fuentes difusas agrarias e industriales, dando un paso más en el procedimiento de infracción y sanción por el incumplimiento de la Directiva de Nitratos (Directiva 91/676/CE del Consejo), con la publicación del Dictamen Motivado del 2 de julio de 2020. Según indica la CE, este país no está controlando sus aguas de manera efectiva y debe revisar las zonas declaradas como vulnerables a la contaminación difusa por nitratos. Además, la CE pide a España que evalúe la eficacia de los programas de actuación que ha puesto en marcha hasta la fecha, e insta a las autoridades a que pongan en práctica nuevas medidas obligatorias que aseguren el cumplimiento de la Directiva de Nitratos y la Directiva Marco del Agua (WWF 2020, p.12).

Por otro lado, la necesidad que supone disponer de recursos hídricos ha impulsado la innovación en el sector del agua, de tal modo que la reutilización del agua en España ha pasado de unos 733.000 m³ por día en el año 2000, a más de 1,5 millones en 2018. Las comunidades que más utilizan esta agua son la Comunidad Valencia, Murcia, Baleares y Andalucía, teniendo estas aguas como destino principal su uso en agricultura, seguido por otros usos como recreativo y municipales (riego de zonas verdes, limpieza de calle, etc.) (Bayón, 2021).



Volumen total de agua reutilizada en España

Figura 1.5: Ejemplo del volumen total de agua reutilizada en España y en algunas comunidades autónomas (Canarias, Andalucía y Comunidad Valenciana) (Bayón, 2021)

Las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales son la principal fuente de agua para la reutilización. Sin embargo, las actuales demandas de calidad para poder reutilizar estas aguas requieren que estas no posean ningún compuesto tóxico, alguno de los cuales escapan a los tratamientos convencionales utilizados. Uno de los principales problemas de la reutilización de aguas residuales es la presencia de contaminantes orgánicos en el efluente, pero entre los compuestos encontrados en las aguas residuales a tratar no se incluyen únicamente los tradicionales compuestos orgánicos persistentes, sino también nuevos contaminantes emergentes (ECs, del inglés *Emerging Contaminants*). Los ECs se definen como "materiales, elementos, compuestos, especies químicas, e incluso fenómenos físicos desconocidos o no reconocidos cuya presencia en el medio ambiente, en alimentos o agua, en cualquier producto natural o artificial, o en cualquier ser vivo, no es necesariamente nueva, pero sí lo es el conocimiento de las posibles consecuencias perjudiciales de su existencia". Además, su control no está o está poco regulado por las administraciones públicas y la disponibilidad de técnicas y métodos para su análisis es nula o muy limitada (Cuenca Rompinelli 2019, p.6).
El crecimiento de la población ha incrementado el uso de productos que contienen un mayor número de compuestos químicos, entre los que destacan algunos compuestos farmacéuticos, aditivos ignífugos y otros contaminantes orgánicos prioritarios, tales como el nonilfenol y sus etoxilatos (NPE), los ftalatos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y los pesticidas. Estos compuestos no suelen ser monitorizados, por la dificultad que ello conlleva, pese a la sospecha de que puedan tener un efecto adverso en la salud humana y de los ecosistemas, y acaban en el agua residual, encontrándose finalmente en medios acuosos, aguas superficiales, aguas potables y suelos (RETEMA, 2020). Además, estos compuestos son persistentes a los tratamientos convencionales de aguas residuales, encontrándose habitualmente en concentraciones bajas, entre 0,1 y 20 μ g·L⁻¹, en los vertidos de estas aguas (Carbajo Olleros, 2013). Para poder ser reutilizadas, las aguas residuales urbanas deberían estar libres de estos contaminantes.

1.3.1. Legislación sobre la calidad del agua

La gran mayoría de los contaminantes emergentes no se encuentran regulados a nivel europeo, ni tampoco en España, y solo algunos de ellos se han incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la Directiva Marco del Agua a nivel europeo y en el Real Decreto. A continuación se indicará de manera general la legislación más importante y reciente sobre la legislación de calidad de agua en Europa y España ((Cuenca Rompinelli, 2019); (Arrieta Morales 2019, p. 17)):

- Desde una perspectiva legal todo empieza con la Directiva 2000/60/CE, también conocida como la Directiva Marco del Agua (Directiva Madre), la cual establece un marco global y estratégico para prevenir y controlar la contaminación de nuestras aguas. Esta directiva, por transposición, dio lugar al Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. A partir de aquí van surgiendo en cascada una serie de Directivas y sus correspondientes transposiciones en forma de Reales Decretos, los cuales van definiendo listas, definiciones, parámetros, y sobre todo los conocidos como Limites de Calidad Ambiental (LCAs).
- La Decisión 2455/2001/CE incorpora la primera lista de 33 sustancias prioritarias, y establece una periodicidad de 4 años para su revisión. Se trata de

sustancias que presentan un riesgo significativo para el medio acuático comunitario, o a través de él, para el ser humano a través de las captaciones de agua potable.

- Directiva 2008/105/CE, donde se establecen las Normas de Calidad Ambiental (NCA) de las 33 sustancias Prioritarias, así como la necesidad de crear una lista de observación de Contaminantes Emergentes, también denominados Candidatos a Prioritarios. Esta directiva tiene su transposición a la legislación Española en el Real Decreto 60/2011 del 21 de Enero
- Directiva 2013/39/UE la cual amplia la lista de Contaminantes Prioritarios a 45. Esta directiva tiene su transposición a la legislación Española en el Real Decreto 817/2015, el cual incluye una lista propia de 16 sustancias denominadas Sustancias Preferentes. Se trata de una lista de sustancias que presentan un riesgo significativo para las aguas superficiales españolas debido a su especial presencia, toxicidad, persistencia y bioacumulación.
- Decisión de Ejecución 2015/495/UE, incluye la primera lista con 10 sustancias de observación o candidatas a prioritarias. Esta lista debe ser actualizada por la Comisión cada dos años.
- Decisión de Ejecución 2018/840/UE. Establece una nueva lista de 8 sustancias de observación.
- Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2020, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, introduce cambios importantes en cuanto a la evaluación integral del riesgo desde la zona de captación al punto de consumo, parámetros microbiológicos, parámetros químicos, evaluación de riesgos de los sistemas de distribución domiciliaria y materiales en contacto con el agua de consumo (Parlamento Europeo y Consejo de la UE, 2020).

1.4. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Actualmente existen diversos tratamientos para la eliminación de contaminantes atmosféricos y contaminantes en fase acuosa. Sin embargo, como se ha indicado, existen compuestos cada vez más persistentes y difíciles de eliminar mediante los métodos convencionales, lo que hace necesaria la búsqueda de nuevas técnicas que resulten más eficaces en la degradación de estos compuestos.

En los países industrializados se está recurriendo cada vez con más frecuencia al uso de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), también conocidos como Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs) para la eliminación de estos compuestos específicos. Estos métodos pueden ser utilizados solos, combinados entre ellos o combinados con otros métodos convencionales, pudiendo ser aplicados a contaminantes atmosféricos, hídricos o de suelos (Domènech, Jardim y Litter, 2004).

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos que son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue propuesto por primera vez por Glaze y sus colaboradores (Glaze, Kang y Chapin, 1987) quienes definieron los PAOs como aquellos procesos que involucran la generación y uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($^{\circ}OH$). Este radical puede generarse por medios fotoquímicos, entre los que se incluye la luz solar, o por otras formas de energía, siendo muy eficaces para la oxidación de materia orgánica.

Existe una gran cantidad de PAOs, los principales de ellos pueden ser clasificados en función de su mecanismo de generación de radicales hidroxilos en dos grandes grupos: No fotoquímicos y Fotoquímicos (Tabla 1.1)

Procesos No Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe ²⁺ / H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación avanzada con ultrasonidos (O ₃ /US y H ₂ O ₂ /US)	UV/O ₃
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	

Tabla 1.1: Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (Fernández-Rodríguez, 2015)

Entre las principales ventajas que tiene el uso de los PAOs, destacan las siguientes (Fernández-Rodríguez 2015, p. 12):

- No cambian únicamente el estado de fase del contaminante (como sucede con otras técnicas como el arrastre con aire o cuando es tratado con carbón activado), sino que lo transforman químicamente, tratándose de un método destructivo.
- De manera general logran una mineralización completa (destrucción) del contaminante, frente a las técnicas convencionales que no utilizan especies muy fuertemente oxidantes y que por tanto no consiguen oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no producen lodos, evitando un posterior un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para tratar contaminantes refractarios que se resisten a otros métodos de tratamiento, convirtiéndolos en muchas ocasiones en productos tratables mediante métodos más económicos, como por ejemplo tratamientos biológicos.
- Permiten tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).

- No se forman subproductos de reacción, y si se forman, su concentración es muy baja.
- Pueden utilizarse para reducir la concentración de compuestos formados por un pretratamiento alternativo.
- Por lo general, son capaces de mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Su consumo de energía suele ser menor que en otros métodos (como la incineración, por ejemplo).
- Pueden eliminar efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Por todas estas razones, en la realización de esta Tesis Doctoral, entre los posibles procesos avanzados de oxidación, se va a profundizar en el estudio de la eliminación de diversas sustancias mediante fotocatálisis heterogénea. Se ha optado por la utilización de este tratamiento ya que existen estudios previos con resultados muy efectivos tanto en fase gaseosa, como los estudios de (Lasek, Yu y Wu, 2013) y (Ângelo *et al.*, 2013) sobre eliminación de NOx, por ejemplo, como en fase acuosa, donde estudios como (Santiago *et al.*, 2013) o (Espino-Estévez *et al.*, 2016) demuestran su eficacia ante la degradación de algunos contaminantes persistentes.

1.4.1. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis es un proceso químico en el que se excita un sólido, denominado fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha, con fotones de energía igual o superior a la energía de su banda prohibida. Cuando esto ocurre tienen lugar diferentes reacciones simultáneas de oxidación y reducción que provocan la oxidación de los contaminantes. Con este tipo de tecnología puede llevarse a cabo la oxidación de multitud de compuestos orgánicos e inorgánicos, lo que hace que se trate de una técnica muy interesante e innovadora para reducir la contaminación tanto en aire como en agua (Carp, Huisman y Reller, 2004), lo que explica el interés creciente en los últimos años.

El primer artículo donde se observó la posible utilización de la fotocatálisis heterogénea para la eliminación de contaminantes tóxicos en agua o en aire utilizando dióxido de titanio como semiconductor fue publicado por Carey y Oliver en 1976 (Carey y Oliver, 1976). Actualmente, entre los campos de aplicación más relevantes de la fotocatálisis heterogénea destacan: el tratamiento de aguas residuales, la descontaminación, purificación y desodorización del aire exterior e interior, el desarrollo de superficies autolimpiantes, tratamiento de gases nocivos, tratamientos de anticorrosión y producción de hidrógeno, entre otros (Fujishima, Rao y Tryk, 2000).

Entre los materiales con propiedades adecuadas para actuar como catalizadores en foto-reacciones se encuentran, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, entre otros ((Hernández Rodríguez, 2017); (Fernández-Rodríguez, 2015)).

La mayor parte de estos fotocatalizadores puede excitarse con luz de energía no muy elevada, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Los más investigados hasta el momento suelen ser óxidos metálicos, especialmente el TiO₂, debido a las ventajas que presenta: se trata de un semiconductor barato, químicamente estable y los huecos fotogenerados son altamente oxidantes, siendo además los electrones fotogenerados lo bastante reductores como para producir superóxidos a partir del oxígeno molecular (Domènech, Jardim y Litter, 2004).

La mayor parte de los fotocatalizadores utilizados son óxidos de metales semiconductores. En estos materiales, cuando el semiconductor recibe la energía de un fotón (hv) que iguala o supera la energía de la banda prohibida del semiconductor (E_g), se promueve un electrón (e⁻) desde la banda de valencia del catalizador (BV) hasta la banda de conducción (BC). Al mismo tiempo, con la liberación de ese electrón se genera una vacante, también denominada como hueco (h⁺), en la banda de valencia (Hoffmann *et al.*, 1995). En el caso específico del TiO₂ la longitud de onda de la radiación debe ser menor de 387 nm (Reacción 1.1).

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(h_{bv}^+ + e_{bc}^-)$$

Reacción 1.1

El conjunto de estas dos especies forma lo que se conoce como un par electrónhueco (e^{-}/h^{+}), que posee una vida media del orden de nanosegundos, y dichas especies pueden viajar hacia la superficie del semiconductor, donde se pueden recombinar o participar en reacciones redox con los adsorbatos (Seck 2012, p. 28). El proceso de recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el interior de la partícula del semiconductor, pero se trata de una reacción que se acompaña de liberación de calor y que resta efectividad al proceso fotocatalítico.

En función del tipo de interacción que tenga lugar entre la superficie del catalizador y la sustancia adsorbida, en ambiente acuoso, pueden tener lugar las siguientes reacciones:

- Oxidación por huecos (oxidación directa):

 $h^+ + R \rightarrow Intermedios \rightarrow CO_2 + H_2O$ Reacción 1.2 $h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$ Reacción 1.3 $OH^- + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH$ Reacción 1.4

- Oxidación por radicales libres (oxidación indirecta):

$$OH + R \rightarrow Intermedios \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Reacción 1.5

En medios aeróbicos, los electrones de la banda de conducción pueden reducir el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor para formar radicales superóxidos $(O_2^{\bullet-})$ que al tratarse de una especie muy atractiva, reduce la probabilidad de que se produzca el fenómeno de recombinación del par e⁻/h⁺.

$$e^- + O_{2,ads} \rightarrow O_2^{\bullet-}$$

Reacción 1.6

Asimismo, en los casos donde el proceso de reducción del oxígeno y de oxidación de la sustancia orgánica no se compensan adecuadamente debido a limitaciones cinéticas, puede tener lugar una acumulación de alguna de las especies

~ 23 ~

fotogeneradas, lo que favorece la probabilidad de recombinación de los pares electrónhueco ((Seck, 2012); (Hoffmann *et al.*, 1995))

$$h_{bv}^+ + e_{bc}^- \rightarrow TiO_2 + calor y/o hv$$

Reacción 1.7

Los procesos de oxidación y de reducción de las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador iluminado por radiación ultravioleta se pueden resumir en la Figura 1.6:



Figura 1.6: Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de TiO₂ (Sarria et al., 2005)

La eficacia de la reacción fotocatalítica depende de varios factores. Como se ha indicado, uno de los aspectos más importantes es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Además, dado que no existe una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener lugar las reacciones inversas. Finalmente, una de las mayores limitaciones de este proceso es la baja eficiencia bajo luz visible.

Por estos motivos, en la búsqueda de poder aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se pueden utilizar diversas estrategias, siendo la más común la modificación del fotocatalizador, bien para extender su respuesta a radiación de mayor longitud de onda o para aumentar la eficacia en la separación electrón-hueco minimizando la recombinación (Domènech, Jardim y Litter, 2004).

No obstante, además de las características del semiconductor a utilizar, existen otras variables determinantes para el proceso, como pueden ser:

- El pH: afecta tanto a las propiedades superficiales del catalizador como a la forma química del compuesto que reacciona, lo que ocasiona variaciones en la velocidad de eliminación y en la tasa de degradación en el caso de efluentes líquidos. El control del valor del pH es imprescindible para lograr resultados reproducibles y optimizados.
- Naturaleza y concentración del contaminante: El número de moléculas de sustrato adsorbido sobre los centros activos de la superficie del semiconductor aumenta al elevar la concentración del sustrato en el medio, lo que hace necesarias más especies reactivas para lograr la correcta degradación del contaminante, pudiendo llegar a un momento en el que se observa un fenómeno de saturación de los centros activos que impide que los radicales disponibles sean suficientes o adecuados para lograr la fotodegradación (Seck, 2012).
- Concentración del fotocatalizador: La gran importancia que supone la cantidad de catalizador utilizado en fotocatálisis heterogénea radica en que este constituye la fuente de generación de los pares fotoinducidos. Aunque se ha relacionado que la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta con la carga de fotocatalizador, también se ha demostrado que a altas concentraciones empieza a disminuir la velocidad, debido a la aparición de un fenómeno de dispersión y apantallamiento de la luz, ya que este aumento de la cantidad de catalizador aunque conduce a un aumento de los centros activos de adsorción, también favorece la agregación de las partículas y la opacidad de la disolución provocando la reducción de la superficie disponible para la adsorción de la luz en la superficie del fotocatalizador (Seck 2012, p. 28).

- superficiales Características del fotocatalizador: Las características V morfológicas del catalizador (composición cristalina, área específica, distribución de los agregados, porosidad, band gap, etc.) son muy importantes para la eficacia del proceso fotocatalítico. Por ejemplo, el tamaño de partícula y el área específica pueden afectar al contacto entre el fotocatalizador y las especies reaccionantes, mientras que las propiedades cristalinas, como las fases presentes, pueden influir en la producción de los pares electrón-hueco y la disponibilidad de estos para las reacciones redox superficiales (Seck, 2012).
- Efecto de la presión de oxígeno: La presencia de oxígeno disuelto, que es una molécula electrofílica, minimiza el proceso de recombinación de los pares, ya que no compite con el sustrato por los centros activos de adsorción y además, las especies 0^o₂⁻⁻ también pueden reaccionar directamente. No obstante, un exceso de oxígeno en el medio puede producir una disminución de la velocidad de fotodegradación debido a la alta hidroxilación de la superficie del semiconductor, reduciendo así la adsorción del sustrato sobre los centros activos (Seck, 2012).
- Intensidad de la radiación: Es importante garantizar la adecuada intensidad de la radiación debido a la limitación del aprovechamiento de los fotones disponibles.
- Diseño del reactor: Parámetros de diseño y características como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc., influyen en el rendimiento final de la fotorreacción.

1.4.2. Propiedades del dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂, como se ha indicado anteriormente, es el fotocatalizador más utilizado debido a sus adecuadas características, ya que se trata de un material inerte (tanto desde el punto de vista químico como biológico), estable bajo irradiación UV, de baja toxicidad, relativamente barato, fácil de producir y con una alta eficacia en un gran número de procesos fotocatalíticos ((Fujishima, Rao y Tryk, 2000); (Domènech, Jardim y Litter, 2004)). El TiO₂ es un sólido blanco, insoluble y con pequeño tamaño de partícula (del orden de nm) en las preparaciones sintetizadas por la industria. Por estas razones, se trata de un material con numerosas aplicaciones en diferentes tipos de industria, como en la de la pintura, en la industria del papel, la cosmética o en la

fabricación de productos textiles y alimentarios, entre otros (Maldonado, Suárez y García, 2015). En lo referente a la fotocatálisis, su carácter de semiconductor hace posible su aplicación para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes tanto en aire como en agua.

Este semiconductor se puede encontrar en tres formas cristalinas principales diferentes: anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal), así como otras muchas formas que se obtienen por la síntesis de este óxido a alta presión (Fernández-Rodríguez, 2015). Las tres formas cristalinas principales se diferencian por la distorsión del octaedro TiO_6 y por los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas (Carp, Huisman y Reller, 2004).

Las formas de rutilo y anatasa son las únicas que tienen importancia comercial. Las diferencias principales entre ambas fases radica en que en la forma anatasa cada octaedro TiO₆ está en contacto con otros 8 octaedros vecinos (4 compartiendo aristas y 4 compartiendo vértices), mientras que en la forma rutilo, cada octaedro está en contacto con otros 10 vecinos (2 compartiendo pares de oxígenos en las aristas y 8 compartiendo átomos de oxígeno en los vértices) (Figura 1.7). Las distancias interiónicas medias (Ti-Ti) son más grandes en la forma anatasa que en la forma rutilo mientras que con las distancias (Ti-O) sucede lo contrario (Sanjinés *et al.*, 1994).



Figura 1.7: Estructuras cristalinas de las fases rutilo y anatasa del TiO₂ (Maimone, Camero y Blanco, 2015)

~ 27 ~

La anatasa es la forma más activa para los procesos fotocatalíticos (Pelaez *et al.*, 2012) aunque se considera que el rutilo es la más estable termodinámicamente en un amplio rango de temperaturas, aunque la diferencia en la entalpía de formación con respecto a las estructuras anatasa o brookita es pequeña (Zhang y Banfield, 2000). Es importante destacar que la transformación de anatasa a rutilo está fuertemente influenciada por la temperatura y por algunas sustancias que pueden actuar como promotores o inhibidores de la transformación (Hernández Rodríguez, 2017).

Por otro lado, el grado de cristalinidad del TiO_2 es un factor importante en la determinación de su fotoactividad, ya que los defectos de la red cristalina pueden actuar como centros de recombinación de los pares electrón-hueco (Maldonado, Suárez y García, 2015).

El semiconductor TiO₂ presenta una energía de salto de banda (energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) de 3.2 eV para la anatasa (Kolasinski, 2019), con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la consecuente separación de un par electrón-hueco se producirá cuando los fotones incidentes tengan una energía superior a este valor, lo que implica que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá una energía suficiente para lograr la excitación del catalizador, siendo este uno de los mayores problemas de este semiconductor, ya que solamente podría absorber un 5% de todo el espectro solar (Hernández Rodríguez, 2017).

1.4.3. Mejoras del fotocatalizador

La importancia que tienen estos procesos ha favorecido que en la actualidad se estén investigando múltiples posibilidades para incrementar el rendimiento de los mismos. Por un lado, existe una búsqueda activa de materiales que puedan servir de alternativas al TiO₂, pero la mayor parte de los estudios se centran en incrementar su propia actividad mediante modificaciones durante el proceso de síntesis del fotocatalizador, de modo que se pueda mejorar condiciones como la separación de cargas o alcanzar un mayor aprovechamiento del espectro solar.

Para lograr mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos basados en TiO₂ se estudian principalmente los siguientes parámetros del semiconductor:

- Modificación estructural y superficial: A través del aumento de defectos superficiales, la cristalinidad de las partículas, exposición de caras reactivas y el porcentaje de anatasa/rutilo
- Dopaje o modificación superficial: A través de estas modificaciones se pretende favorecer la separación de cargas y, en consecuencia, la eficiencia del proceso. Con ello también se pretende desplazar la absorción del TiO₂ a la región del visible, consiguiéndose esto con metales de transición (Pt, Au, Ag, etc.), metales no metálicos (N, S, C) o una combinación de ellos (Hernández Rodríguez, 2017).
- Acoplamiento de semiconductores: Con este sistema se pretende disminuir la recombinación del par electrón-hueco por transferencia de cargas entre los semiconductores, así como cambiar las propiedades ácido-base de la superficie, pudiendo mejorar la adsorción (Arpaç, y otros, 2007).
- Modificación de la adsorción: Se pretende alcanzar una elevada área superficial y una alta porosidad, aunque la adsorción de un compuesto depende también del tipo de grupos funcionales de la superficie, de la morfología, del tamaño de la partícula e incluso de la tendencia de las partículas a agregarse (Fernández-Rodríguez, 2015).

1.5. Referencias bibliográficas

Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA (2020) *Contaminación atmosférica*. Disponible en: https://www.eea.europa.eu/es/themes/air/intro.

Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA (2021a) ¿Qué es la contaminación?, Agencia Europea de Medio Ambiente. Disponible en: https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-de-la-aema-2020/infografia/que-es-la-contaminacion/view.

Agencia Europea de Medio Ambiente-AEMA (2021b) Notable mejora de la calidad del aire en Europa en la última década y menos muertes vinculadas a la contaminación. Disponible en: https://www.eea.europa.eu/es/highlights/notable-mejora-de-la-calidad.

Ângelo, J. *et al.* (2013) «An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement», *Journal of Environmental Management*. Academic Press, pp. 522-539. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.006.

Arrieta Morales, J. (2019) *Contaminantes emergentes, iagua Magazine*. Disponible en: https://www.iagua.es/blogs/javier-arrieta-morales/contaminantesemergentes-preferentes-prioritarias-sustancias.

Bayón, P. (2020) España, segundo país con más infracciones ambientales abiertas de la Unión Europea, rtve.es. Disponible en: https://www.rtve.es/noticias/20200229/espana-segundo-pais-mas-infraccionesambientales-abiertas-union-europea/2003298.shtml.

Bayón, P. (2021) Radiografía del agua en España: datos sobre un recurso en riesgo por el cambio climático y la contaminación, rtve.es. Disponible en: https://www.rtve.es/noticias/20210322/radiografia-del-agua-espana-datos-sobre-recurso-riesgo-cambio-climatico-contaminacion/2083078.shtml.

Carbajo Olleros, J. (2013) Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de *TiO2*. Universidad Autónoma de Madrid.

~ 30 ~

Carey, J. H. y Oliver, B. G. (1976) «Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO2 electrode», *Nature*, 259, pp. 554–556.

Carp, O., Huisman, C. L. y Reller, A. (2004) «Photoinduced reactivity of titanium dioxide», *Progress in Solid State Chemistry*. Elsevier Ltd, pp. 33-177. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

Comisión Europea (2020) Última encuesta del Eurobarómetro (julio-agosto): la situación económica es la principal preocupación de los ciudadanos de la UE en el contexto de la pandemia de coronavirus, ec.europa.eu. Disponible en: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_20_1975.

Comisión Europea de Medio Ambiente - CE (2015) *Mantener el agua limpia*. Disponible en: https://ec.europa.eu/environment/basics/health-wellbeing/clean-water/index_es.htm.

Cuenca Rompinelli, M. T. (2019) *TFM: Contaminantes Emergentes: Origen y destino*. Universidad de Alcalá y Universidad Rey Juan Carlos.

Doménech, X. (2000) *Química atmosférica: Origen y efectos de la contaminación*. 3.^a ed. Editado por Miraguano. Madrid: Miraguano.

Domènech, X., Jardim, W. F. y Litter, M. I. (2004) «Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes», *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, pp. 3-26.

Dorta, I. (2019) *Los rostros jóvenes de la ola verde que acaba de llegar a España*, *cadenaser.com*. Disponible en: https://cadenaser.com/programa/2019/03/01/hora_14_fin_de_semana/1551455505_914 641.html.

Espino-Estévez, M. R. *et al.* (2016) «Effect of TiO2-Pd and TiO2-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol», *Chemical Engineering Journal*, 298, pp. 82-95. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.016.

Fernández-Rodríguez, C. (2015) Actividad de fotocatalizadores basados en TiO2 y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

~ 31 ~

Fomento, M. de (2005) «La contaminación en España», pp. 1-3.

Fresneda, C. (2019) *La «ola verde»*, *elmundo.es*. Disponible en: https://www.elmundo.es/opinion/2019/06/01/5cf1093bfdddff246b8b45dd.html.

Fujishima, A., Rao, T. N. y Tryk, D. A. (2000) «Titanium dioxide photocatalysis», *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, pp. 1-21.

Generalitat Valenciana (2015) *La atmósfera y sus capas, Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica.* Disponible en: https://agroambient.gva.es/es/web/calidad-ambiental/la-atmosfera-y-sus-capas.

Glaze, W. H., Kang, J.-W. y Chapin, D. H. (1987) «The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation», *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), pp. 335-352.

González, D. (2020a) *Contaminación atmosférica: alrededor de 30.000 personas murieron en España en 2019, gacetamedica.com.* Disponible en: https://gacetamedica.com/investigacion/la-calidad-del-aire-provoco-la-muerte-de-30-000-personas-en-espana-en-2019/.

González, D. (2020b) Salud y bienestar, focos del cambio climático, Revista Española de Economía de la Salud. Disponible en: https://economiadelasalud.com/topics/difusion/salud-y-bienestar-focos-del-cambioclimatico/.

Hernández Rodríguez, M. J. (2017) *Eliminación de NOx mediante fotocatálisis heterogénea*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Hoffmann, M. R. *et al.* (1995) «Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis», *Chem. Rev.*, 95(1), pp. 69-96.

Kiely, G. (1999) Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Madrid: McGraw-Hill.

Kolasinski, K. W. (2019) Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. 4th ed. Wiley.

Lasek, J., Yu, Y. H. y Wu, J. C. S. (2013) «Removal of NOx by photocatalytic processes», *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier, pp. 29-52. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002.

Maimone, A., Camero, S. y Blanco, S. (2015) «Caracterización Del Óxido De Titanio Obtenido Mediante Tratamiento Térmico Y Anodizado Electroquímico», *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V*, 30, pp. 189-200.

Maldonado, M., Suárez, S. y García, N. M. (2015) Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO2 inmovilizado e irradiación solar. Disponible en: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf.

Ministerio de Agricultura Alimentación y Medioambiente, * (2014) «Cambio Climático: Impactos , Adaptación y Vulnerabilidad. Guía Resumida del Quinto Informe de Evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo ll», *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente*, p. 58. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/ceneam/recursos/mini-portalestematicos/Cclimatico/informe_ipcc.aspx.

Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (2021) *Normativa Calidad del Aire*, *miteco.gob.es*. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/normativa-europea.aspx.

Parlamento Europeo y Consejo de la UE (2020) *DIRECTIVA (UE) 2020/2184 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida).*

Pelaez, M. *et al.* (2012) «A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications», *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, pp. 331-349. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

Rejón, R. (2018) *España pagará multas por mala depuración de aguas residuales hasta, al menos, 2022, eldiario.es.* Disponible en: https://www.eldiario.es/sociedad/espana-pagara-multas-depuracion-residuales_1_1833636.html.

Rejón, R. (2021) El 40% de las aguas de las que depende España están en mal ~ 33 ~ *estado*, *eldiario.es*. Disponible en: https://www.eldiario.es/sociedad/40-masas-aguas-vive-espana-presentan-mal_1_7358991.html.

RETEMA (2020) Científicos internacionales alertan del riesgo real y potencial de los contaminantes emergentes en el agua, Revista Técnica de Medio Ambiente. Disponible en: https://www.retema.es/noticia/cientificos-internacionales-alertan-delriesgo-real-y-potencial-de-los-contaminantes--4JXFx.

Rodríguez, H. (2019) Las propiedades que hacen que el agua sea tan especial,NationalGeographicEspaña.Disponibleen:https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-que-hacen-que-agua-sea-tan-especial_14052/3.

Roy, S., Hegde, M. S. y Madras, G. (2009) «Catalysis for NOx abatement», *Applied Energy*. Elsevier Ltd, pp. 2283-2297. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.03.022.

Sanjinés, R. *et al.* (1994) «Electronic structure of anatase TiO2 oxide», *Journal of Applied Physics*, 75(6), pp. 2945-2951.

Santiago, D. E. *et al.* (2013) «Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts», *Applied Catalysis B: Environmental.* Elsevier, 138-139, pp. 391-400. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.024.

Sarria, V. M. *et al.* (2005) «Nuevos Sistemas Electroquímicos Y Fotoquímicos Para El Tratamiento De Aguas Residuales Y De Bebida New Electrochemical and Photochemical Systems for Water and Wastewater Treatment», *Revista colombiana de Quimica*, 34(2), pp. 161-173.

Seck, E. I. (2012) Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO2. Estudios de la degradación de los herbicidas Ácido 2,4-diclorofenoxiacético y Bentazona mediante fotocatálisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

UNFCCC (2021a) ¿Qué es el Protocolo de Kyoto?, United Nations Climate Change (UNFCCC). Disponible en: https://unfccc.int/es/kyoto_protocol.

UNFCCC (2021b) El Acuerdo de París, United Nations Climate Change

(UNFCCC). Disponible en: https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris.

WWF (2020) Bruselas impondrá fuertes sanciones a España si no actúa contra la contaminación de las aguas por nitratos, wwf.es. Disponible en: https://www.wwf.es/?55080/Bruselas-impondra-fuertes-sanciones-a-Espana-si-noactua-contra-la-contaminacion-de-las-aguas-por-nitratos.

Zhang, H. y Banfield, J. F. (2000) «Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO 2», *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), pp. 3481-3487. doi: 10.1021/jp000499j.



Capítulo 2: Objetivos



2.	OBJETIVOS	4	1
----	-----------	---	---

2. OBJETIVOS

En el primer capítulo de este trabajo de Tesis Doctoral, capítulo de Introducción, se ha expuesto la problemática actual existente, tanto con las aguas residuales industriales, como con la contaminación atmosférica, especialmente por la producción de NOx, encontrando en la actualidad numerosos compuestos que no son degradables por los métodos convencionales y que pueden afectar gravemente a la salud humana y al medio ambiente. En esta Introducción también se ha hecho hincapié en la importancia de buscar nuevas alternativas y tecnologías para su tratamiento, entre las que destaca la fotocatálisis heterogénea con materiales basados en TiO₂, por tratarse de una tecnología sostenible y con posibilidad de diferentes aplicaciones. Además, en este capítulo también se ha abordado cuáles son los principales procesos que tienen lugar en el interior y superficie del semiconductor de TiO₂ y qué factores pueden afectar a su actividad fotocatalítica.

Por estas razones, la realización de esta Tesis Doctoral pretende satisfacer diferentes objetivos:

El objetivo general a alcanzar es sintetizar y caracterizar nuevos fotocatalizadores basados en dióxido de titanio con propiedades estructurales y superficiales mejoradas para posteriormente estudiar el mecanismo de degradación de diversos contaminantes, tanto en fase acuosa como gaseosa.

Para lograr este objetivo se pretende sintetizar dos tipos diferentes de catalizadores:

- Un primer tipo que posea un elevado porcentaje de fase anatasa (fase más reactiva) y gran tamaño de partícula, para lo cual recibirán un tratamiento de calcinación posterior al proceso de síntesis.
- Un segundo tipo que se caracterice por poseer una gran área superficial y partículas de menor tamaño pero gran cristalinidad, lo que se pretende lograr a través de tratamientos hidrotermales tras la síntesis.

Los procesos de síntesis estudiados, así como su optimización y caracterización básica se abordarán en el Capítulo 4.

~ 41 **~**

Por otro lado, comparando los resultados de degradación de diferentes moléculas/contaminantes obtenidos por los catalizadores sintetizados junto con otros siete catalizadores comerciales, cuyos resultados se presentarán a lo largo de los Capítulos 6 y 7 de esta Tesis Doctoral, se busca conseguir los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las razones por las que tienen lugar los diferentes comportamientos fotocatalíticos en función de sus características estructurales y superficiales (fases cristalinas, tamaño de partícula, presencia de vacantes de oxígeno superficiales, etc.). Para ello, se compararán los resultados de degradación obtenidos con los de caracterización presentados en el Capítulo 5.
- Proponer los mecanismos de degradación de los contaminantes estudiados en función del catalizador utilizado. Tras los estudios de degradación de cada contaminante, se expondrá un apartado de discusión donde se abordarán los posibles mecanismos que están teniendo lugar con cada catalizador. Estos resultados se presentarán en los apartados correspondientes de los Capítulos 6 y 7.
- Relacionar el comportamiento fotocatalítico observado en ambas fases (gaseosa y acuosa). Una vez observados los principales mecanismos de degradación que tienen lugar, se tratará de buscar relaciones entre la fotoactividad mostrada por cada catalizador en cada una de las fases y contaminantes con el fin de entender mejor qué propiedades hacen que un fotocatalizador sea más eficiente en una u otra fase. A lo largo de los Capítulos 6 y 7 se irán abordando las relaciones observadas con los resultados previos.
- Determinar propiedades específicas de los catalizadores estudiados con el fin de adecuar su uso en función del contaminante a degradar. Tras establecer el comportamiento fotocatalítico, se indicarán las principales propiedades específicas de los catalizadores más destacables estudiados en esta Tesis Doctoral, quedando recogidas en el Capítulo 8 (Conclusiones).



Capítulo 3: Materiales, técnicas instrumentales y metodología



3. MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA 47			
3.1. Re	eactivos		
3.1.1.	Reactivos para síntesis		
3.1.2.	Agua 48		
3.1.3.	Moléculas de estudio en fase líquida 48		
3.1.4.	Moléculas de estudio en fase gas 49		
3.1.5.	Catalizadores comerciales		
3.1.6.	Otros Reactivos		
3.2. Ma	ateriales para las técnicas de síntesis 50		
3.2.1.	Reactor Hidrotermal 50		
3.3. Técnicas instrumentales para la caracterización de los fotocatalizadores 51			
3.3.1.	Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro (BET) 51		
3.3.2. cristalin	Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grado de nidad		
3.3.3. separac	Espectroscopía UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS): energía de tión de bandas (Band-Gap)		
3.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 53		
3.3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 54		
3.3.6.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 55		

3.3.7.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	56
3.4. Me	etodología Experimental	56
3.4.1.	Estudios de adsorción	56
3.4.2.	Estudios de fotoactividad	57
3.5. Re	ferencias bibliográficas	64

3. MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA

En este apartado se detallarán los reactivos utilizados en la realización de esta tesis, así como los instrumentos y metodología aplicados para la caracterización y estudios llevados a cabo sobre los fotocatalizadores sintetizados.

3.1. Reactivos

A continuación se muestran los detalles de los reactivos utilizados a lo largo de la experimentación llevada a cabo para esta tesis.

3.1.1. Reactivos para síntesis

Reactivo	Riqueza	Marca comercial	
Etanol	≥99,5%	Panreac	
Isopropanol (2-Propanol)	99,8%	Panreac	
Tetraisopropóxido de titanio	97%	Sigma-Aldrich	
Tetrabutóxido de titanio	97%	Sigma-Aldrich	
ZONYL® FSO fluorosurfactante	-	Sigma-Aldrich	
ZONYL® FS-300	~40% Sólidos	Sigma-Aldrich	
fluorosurfactante	en H ₂ O	Signa / Harton	
ZONYL® 7950	_	Sigma-Aldrich	
fluorosurfactante			
Ácido sulfúrico	96%	Panreac	

Tabla 3.1: Reactivos para síntesis

3.1.2. Agua

El agua utilizada a escala de laboratorio para todas las disoluciones que se llevaron a cabo ha sido agua destilada de calidad o de grado milliQ con un valor de resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C.

Este agua ha sido obtenida a partir de un equipo de destilación Integral Millipore provisto de una unidad absorbente de materia orgánica, que se basa en un filtro de carbón activado situado en una columna de relleno, eliminación de y con microrganismos mediante la aplicación de radiación ultravioleta de 254 nm. El agua así obtenida atraviesa finalmente un filtro de 0.22µm en la propia línea de dispensación.



Figura 3.1: Dispensador de agua MilliQ Integral Millipore

3.1.3. Moléculas de estudio en fase líquida

Reactivo	Riqueza	Marca comercial
Fenol	≥99.0%	Sigma-Aldrich
Ácido Fórmico	98.0%	Panreac

Tabla 3.2: Moléculas de estudio en fase líquida

3.1.4. Moléculas de estudio en fase gas

Reactivo	Riqueza	Marca comercial
Amoníaco	25.0%	Panreac
Etanol	99.5%	Panreac
NO	100ppm (99.9% en N ₂)	Air Liquide/ Carburos Metálicos
NO_2	100ppm (99.9% en N ₂)	Air Liquide
Aire	Sintético Zero X50S	Carburos Metálicos/ Linde

Tabla 3.3: Moléculas de estudio en fase gas

3.1.5. Catalizadores comerciales

Tabla 3.4: Catalizadores comerciales utilizados

Catalizador: Nombre Comercial	Nombre Abreviado	Marca comercial
Aeroxide TiO ₂ P25	P25	Evonik Industries
Aeroxide TiO ₂ P90	P90	Evonik Industries
Titanium (IV) oxide, anatasa<25nm	SA	Sigma-Aldrich
Cristal ACTiV PC105	PC100	Cristal ACTiV
Cristal ACTiV PC500	PC500	Cristal ACTiV
Kronos VLP 7000	Kronos	Kronos
Hombikat UV 100	Hombikat	Sachtleben
Kemira 650	Kemira	Kemira Pigments OY

3.1.6. Otros Reactivos

Reactivo	Riqueza	Marca comercial	
Hidróxido de sodio	≥98.0%	Sigma Aldrich	
Acetonitrilo	99.9%	Honeywell	
Ácido fosfórico	25.0%	Panreac	
Ácido nítrico	65.0%	Panreac	
Gel de sílice	0.5-1.2 mm con indicador	Panreac	
	(cloruro de cobalto)		
Filtros de acetato de	_	Whatman, Schleider &	
celulosa		Schuell N°5	
Filtros de acetato de	0.45um	Millipore	
celulosa	0,10µ11	immpore	

Tabla 3.5: Otros reactivos y productos utilizados

3.2. Materiales para las técnicas de síntesis

3.2.1. Reactor Hidrotermal

Para la producción de los fotocatalizadores que serán denominados como "HT" en estos estudios se ha utilizado un reactor para tratamiento hidrotermal especial (Figura 3.2) que ha sido diseñado y construido por los técnicos del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE). Este reactor está formado por un vaso de teflón, con tapa del mismo material, que es introducido en un cilindro de acero que permite un cierre hermético del sistema mediante su tapa de rosca. Los estudios realizados por el laboratorio donde ha sido fabricado han estimado que la presión generada, para un volumen de 150 mL, es de unos 198,48 kPa (Hidalgo *et al.*, 2007).



Figura 3.2: Reactor Hidrotermal

3.3. Técnicas instrumentales para la caracterización de los fotocatalizadores

En este apartado se describirán brevemente las técnicas y equipos empleados para la caracterización de los fotocatalizadores, comerciales y sintetizados, utilizados en la realización de este trabajo de tesis.

3.3.1. Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro (BET)

Para la determinación del área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Lowell y Shields, 1984) de los fotocatalizadores se ha utilizado un analizador Micromeritics ASAP 2010 ubicado en la Universidad de Sevilla (Departamento de Química Inorgánica). Estos datos de área superficial se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77,35 K), y se calculan asumiendo una sección de cruce de 0,162 nm² para la molécula de nitrógeno. Para poder calcular la distribución de tamaños de mesoporos se ha aplicado el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett, Joyner y Halenda, 1951) a la rama de desorción de las isotermas, usando la ecuación de Halsey (Halsey, 1948) y asumiendo un modelo de poro cilíndrico. Además, las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a 150 °C durante una hora, bajo vacío en corriente de N₂ seco.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grado de cristalinidad

Para poder analizar la estructura cristalina de los fotocatalizadores se ha llevado a cabo la técnica de difracción de rayos X de polvo. El equipo utilizado ha sido un difractómetro DRX Bruker D8 Advance, con una fuente de radiación K α_1 del Cu (λ =1.5406 Å) con filtro de Ni y monocromador de grafito, a 1.6 kW (40 kV, 40 mA).

Se procedió a la identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra mediante las denominadas fichas JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standard Data Cards). Por otro lado, el tamaño de cristal de las muestras se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar el tamaño del cristal, de modo que los picos se pueden ajustar a una función Voigt y se aplicó a continuación la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \cos\theta \cdot L}$$

Ecuación 3.1

Siendo L el ancho de pico a media altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X y θ el ángulo de difracción.

Finalmente, la fracciones Anatasa-Rutilo, que vamos a tomar como uno de los parámetros de distinción entre los catalizadores, fueron calculadas teniendo en cuenta las intensidades de los picos de difracción relativas a los planos cristalinos de cada fase: anatasa (1 0 1) y rutilo (1 1 1).

3.3.3. Espectroscopía UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS): energía de separación de bandas (Band-Gap)

Para poder calcular la energía de separación de bandas (band gap), se registraron los espectros de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5 equipado con una esfera integradora y usando Poli-Tetra-Flúor-Etileno (PTFE, Teflón) como referencia. Las medidas de reflectancia difusa se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R\infty)$) ((Kubelka, P.; Munk, 1931); (Weckhuysen y
Schoonheydt, 1999)). Esta ecuación relaciona el porcentaje de reflectancia del material (*R*) con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s) de la siguiente manera:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}$$

Ecuación 3.2

A partir de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk ((Wendlandt y Hecht, 1966); (Kottim, 1969)), se ha calculado el ancho de la banda de energías prohibidas (band gap) de todas las muestras mediante el método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas (Tandon, S. P.; Gupta, 1970), por representación de la función $(F(R) \cdot E)^{1/2} vs E$ (*hv*, energía de la radiación). A través de dicha representación, la extrapolación de la parte lineal de esta función a ordenada nula nos permite calcular una estimación del valor del ancho de la banda de energía prohibida.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los estudios de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se realizaron en el Servicio Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Las imágenes fueron tomadas en un Microscopio Electrónico de Transmisión STEM de Carl Zeiss, Modelo EM 910 (Figura 3.3). Este microscopio está equipado con una entrada en el receptáculo superior y un sistema de bombeo de iones, el cual opera con un voltaje de aceleración de 200 kV y logra una resolución estructural nominal de 0.21 nm. La preparación de los polvos de fotocatalizador para la observación a través de este método consistió en la dispersión en etanol por ultrasonido y su posterior deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito, las cuales se dejan secar a 50°C durante 5 minutos. Mediante esta técnica se observa la microestructura de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros (Buseck, Cowley y Eyring, 1992).



Figura 3.3: Microscopio TEM de Carl Zeiss, modelo EM 910

3.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido nos permite obtener información de la superficie de la muestra, principalmente su microtopografía. Este equipo se basa en un haz de electrones que es barrido sobre el área deseada en función de los aumentos escogidos mientras se visualiza esta información en directo en un monitor y en función de los detectores disponibles en el equipo. En estos estudios, para la realización de las micrografías y para realizar el microanálisis semicuantitativo se utilizó un microscopio Hitachi TM3030 Tabletop Microscope equipado con un detector de energías dispersivas de rayos X (EDAX) modelo Quantax 70, de la compañía Bruker-AXS.

En este caso, para la preparación de las muestras los polvos fueron dispersados sobre láminas de fijación de carbono diseñadas para este fin.



Figura 3.4: Microscopio SEM



Figura 3.5: Preparación de muestras para SEM

3.3.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado tanto en caracterización superficial como en el seguimiento de reacciones fotocatalíticas con contaminante en fase gas sobre la muestra en polvo ha sido un espectrofotómetro FT-IR Thermo modelo Nicolet iS10 con detector DTGS. Con este sistema podemos estudiar cómo es y cómo varía en el tiempo la interacción de las moléculas de estudio sobre la superficie de los fotocatalizadores in situ.

La región del espectro estudiada ha sido fundamentalmente entre 1000 y 4000 cm⁻¹, a 4 cm⁻¹ con una resolución de 32 barridos y un espejo con velocidad de 0,6329 cm·s⁻¹. Los estudios han sido realizados colocando las muestras de fotocatalizador seco (con o sin adsorción de contaminante, según el experimento) entre dos ventanas de CaF₂ para la obtención de los espectros de transmisión en el infrarrojo. Con la finalidad de homogeneizar los resultados obtenidos, el espectro del agua o humedad ambiental se ha sustraído de todos los espectros y, también a efectos comparativos, se toma en las mismas condiciones el espectro de transmisión de la sustancia pura como referencia.



Figura 3.6: Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

3.3.7. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición superficial de los materiales que se estudian, así como de los estados de oxidación de los elementos que los componen. En este caso, los estudios de las muestras se realizaron en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE), donde se ha utilizado un equipo Phoibos 150 MCD provisto de un analizador de electrones hemisférico (MCD-9).

3.4. Metodología Experimental

3.4.1. Estudios de adsorción

Para los estudios de adsorción en fase gas sobre los fotocatalizadores, se han utilizado dos sistemas diferentes.

Por un lado, en el caso de las moléculas de estudio en fase gas (NOx), el sistema ha constado de un reactor de borosilicato de 8mm diámetro externo x 5mm diámetro interno x 150mm longitud con dos filtros de partículas en los extremos. Este reactor fotocatalítico está conectado al resto del sistema mediante tubos de cobre de 1/8. En el interior de este reactor en oscuridad colocamos nuestra muestra de catalizador en polvo y sobre él se hace pasar un flujo controlado de gas.





Figura 3.7: Reactor utilizado en estudios en fase gas con NOx

Por otra parte, para los estudios de amoníaco, que se encuentra inicialmente en estado líquido, el sistema utilizado ha sido un reactor consistente en un frasco lavador de gases de vidrio PYREX de 250 mL de capacidad que contiene el amoníaco. Este dispositivo (Figura 3.8) permite que el contenido de la disolución tenga un burbujeo constante y controlado desde el fondo del reactor, favoreciendo la generación de la

atmósfera de amoníaco que impregne nuestro catalizador, situado en un vial de vidrio en total oscuridad, y permitiendo realizar el seguimiento de la generación de los centros ácidos de Brönsted y Lewis mediante FTIR. Además, el dispositivo utilizado cuenta con un segundo frasco de iguales condiciones donde se sitúa un compuesto que actúe como neutralizador, según sea la naturaleza del contaminante líquido utilizado, para evitar la eliminación directa del compuesto arrastrado en la corriente de aire a la atmósfera.

Para ambos tipos de estudio en fase gas se ha impregnado la muestra de fotocatalizador a temperatura ambiente durante un tiempo concreto según el experimento y a continuación, se colocó la muestra entre dos ventanas de CaF_2 , recogiendo los espectros infrarrojos obtenidos mediante FTIR en un rango entre 1800 y 1000 cm⁻¹.



Figura 3.8: Dispositivo utilizado para los estudios de adsorción de moléculas líquidas

3.4.2. Estudios de fotoactividad

En este apartado veremos los principales sistemas y protocolos de degradación utilizados durante los experimentos de reacción fotocatalítica en fase líquida y fase gas.

3.4.2.1. <u>*Reactores*</u>

Para los estudios en fase líquida se ha utilizado un sistema que consta de un reactor discontinuo de vidrio PYREX de 250 ml con sistema de aireación y con iluminación externa, como muestra la Figura 3.9.



Figura 3.9: Esquema de reactor e iluminación para reacciones con el catalizador en suspensión

Para los experimentos en fase gas, se realiza una adsorción previa del fotocatalizador siguiendo el mismo sistema que se ha visto para los estudios de adsorción (Figura 3.8) y posteriormente se iluminan las ventanas de CaF_2 donde está contenido el fotocatalizador impregnado (Figura 3.10) para su seguimiento mediante FTIR.



Figura 3.10: Sistema de iluminación UV de ventanas de CaF₂



Figura 3.11: Ventanas de CaF₂ con soporte

En todos los experimentos de fotorreactividad, la iluminación UV ha tenido lugar utilizando lámparas de la marca Philips, modelo SOLARIUM HB175. Estos sistemas están equipados con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno. El sistema empleado para una correcta iluminación de la muestra, se basa en la utilización de una lámpara y un reflector diédrico situado en la parte trasera, equidistante con el fotorreactor y la lámpara. Este colector garantiza un mayor aprovechamiento de los fotones reflejados y asegura un aumento de la eficiencia cuántica de la radiación (Figura 3.9 y Figura 3.10).

El espectro de absorción de la lámpara se muestra en la Figura 3.12 donde se observa que emite entre 300 y 400 nm con un máximo en 365 nm, lo cual se corresponde con 9 mW·cm⁻² aproximadamente.



Figura 3.12: Espectro de absorción de la lámpara Philips modelo Solarium HB175

3.4.2.2. Protocolos de degradación

Los estudios de degradación fotocatalítica se han seguido diferentes protocolos de degradación según la molécula contaminante de estudio. A continuación se detallan los procedimientos básicos para cada una de ellas.

3.4.2.2.1. Protocolos de degradación en fase líquida

Antes de comenzar los ensayos fotocatalíticos se ajusta el pH de la suspensión en presencia del contaminante, en función de cada caso. Para ello, se usa un pH-metro Crison modelo BASIC 20 y disoluciones de hidróxido sódico y ácido sulfúrico. Esta suspensión con el pH ajustado se mantiene en agitación y oscuridad durante 30 min para garantizar que se consigue la condición de equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Durante estas reacciones se realiza una agitación continua a 700 rpm y un burbujeo de aire de 100 mL·min⁻¹ que es suministrado por un compresor capaz de producir dicho flujo. Estas condiciones se mantienen durante todo el proceso. Asimismo, también se realiza un control del pH durante la reacción para mantener las condiciones óptimas de degradación.

La extracción de las muestras se lleva a cabo a intervalos de tiempo prefijado y el ensayo se controla durante 20 o 120 min, en función de la concentración inicial de contaminante y de la cinética de la fotodegradación. Las muestras son extraídas por medio de una jeringa e inmediatamente filtradas con filtros de jeringa Millipore de 0.45 µm de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el posterior análisis de las mismas.

3.4.2.2.2. Protocolos de degradación en fase gas

En este tipo de ensayos, tras la adsorción del contaminante como ya se ha descrito previamente en el apartado 3.4, las muestras de fotocatalizador situadas en las ventanas de CaF₂ son iluminadas a intervalos de tiempo prefijados, menores al inicio de la reacción y más espaciados cerca del final de la misma, para poder ver la evolución de la interacción de las moléculas con la superficie del catalizador. En los tiempos donde la muestra no se encuentra en exposición directa con la luz UV y durante las medidas de FTIR se garantiza que ésta se encuentra en oscuridad para no comprometer el estudio de degradación fotocatalítico.

3.4.2.3. <u>Técnicas instrumentales para análisis de los contaminantes</u>

3.4.2.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

En los estudios de degradación fotocatalítica en fase líquida, la concentración del contaminante estudiado ha sido seguida mediante cromatografía líquida de alta

~ 60 ~

resolución (HPLC). Se trata de una de las técnicas más empleadas por su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de interés económico (Skoog, Douglas A.; Leary, 1994).

Se han utilizado dos equipos diferentes en función del contaminante a degradar: El primer equipo utilizado es de la casa comercial Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity, con detectores espectrofotométricos en la región ultravioleta-visible.

Este ha sido el analizador escogido para el seguimiento de la degradación de fenol, de modo que las condiciones cromatográficas utilizadas en este caso en particular, han consistido en una columna Supelco DISCOVERY C18 (25cm de longitud, 4.6mm de diámetro interno y 5µm de tamaño de partícula) con fase móvil acetonitriloagua (30:70%vol), 1 mL·min⁻¹ y λ =270 nm.



Figura 3.14: Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity)



Figura 3.13: Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity)

Por otro lado, para los estudios de degradación de ácido fórmico se ha utilizado un equipo Varian ProStar consistente en un módulo dosificador de 220) solvente (módulo y un automuestreador (módulo 410). La columna utilizada ha sido una Supelcogel C-610H (30cm de longitud y 7.8mm de diámetro interno) con fase móvil de ácido fosfórico-agua $(0.1:99.9\% \text{ vol}) \text{ y } \lambda = 230 \text{ nm}.$

3.4.2.3.2. Analizador de carbono orgánico total (TOC)

Los analizadores de carbono orgánico total (TOC) son equipos capaces de oxidar de forma efectiva todos los compuestos orgánicos disueltos en agua, tanto aquellos de bajo peso molecular como macromoleculares (Garriga i Cabo, 2007). Con este analizador se ha llevado a cabo el seguimiento de la mineralización producida en la degradación fotocatalítica del fenol, siendo el equipo utilizado de la marca Shimadzu, modelo TOC-L, capaz de determinar el carbono mediante un detector IR tras oxidarlo a CO₂ mediante una combustión catalítica a 680°C, utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina.



Figura 3.15: Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-L Shimadzu)

3.4.2.3.3. Analizador atmosférico de NOx

En los estudios fotocatalíticos en fase gaseosa, para la cuantificación de la degradación de NOx, se ha utilizado un analizador atmosférico de NO, NO₂ y NOx marca HORIBA APNA-370 N/S, el cual es nos proporciona las concentraciones inmediatas de NO, NO₂ y NOx en cada tiempo de reacción.

El detector que utiliza este equipo se basa en la quimioluminiscencia (Skoog, Holler, 2003). Para ello, se hace reaccionar el NO en fase gas con el O_3 del equipo, de modo que se genera NO_2^* y O_2 (Reacción 1

). El NO_2^* regresa rápidamente a su estado fundamental produciendo radicación en el rango rojo e infrarrojo del espectro (Reacción 2

).

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

Reacción 1

 $NO_2^* \rightarrow NO_2 + luz \ (\lambda = 600 \ a \ 2800 \ nm)$

Reacción 2

Como el O_3 se encuentra en exceso porque es producido por un generador de O_3 , la radiación emitida indica los cambios en la concentración de NO. La radiación generada por la reacción es detectada por un tubo fotomultiplicador conectado al software. En cuanto a la medición de NO₂, este se detecta incorporando una etapa de reducción química para la corriente de entrada, determinándose la concentración de ambos óxidos de nitrógeno por la diferencia de las señales emitidas por el flujo reducido y sin reducir.

BA 370					
MEAS O	869/19/2017	4-52A			
NO	0.2516 ppm	RANGE			
NO ₂	0.7336 ppm 0.9852 ppm		(Rish MDN		
MODEL MEA	CAL. MAINT.				
	MEAS. O NO NO2 NOX NOX MORE MEA	BA O. BEC/19/2017 NO 0.2516 ppm NO2 0.7336 ppm NO2 0.9852 ppm WHE MARK V. (W. 107.) 1000	КАБ. О. ВЕС/19/2017 14:15() NO 0.2516.рум NO 0.9852.рум чина неми сил. КЕМ С.И. мн. (нг).	RK86. 0. EEC/19/2017 14:56 NO 0.2516 ppm 1 NO2 0.7336 ppm 1 NO 0.8852 ppm 1 WHI MCK. 1 1	MARK 0. EEC/19/03/7 14:50 (a) NO 0.2516 ppm 1 NO2 0.7336 ppm 1 NO2 0.9852 ppm 1 WHI HARK 1 1

Figura 3.16: Analizador atmosférico APNA-370 S/N

3.5. Referencias bibliográficas

Barrett, E. P., Joyner, L. G. y Halenda, P. P. (1951) «The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms», *Journal of the American Chemical Society*, 73, pp. 373–380.

Buseck, P., Cowley, J. y Eyring, L. (1992) *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. Oxford: Oxford Science Publications.

Garriga i Cabo, C. (2007) Estrategias de Optimización de Tesis: Procesos de Descontaminación de Efluentes Acuosos y Gaseosos mediante Fotocatálisis Heterogénea. Las Palmas de Gran Canaria: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Halsey, G. (1948) «Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces», *Journal of Chemical Physics*, 16, p. 931.

Hidalgo, M. C. *et al.* (2007) «Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO2 nanoparticles», *Catalysis Today*, 129, pp. 50-58.

Kottim, G. (1969) Reflectance Spectroscopy. New York: Springer Verlag.

Kubelka, P.; Munk, F. (1931) «Ein Beitrag zur Optik der», Z. Tech. Phys, 12, pp. 593–601.

Lowell, S. y Shields, J. E. (1984) *Powder Surface Area and Porosityitle*. London: Chapman and Hall.

Skoog, Douglas A.; Leary, J. J. (1994) Análisis Instrumental. 4.ª ed. McGraw-Hill.

Skoog, Holler, & N. (2003) *Principios de Análisis Instrumental*. 5.^a ed. McGraw Hill.

Tandon, S. P.; Gupta, J. P. (1970) «Measurment of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique», *Physica Status Solidi*, 38, p. 363.

Weckhuysen, B. M. y Schoonheydt, R. A. (1999) «Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts», *Catalysis Today*, 49, pp. 441-451.

Wendlandt, W. W. y Hecht, H. G. (1966) *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers.

Capítulo 4:

Síntesis y optimización de catalizadores basados en TiO₂ altamente eficientes para la eliminación de contaminantes mediante fotocatálisis heterogénea

4. SÍNTES	SIS Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN TiO ₂
ALTAMEN	ITE EFICIENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMI	NANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA
4.1. Mé	todo Sol-gel
4.2. Mé	todo Hidrotermal
4.3. Op	timización de la síntesis de fotocatalizadores basados en TiO ₂
4.3.1.	Metodología general de síntesis sol-gel
4.3.2.	Elección del precursor
4.3.3.	Elección del solvente
4.3.4.	Optimización de la cantidad de solvente
4.3.5.	Optimización de la calcinación: Rampa de velocidad y volumen de
muestra	
4.3.6.	Modificación de la síntesis: Adición de surfactantes fluorados
4.3.7.	Modificación de la síntesis: Adición de ácido sulfúrico
4.3.8.	Hidrotermal
4.4. Car	racterización básica de los fotocatalizadores sintetizados en el
laboratori	o
4.4.1.	Síntesis de materiales con alto porcentaje de fase anatasa y elevado tamaño
de partío	cula para la eliminación de contaminantes de agua tipo fenol
4.4.2.	Síntesis de materiales con elevado área superficial y mayor cristalinidad
para la	eliminación de contaminantes que se adsorban fuertemente sobre la
superfic	ie del TiO ₂ 107

4. SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN TiO₂ ALTAMENTE EFICIENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Entre los fotocatalizadores existentes en la actualidad, dentro de los procesos de fotocatálisis heterogénea, el dióxido de titanio (TiO₂) destaca como uno de los más utilizados debido a su gran poder de oxidación, que se trata de un compuesto no tóxico, con gran disponibilidad comercial, de elevado band-gap y con buena estabilidad desde un punto de vista fotocatalítico ((Fujishima, Rao y Tryk, 2000); (Gaya, U.I.; Abdullah, 2008)).

A pesar de estas ventajas, numerosos autores han indicado que la actividad fotocatalítica se encuentra muy ligada a las propiedades físicas del TiO₂, como por ejemplo, la estructura cristalina (Herrmann, Disdier y Pichat, 1986), el tamaño de partícula (Sakata, Kawai y Hashimoto, 1982), el área superficial (Ohtani, Ogawa y Nishimoto, 1997) o la densidad de los grupos hidroxilo (Ohtani et al., 1987) entre otras propiedades, razones por las que es necesario que la búsqueda de nuevos fotocatalizadores de este tipo se enfoquen en conseguir una buena morfología que reúna un equilibrio para alcanzar resultados óptimos. En este sentido, en los últimos años se han desarrollado muchos métodos de síntesis basados en TiO2 como son la deposición química (Yu et al., 2003), el procedimiento sol-gel ((Mao et al., 2005); (Romana et al., 2007); (Pabon et al., 2004)), la microemulsión (Scolan, E.; Sanchez, 1998) y el procedimiento hidrotermal ((Burnside et al., 1998); (Su et al., 2006); (Wang, 2007)), destacando el uso de los métodos sol-gel e hidrotermal por su capacidad para controlar las propiedades texturales y superficiales de los óxidos para aplicaciones fotocatalíticas (Su et al., 2006), (Hidalgo et al., 2007)). Por este motivo, éstos han sido los métodos escogidos para las síntesis realizadas en esta tesis doctoral.

4.1. Método Sol-gel

Según numerosos autores, como por ejemplo (Brinker y Sherer, 1990) o (Livage, Henry y Sanchez, 1988), el proceso de síntesis sol-gel está basado en la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo. Para lograr esta formación, en general se utilizan dos vías de síntesis diferentes dependiendo de los precursores utilizados: el empleo de sales metálicas o de alcóxidos metálicos. En el último caso, la hidrólisis y condensación de los precursores que forman el gel del óxido metálico se puede describir a través de las siguientes reacciones químicas:

Hidrólisis del precursor para formar el grupo reactivo M-OH:

 $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$ Reacción 4.1

Y la condensación para formar el polímero metal-oxo:

 $M-OH + M-OR \rightarrow M-O-M + R-OH$ Reacción 4.2

o bien M–OH + M–OH \rightarrow M–O–M + H₂O Reacción 4.3

Siendo M = Ti, Si, Zr, Al, etc. y R es el grupo alquilo C_xH_{2x+1}

Para que tenga lugar la hidrólisis, previamente los alcóxidos metálicos deben ser disueltos en un disolvente orgánico (alcohol) puesto que dichos alcóxidos no son miscibles en agua. Por otro lado, las etapas de hidrólisis y de condensación deben estar bien diferenciadas para poder controlar mejor la microestructura durante la evolución del proceso (Livage, Henry y Sanchez, 1988), y para alcanzar este objetivo se suelen incorporar aditivos con grupos carboxílicos-carboxilatos (Doeuff, Henry y Sanchez, 1990) o ß-dicetonatos ((Legrand-Buscema, Malibert y Bach, 2002); (Harizanov y Harizanova, 2000)), para favorecer la formación de complejos con el metal, originando una hidrólisis más lenta.

En función de las velocidades de hidrólisis y de condensación, como regla general para este proceso de síntesis en dos etapas, tienen lugar los siguientes efectos (Seck, 2012):

- Una hidrólisis y una condensación lentas: Suele derivar en soles estables y con una distribución de tamaños de agregados de partículas unimodal, que parten de manera nuclear y crecen por procesos moleculares continuos.

- Una hidrólisis rápida y una condensación lenta: Pueden producir la formación rápida de partículas, con etapas rápidas de nucleación y crecimiento, y a continuación se desarrolla una aglomeración, formando los denominados soles poliméricos (sistemas particulados constituidos por agregados poco densos o *clústeres* y caracterizados por pequeñas dimensiones fractales).

 Una hidrólisis y una condensación rápidas: Tiene lugar la formación de un gel de forma instantánea debido a la rápida nucleación, crecimiento y aglomeración de las partículas.

- Una hidrólisis lenta y condensación rápida: Se produce una precipitación controlada.

La velocidad de hidrólisis y condensación, puede verse afectada por diversos factores a tener en cuenta, como puede ser la reactividad del alcóxido metálico usado como precursor, el pH del medio, la relación agua/alcóxido ((Harris y Byers, 1988); (Kim, K.D.; Kim, 2002)), la temperatura, el tipo de disolvente utilizado y la adición de otras sustancias que participen en la síntesis (ácidos, surfactantes, etc.) ((Bischoff y Anderson, 1995); (Yang, Mei y Ferreira, 2000); (Oskam *et al.*, 2003)).

Para lograr reducir las velocidades de hidrólisis y condensación, de modo que se favorezca la formación de pequeños *clústeres* coloidales con un tamaño de partícula más uniforme, se utilizan grupos alcóxidos voluminosos y ramificados (Livage, Henry y Sanchez, 1988), ya que en este caso la carga parcial del átomo metálico disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica ((Manzini *et al.*, 1995); (Kallala, Sanchez y Cabane, 1992); (Babonneau, Sanchez y Livage, 1988)). Existen diferentes alcóxidos precursores de la síntesis del dióxido de titanio, siendo los más utilizados: Ti(OEt)₄, Ti(O-*iPr*)₄, y Ti(O-*nBu*)₄ (Seck, 2012).

Por otro lado, la relación inicial agua/alcóxido también es determinante para el tamaño final de partícula, siendo el contenido de agua, según algunos autores (Seck,

2012), directamente proporcional al tamaño de partícula. Por ejemplo, en el caso de los alcóxidos de titanio sólo son necesarias 4 moléculas de agua por molécula de alcóxido para completar la hidrólisis. Según esta proporción, si las cantidades son mucho menores que el valor estequiométrico, la hidrólisis será lenta con respecto a la condensación y el exceso del alcóxido presente en el disolvente favorecerá el desarrollo de cadenas Ti-O-Ti a través de alcoxilación, obteniéndose tamaños promedios de partículas grandes. Sin embargo, cuando la proporción agua/alcóxido está ligeramente por debajo del valor estequiométrico, se favorecerá la hidrólisis completa, en vez de la alcoxilación, llegando incluso a que no se produzcan las cadenas Ti-O-Ti por oxilación, generándose así tamaños promedio de partículas menores. Por otro lado, un aumento de la cantidad de agua hacia valores cercanos al estequiométrico incentiva un exceso localizado de agua que favorece la coordinación Ti(OH)₄, favoreciendo así la aparición de especies más reactivas y que pueden contribuir a la formación de nuevas cadenas Ti-O-Ti, produciendo mayores tamaños promedio de partículas.

Otro factor que puede afectar a la evolución de la hidrólisis y de la condensación es la presencia de catalizadores o inhibidores tales como ácidos inorgánicos o ligandos complejantes. En el caso de los ácidos, éstos ayudan a dispersar el coloide que se está formando por acción electroestática (Brinker y Sherer, 1990). Esto se debe a que el valor del pH para el punto cero de carga del TiO₂ se encuentra entre 5 y 7 (Barringer y Bowen, 1985). Por esta razón, la densidad de carga superficial de las partículas, es decir, la protonación de los grupos alcóxidos, en un medio ácido ayuda a mantener a las partículas en suspensión por sus inter-repulsiones electrostáticas continuas, inhibiendo que se produzca la condensación (Kallala, Sanchez y Cabane, 1992). Asimismo, la utilización de compuestos fluorados para la obtención de materiales facetados también ha sido ampliamente utilizado en la bibliografía (Wen *et al.*, 2011); (Lv y Xu, 2006); (Yang *et al.*, 2008).

De manera general, el método sol-gel produce precipitados amorfos, por lo que se precisa de un tratamiento térmico posterior que induzca a su cristalización. Este proceso de calcinación favorece que tenga lugar la aglomeración de las partículas y el crecimiento del tamaño de partícula y, además, puede inducir la transformación de fase. Por este motivo, el tratamiento hidrotermal se presenta como una alternativa a la calcinación, dando lugar a una cristalización en condiciones suaves.

4.2. Método Hidrotermal

El método hidrotermal permite obtener partículas nanocristalinas de TiO₂ con una buena cristalización y a la vez menor cantidad de impurezas superficiales y defectos, realizándose a bajas temperaturas (100-300°C) y en un medio acuoso cerrado con presión superior a 0.1 MPa (Pulido-Melián, 2010). Estas condiciones permiten que algunos reactivos puedan ser recuperados y reutilizados una vez han sido enfriados, por lo que este método de síntesis se considera que es más respetuoso con el medio ambiente que otros procesos (Demazeau, 1999).

El sistema que se utiliza para poder controlar la presión y temperaturas necesarias es un autoclave (un sistema cerrado con una presión superior a 0.1 MPa), un equipo capaz de operar a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del agua para autogenerar una presión de vapor en condiciones de saturación (Chen, X.; Mao, 2007).

Con el fin de controlar la fase, el tamaño, la morfología y la cristalinidad de las partículas a través de las condiciones hidrotermales, puede controlarse el pH, la temperatura, la presión, el tiempo de envejecimiento, la concentración de las sustancias empleadas y la naturaleza del disolvente y de cualquier otro aditivo que introduzcamos en el sistema ((Demazeau, 1999); (Kolenko *et al.*, 2004)).

Diferentes estudios ((Rooymans, 1972); (Asiltürk *et al.*, 2006)) confirman que con este método de síntesis se logra obtener altas superficies específicas, pequeños tamaños de cristal y mayor estabilidad de las partículas, en comparación a las obtenidas por otros procedimientos de síntesis.

Como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de agua añadida durante la síntesis determina el grado de cristalización (Yin *et al.*, 1998). Algunos autores (Colón *et al.*, 2008) indican que para una relación molar agua/alcóxido inferior a 10, la cristalización precisa períodos de envejecimiento mayores de 24 horas o temperaturas superiores a 80°C. Sin embargo, para relaciones agua/alcóxido superiores a 30, o para sistemas tratados a temperaturas superiores a 180°C, el tiempo de envejecimiento no produce efectos significativos en el tamaño de los cristales. Además, también se ha observado (Elder *et al.*, 1998) que cuando las temperaturas se elevan en torno a los

240°C, las partículas generadas pueden mostrar una morfología menos uniforme y de tamaños más grandes, con la consiguiente pérdida de superficie y colapso de la porosidad. Asimismo, las impurezas que pueden generarse en el producto final también disminuyen al aumentar la temperatura de envejecimiento.

Según autores como (Kolenko *et al.*, 2003) o (Yanagisava *et al.*, 1998) los materiales obtenidos por tratamiento hidrotermal suelen presentar mayor estabilidad frente a la transformación de fase cristalina y el crecimiento del cristal. Se considera que entre los principales factores que pueden contribuir a dicha estabilidad destacan el menor tamaño de partícula (Melendres *et al.*, 1989), el incremento de la pureza (Nishizawa y Aoki, 1985), la mejor cristalinidad y el menor grado de aglomeración de las partículas (Kumar *et al.*, 1992); (Zhang y Banfield, 1999).

Por otro lado, es importante tener en cuenta que existe un tamaño crítico de anatasa a partir del cual comienza a aparecer la fase rutilo (Wang, C.C.; Ying, 1999), que se ve desplazado a mayores temperaturas de calcinación cuando la muestra ha sido obtenida por tratamiento hidrotermal. Además, el tratamiento hidrotermal se presenta como una buena alternativa para obtener cristales de anatasa o de rutilo con morfología controlada, de pequeño tamaño de cristal y de elevada superficie (Aruna, Tirosh y Zaban, 2000); (Yanagisawa y Ovenstone, 1999), puesto que aunque también se obtienen mediante un tratamiento térmico convencional, las altas temperaturas de este tipo de proceso genera una fase rutilo con un gran tamaño de cristal y, por este motivo, baja área específica superficial (Kumar, Keizer y Burgraaf, 1994).

En la literatura se encuentra principalmente ejemplos de síntesis hidrotermal de TiO₂ nanocristalino, especialmente de geles amorfos TiO₂:nH₂O (Wang, C.C.; Ying, 1999); (Yanagisava *et al.*, 1998); (Ito, Yoshida y Watanabe, 2000) en presencia de agua destilada o de diversas sustancias, como hidróxidos, cloruros o fluoruros a diferentes pH (Aruna, Tirosh y Zaban, 2000); (Ovenstone y Yanagisawa, 1999).

En base a todas estas razones, en la realización de esta tesis doctoral se ha decidido llevar a cabo un método de síntesis siguiendo esta misma línea, de manera que se ha realizado una precipitación sol-gel del alcóxido precursor de Ti y a continuación diferentes tratamientos, como es el tratamiento hidrotermal o un proceso de calcinación para estudiar sus diferencias y posibles optimizaciones.

4.3. Optimización de la síntesis de fotocatalizadores basados en TiO₂

4.3.1. Metodología general de síntesis sol-gel

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha buscado lograr desarrollar un fotocatalizador que mejore las cualidades de degradación ante diferentes tipos de contaminantes, tanto en fase acuosa como gaseosa, que presentan los actuales catalizadores comerciales. Para ello, se han llevado a cabo diversas síntesis basadas en el método sol-gel y en las que se han variado el precursor y el solvente, se han optimizado las condiciones de calcinación o se ha aplicado el método hidrotermal y, además, también se ha estudiado la adición de surfactantes fluorados en ambos métodos con la intención de mejorar las características de estos fotocatalizadores ya optimizados.

El método de síntesis empleado está basado en el utilizado previamente por nuestro grupo (Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada, CIDIA) para obtener el fotocatalizador ECT-1023t (Araña *et al.*, 2010), con patente WO2013/117778A1, aplicando las modificaciones propias para el estudio de esta tesis. A continuación y de manera general se describen las diferentes etapas de las que consta el método llevado a cabo.

El sistema principal para comenzar el proceso de síntesis consiste en un embudo que permita una dosificación controlada gota a gota sobre un recipiente que permita una agitación continua. De manera más específica, en el embudo se sitúa una mezcla 40 mL de solvente y la cantidad necesaria de precursor de Ti para cumplir una relación molar 50:3.5, que ha sido previamente homogeneizada. Dicha mezcla se va vertiendo lentamente, de manera controlada y mediante goteo continuo, sobre una mezcla de agua y solvente. Durante todo este proceso, que tiene una duración aproximada de 3h, la mezcla es mantenida en agitación vigorosa a 1500 rpm. Una vez cae la última gota de solvente-precursor, se mantiene en agitación la disolución resultante, en forma de precipitado blanco, durante 30 minutos para garantizar la homogeneidad de la mezcla. Transcurrido este período, la solución resultante es el fotocatalizador con estructura de gel. Una vez completada esta etapa se pueden obtener diferentes tipos de catalizadores según el tratamiento escogido:

Si el tratamiento escogido es la calcinación, este primer tipo de fotocatalizador se obtiene secando el gel a 100°C durante 24h. A continuación, el sólido obtenido pasa por un proceso de molienda y se tamiza a un tamaño máximo de 63µm con la finalidad de lograr que las partículas sean homogéneas en tamaño gracias a la separación de los aglomerados. Las partículas resultantes se calcinan a diferentes temperaturas y con diferentes rampas de temperatura hasta obtener el catalizador que consideramos como óptimo para nuestro estudio.



Figura 4.1: Ejemplo de los hornos tipo mufla utilizados para llevar a cabo las calcinaciones, marca Nobertherm

Para poder trabajar con diferentes velocidades de rampas de temperatura, es necesario aplicar una serie de cálculos previos con los requisitos que necesita el horno (mufla) para cumplir con las condiciones deseadas. Estos cálculos se indican en el siguiente conjunto que denominaremos como

Ecuación 4.1:

 $X = (T_{Calcinación} - T_{horno}) \cdot n^{\circ} minutos que tarda en aumentar 1°C$ $N^{\circ} horas = X/60 = Y$ $N^{\circ} minutos = (Y - n^{\circ} entero) \cdot 60$ Ecuación 4.1: Cálculos para indicar la rampa de velocidad de calcinación

~ 78 ~

De esta manera en el horno indicaremos la temperatura de calcinación, el tiempo de permanencia a dicha temperatura y el tiempo que tarda en alcanzar dicha temperatura (como nº de horas y nº de minutos).

Por otro lado, el segundo tipo de fotocatalizador lo obtenemos a partir del gel sometido a un tratamiento hidrotermal. En este caso, la suspensión final tras el período de homogeneización de la síntesis sol-gel es introducida en un reactor hidrotermal donde permanece a 150°C durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se homogeniza la solución y se seca en una mufla a 100°C durante otras 24 horas. Finalmente, el fotocatalizador resultante se muele y tamiza a un tamaño máximo de 63 µm para evitar agregados de elevado tamaño.



Figura 4.2: Etapas de síntesis de fotocatalizadores: (A) Preparación del gel, (B) Secado 100°C, (C) Calcinación

4.3.2. Elección del precursor

En la síntesis de dióxido de titanio pueden utilizarse diversos alcóxidos como precursores. En los estudios realizados en esta tesis se ha optado por comparar los fotocatalizadores obtenidos utilizando dos diferentes: Tetraisopropóxido de titanio $(Ti(O-iPr)_4)$ (IPT), y Tetrabutóxido de titanio $(Ti(O-nBu)_4)$ (TBT).

Aunque como se mostrará en los siguientes apartados también se hizo un estudio con diferentes tipos de solventes, para poder hacer la comparativa del efecto del precursor se ha utilizado un solvente común, que en este caso es etanol. La síntesis realizada para obtener estos fotocatalizadores cumplían con la siguiente metodología: Sobre una mezcla de 15mL de agua MilliQ y 40 mL de etanol se añadió gota a gota una mezcla del precursor, consistente en 17mL de TBT o 14,62 mL de IPT (para cumplir con la relación molar 50:3.5 indicada en el procedimiento general) y 40mL de etanol. El gel obtenido con esta síntesis, una vez seco y tamizado, ha sido calcinado en capas finas de 0,3 g sobre cápsulas de cerámica, basándonos en el método de síntesis realizado en la patente mencionada, a tres temperaturas diferentes (650° C, 700° C y 750° C). La rampa de velocidad fue establecida para aumentar 29° C·h⁻¹, manteniéndose a la temperatura de consigna 3h y 30 minutos en los dos primeros casos, y 3h en el caso de 750° C para evitar el cambio de fase hacia una rutilación excesiva.

Los fotocatalizadores así obtenidos, fueron sometidos a una caracterización superficial mediante DRX y a una prueba de calidad, comprobando su capacidad de degradación ante un contaminante modelo (fenol), como se mostrará en el apartado correspondiente de caracterización de materiales sintetizados. Estos estudios de degradación fueron controlados mediante HPLC, observando el remanente de fenol que queda tras 30 minutos de exposición lumínica UV, de 100 mL de una disolución de 50ppm de fenol, con 1 g·L⁻¹ de fotocatalizador y regulada a pH 5. Los resultados de esta prueba denominada como "prueba de calidad" se expresan como el tanto por ciento de fenol remanente que queda en la muestra tras el tiempo de reacción estipulado.

4.3.3. Elección del solvente

De manera análoga a la elección del precursor, también se ha optado por estudiar el efecto que tiene la elección del solvente orgánico. En este caso se ha comparado la utilización de 2-propanol y de etanol, con ambos precursores (TBT e IPT). Para poder realizar la comparativa se ha establecido una cantidad de 40mL de solvente en la mezcla del balón con 15 mL de agua MilliQ y 40mL con el precursor que cae gota a gota.

Procediendo de la misma manera que con la elección del precursor, el gel obtenido con estas variantes, una vez seco y tamizado a un tamaño máximo de 63µm, ha sido calcinado en capas finas (0,3 g), a tres temperaturas diferentes (650°C, 700°C y

~ 80 ~

750°C). La rampa de velocidad fue establecida para aumentar $29^{\circ}C \cdot h^{-1}$, manteniéndose a la temperatura de consigna 3h y media para las temperaturas más bajas, y 3h en el caso de 750°C.

Para poder realizar una comparativa, se ha realizado el estudio de caracterización superficial mediante DRX y la capacidad de degradación fotocatalítica mediante una prueba de calidad utilizando fenol como contaminante sonda con cada fotocatalizador obtenido. Estos resultados se muestran en el correspondiente apartado de caracterización.

4.3.4. Optimización de la cantidad de solvente

Una vez escogidos el precursor y el solvente considerados más adecuados, se procedió a la optimización de la cantidad de solvente, que en resultó ser etanol.

Para este estudio se mantuvo constante la cantidad de mezcla de solvente con el precursor, siendo 40mL de etanol y 17mL de TBT (precursor escogido) y se varió la cantidad de solvente presente en el balón, mezclándola con 15mL de agua MilliQ. El estudio se realizó con 10, 20, 30 y 40mL de etanol, utilizando 10mL como mínimo para evitar una hidrólisis demasiado rápida que perjudique la homogeneidad y tamaño de partículas y 40mL como máximo para minimizar costes. Los geles obtenidos fueron secados a 100°C durante 24h, molidos y tamizados a un tamaño máximo de 63µm y calcinados, en capas finas de 0,3g , a dos temperaturas diferentes: 700°C durante 3 horas y media y 750°C durante 3 horas, utilizando en ambos casos una rampa de velocidad de 29°C·h⁻¹. En este caso, la elección del óptimo se ha realizado en función de los resultados logrados mediante la prueba de calidad de degradación fenólica.

4.3.5. Optimización de la calcinación: Rampa de velocidad y volumen de muestra.

Tras establecer las condiciones óptimas para la fabricación del gel, y tras los procesos de secado inicial a 100°C y tamizado a 63µm como máximo, se procedió al estudio de la optimización de la etapa de calcinación. En esta etapa destacan especialmente dos factores: la velocidad de las rampas de temperatura y la cantidad de material a calcinar.

Para poder comparar los resultados, el estudio de las rampas de velocidad de temperatura se realizó manteniendo constante la temperatura a 750°C durante 3h, modificando la velocidad con la que se alcanza dicha temperatura. Las rampas de velocidad escogidas para el estudio han sido: 29° C·h⁻¹, 58° C·h⁻¹, 87° C·h⁻¹ y 116°C·h⁻¹. Con estas muestras se realizaron estudios de calidad de degradación de fenol para conocer el efecto de esta variación.

La comparación del efecto del volumen de muestra se realizó calcinando volúmenes de muestra que variaron entre los 0,3 y los 3,3g de fotocatalizador. En este caso se llevaron a cabo pruebas de calidad y DRX de los fotocatalizadores que presentaron mejores resultados.

4.3.6. Modificación de la síntesis: Adición de surfactantes fluorados

Con la finalidad de estabilizar la estructura cristalina, favoreciendo además un incremento de la fase anatasa (fase más reactiva), se ha realizado el estudio de la influencia que produce la adición de surfactantes fluorados sobre la morfología de la superficie de los fotocatalizadores sintetizados.

Esta modificación superficial se produce porque tiene lugar un intercambio de ligandos entre los grupos hidroxilos de la superficie del TiO_2 y los aniones fluoruro presentes en el agua, pudiendo producir una mejora en la degradación fotocatalítica del fenol (Yang *et al.*, 2007). Esto puede relacionarse con la generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilos libres, donde la superficie fluorada parece facilitar la desorción de 'OH de la superficie, formando así oxidantes libres que mejoran la fotocatálisis (Yang *et al.*, 2007).

Además, el uso de surfactantes fluorados otorga una mayor resistencia térmica (Salager, 2002), lo que puede favorecer la estabilización de la fase anatasa a temperaturas más elevadas de calcinación.

El estudio del efecto de la modificación superficial a través de surfactantes fluorados en esta tesis doctoral se ha llevado a cabo con tres surfactantes fluorados diferentes: ZONYL® FSO fluorosurfactante, ZONYL® FS300 fluorosurfactante y ZONYL® 7950 fluorosurfactante, todos ellos de la marca comercial Aldrich.

~ 82 ~

....

Se trata de tres surfactantes de tipo etoxilados no iónicos, los cuales se caracterizan por tener baja producción de espuma, buena solubilidad en agua y baja concentración micelar crítica (Cromlab-S.L., 2016). El ZONYL® FSO fluorosurfactante y el ZONYL® FS300 fluorosurfactante comparten estructura molecular, con una fórmula linear similar, y que se diferencian principalmente en que el ZONYL® FS300 fluorosurfactante está en una concentración de ~40% de sólidos en agua ((Sigma-Aldrich, 2005c); (Sigma-Aldrich, 2005b)), mientras que el ZONYL® 7950 fluorosurfactante tiene en su composición mezcla con 2-propanol ((Sigma-Aldrich, 2005a); (Sigma-Aldrich, 2021)).

Tabla 4.1: Pr	opiedades de	los surfactantes	fluorados utilizados	((Sigma-Aldrich,	2005c);
(Sigma-Aldrich, 2005b)	; (Sigma-Aldri	ch, 2005a); (Wan	g, Zhang y Lu, 2014);	(Pelaez et al., 2010)))
				1	

- · · ·

Reactivo	Punto de ebullición (ºC)	Densidad (g·mL ⁻¹)	Fórmula lineal	Estructura
ZONYL® FSO fluorosurfactante	100	1,3	$(C_2H_4O)_x(CF_2)_yC_2H_5FO$ donde x = 1-7 e y = 0-15 (Wang, Zhang y Lu, 2014)	$F \begin{bmatrix} F & F \\ F & F \end{bmatrix}_{x} O \begin{bmatrix} f & f \\ f & f \end{bmatrix}_{y} H$
ZONYL® FS-300 fluorosurfactante	100	1,1	$R_{f}CH_{2}CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{x}H$ donde $R_{f} = F(CF_{2}CF_{2})_{y}$, x = 14 e y = 3 (Pelaez <i>et al.</i> , 2010)	$F \left[\begin{array}{c} F & F \\ F & F \\ F & F \\ \end{array} \right]_{x} O \left[\begin{array}{c} O \\ O \\ \end{array} \right]_{y} H$
ZONYL® 7950 fluorosurfactante	47	1,15	$C_7H_9F_3O_2$	H_2C O F

Para poder conocer el efecto de cada uno de ellos, se ha variado la síntesis previamente optimizada, modificando la mezcla inicial situada en el balón, donde se ha añadido 1mL del surfactante a estudiar a 40mL de etanol y 14mL de agua MilliQ, sobre los que se irá agregando, gota a gota, una mezcla de 40mL de etanol y 17mL de TBT. Los geles obtenidos de estas síntesis fueron secados a 100°C durante 24h, molidos, tamizados a un tamaño máximo de 63µm y calcinados a tres temperaturas diferentes: (650°C y 700°C durante 3 horas y media, y 750°C durante 3 horas, para poder observar el posible cambio de fase cristalina, y con una rampa de velocidad de 29°C·h⁻¹.

4.3.7. Modificación de la síntesis: Adición de ácido sulfúrico

Para comparar mejor el efecto de la adición superficial de diferentes elementos en la síntesis, también se ha llevado a cabo la síntesis de un fotocatalizador basado en el sintetizado por otros miembros del grupo ((Santiago, 2015); (Fernández-Rodríguez, 2015)) con algunas modificaciones para simplificar el proceso y asimilarlo al ensayado en esta tesis doctoral. Así pues, en este caso sobre la síntesis optimizada, en los 40mL de etanol con 15mL de agua MilliQ han sido añadidos 463µL de H₂SO₄. Una vez completada la adición de la mezcla de TBT con etanol gota a gota y el tiempo de agitación de 30 minutos se procedió al secado de 24h a 100°C para posteriormente moler y tamizar el producto obtenido a 63µm como tamaño máximo. Finalmente, este fotocatalizador fue calcinado a 700°C durante tres horas y media y ha sido denominado como EST en los resultados de esta tesis doctoral.

4.3.8. Hidrotermal

Con la finalidad de lograr un fotocatalizador con elevado porcentaje de fase anatasa pero pequeño tamaño de partícula se ha estudiado el efecto de la realización de un tratamiento hidrotermal en sustitución del proceso de calcinación llevado a cabo tras la síntesis sol-gel de los fotocatalizadores. Se ha realizado un tratamiento hidrotermal sobre la síntesis optimizada y también sobre las síntesis modificadas con surfactantes, con detalles específicos que se definen en los siguientes apartados.

4.3.8.1. <u>*HT-ET*</u>

A partir del método de síntesis considerado como óptimo, realizado con 40mL de etanol y 17mL de TBT como mezcla de precursor y 40mL de etanol y 15mL de agua MilliQ en el balón de mezcla, se varían las siguientes etapas de modo que, tras caer la última gota y mantener el reposo de 30 minutos en agitación vigorosa (1500 rpm), el gel obtenido fue vertido en un recipiente de teflón, llevándolo a un volumen total de 150mL con agua MilliQ para garantizar las condiciones necesarias para que tenga lugar el correcto tratamiento hidrotermal. Este recipiente se sitúa en el interior de un autoclave de acero, donde se genera una presión aproximada de 198.48 kPa, calentándolo a 150°C durante 24h. Una vez transcurrido este tiempo y enfriado el reactor autoclave, se extrae el recipiente de teflón y se elimina parte del sobrenadante obtenido, para a continuación

secar el gel restante a 100°C durante otras 24h. El fotocatalizador así obtenido fue molido y tamizado a 63µm y se denominó HT-ET para los siguientes estudios realizados.

4.3.8.2. <u>Hidrotermal con surfactantes fluorados</u>

Antes de realizar el tratamiento hidrotermal con los geles obtenidos de las síntesis modificadas con surfactantes fluorados, se decidió realizar una limpieza de los mismos con el fin de eliminar los surfactantes de la superficie de los fotocatalizadores. Se estudió el efecto de dos tipos de limpieza: mediante centrífuga y mediante filtrado de vacío.

En el caso de la limpieza mediante centrifugación, ésta se realizó con una centrífuga P-SELECTA modelo Mixtasel. El gel obtenido de cada balón se dividió en dos recipientes de vidrio aptos y se centrifugó a 4000 rpm durante 15 minutos. Completado este ciclo, se procede a eliminar el sobrenadante obtenido (etanol) y se añaden 50mL de agua MilliQ a cada recipiente, diluyendo y lavando de este modo el catalizador. Esta nueva mezcla, se sometió al mismo proceso de centrifugado durante otros dos ciclos más, repitiendo las condiciones de lavado, revoluciones y tiempo ya establecidas.



Figura 4.3: Centrífuga P-SELECTA y ejemplo de los recipientes utilizados en la centrifugación

Los geles obtenidos de ambos recipientes se mezclaron y se diluyeron con 150mL de agua MilliQ para proceder a realizar el tratamiento hidrotermal, siguiendo los mismos pasos que en el apartado 4.3.8.1, manteniendo las condiciones de presión (198.48 kPa) y temperatura (150°C) durante 24h. Posteriormente, se secó el gel a 100°C otras 24h y se molió y tamizó el fotocatalizador obtenido a 63µm. Estos nuevos fotocatalizadores fueron nombrados con las siglas HT (hidrotermal), seguidos del tipo de surfactante utilizado (FSO, FS300 ó 7950) y el número 1 para indicar el tipo de limpieza realizada (HT-FSO-1, HT-FS300-1 y HT-7950-1).

Por otro lado, en el tratamiento de limpieza mediante vacío cada balón con el gel de síntesis con surfactante fue filtrado a través de un embudo Büchner conectado a un matraz kitasato y una bomba de vacío. En este caso se utilizó un filtro de acetato de celulosa de 45µm, marca Whatman, y la limpieza del fotocatalizador se realizó lavando el gel inicial filtrado con 1L de agua MilliQ.

Una vez filtrado por completo, el gel obtenido fue diluido con 150mL de agua MilliQ para proceder al tratamiento hidrotermal, siguiendo los pasos vistos anteriormente en el apartado 4.3.8.1 en cuanto a las condiciones de presión, temperatura y tiempo. Finalmente, el gel fue secado a 100°C durante 24h y el fotocatalizador obtenido fue molido y tamizado a un tamaño máximo de 63µm. Para denominar a estos nuevos fotocatalizadores se utilizaron las siglas HT (hidrotermal), seguidos del tipo de surfactante utilizado (FSO, FS300 ó 7950) y el número 2 para indicar el tipo de limpieza realizada (HT-FSO-2, HT-FS300-2 y HT-7950-2).

4.4. Caracterización básica de los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio

Con la finalidad de escoger los fotocatalizadores considerados "óptimos" entre los sintetizados en este estudio se ha realizado una caracterización básica con la que descartar aquellos catalizadores que no cumplan con las expectativas previstas. Esta caracterización incluye estudios de actividad fotocatalítica y de caracterización superficial, donde se van reduciendo el número de estudios hacia los fotocatalizadores optimizados debido al coste que tiene la realización de estos ensayos que deben ser enviados a otros centros o universidades que dispongan de los equipos adecuados. Por otro lado, se van a subdividir los resultados obtenidos en dos apartados diferenciados, uno de ellos con los catalizadores que han sido calcinados y otro con los que han tenido un tratamiento hidrotermal, en función del tipo de material que se espera obtener con cada uno de estos procesos.

4.4.1. Síntesis de materiales con alto porcentaje de fase anatasa y elevado tamaño de partícula para la eliminación de contaminantes de agua tipo fenol.

En la fotocatálisis heterogénea aplicada a la descontaminación de aguas tiene una destacada importancia conocer cuáles son los factores que afectan a la cinética de transformación de anatasa a rutilo puesto que se ha demostrado que la fotodegradación de moléculas tipo fenol se consigue con partículas que posean un elevado porcentaje de anatasa. En este proceso de transformación influyen principalmente la temperatura y el tiempo de calcinación. Según diversos autores ((Ghosh, Dhabal y Datta, 2003); (Hirano *et al.*, 2003); (Li *et al.*, 2005)), basándonos en el efecto que tiene la temperatura, se ha publicado que a 600°C empieza la transformación irreversible de anatasa a rutilo. Sin embargo la temperatura de transición puede variar de 400-1200°C (Kim *et al.*, 2001); (Hirano *et al.*, 2003). Sin embargo, autores como (Rao, 1961) y (Jamieson, J.; Olinger, 1969) sostienen que la velocidad de transformación no es instantánea, sino que es tiempo-dependiente, ya que es reconstructiva, por lo que la transformación de anatasa a rutilo depende de todos los factores que pueden influir en estas condiciones de tiempotemperatura.

En el caso de las titanias no dopadas, estos parámetros son: Método de síntesis, morfología de la partícula, rampa de calcinación, volumen de muestra, impurezas en la muestra y dopantes en la muestra.

En esta tesis doctoral se ha estudiado el efecto de diferentes precursores de titanio utilizados en el método de sol-gel así como los disolventes utilizados en la síntesis y el efecto de la adición de surfactantes fluorados en la estabilidad de la fase anatasa. También se ha visto la influencia de la rampa de calcinación y el volumen de muestra a calcinar.

A continuación se muestran las características estructurales de los materiales obtenidos y su fotoactividad en la degradación de 50 mg/L de fenol. Se ha decidido comenzar este apartado con la actividad fotocatalítica, pues en base a este resultado se

han descartado aquellas síntesis cuyos resultados no cumplen las expectativas deseadas, antes de ser enviados a caracterizar, salvo aquellos casos donde se considera necesario saber qué está afectando específicamente a la superficie para que tenga lugar esa disminución de la actividad fotocatalítica.

4.4.1.1. <u>Actividad Fotocatalítica</u>

En este apartado se va a estudiar el resultado de la actividad fotocatalítica de los diferentes catalizadores sintetizados utilizando fenol como molécula sonda. Se ha estudiado la degradación de 50mg/L de fenol tras 30 minutos de exposición a la luz UV, con agitación y aireación, mostrándose los resultados como la cantidad remanente que queda de fenol, en porcentaje, pasado el tiempo establecido. Este resultado ha sido obtenido midiendo la cantidad inicial y final de fenol mediante HPLC.

• En función del precursor:

Como precursores de la síntesis se han utilizado tetrabutóxido o isopropóxido de titanio y como solvente en todos estos casos se ha escogido el etanol para poder comprar los resultados. Los fotocatalizadores obtenidos se han calcinado a tres temperaturas diferentes para ver el posible efecto de la rutilación en función del precursor escogido.

Catalizador	Precursor	Temperatura de Calcinación (°C)	Remanente de fenol (%) (t=30min)
		650	27,99
ET	TBT	700	17,54
		750	20,7
		650	31,97
E-Iso	IPT	700	34,52
		750	40,52

Tabla 4.2: Actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados en función del precursor y la
temperatura de calcinación
De los resultados obtenidos se deduce que el mejor precursor para sintetizar fotocatalizadores que sean adecuados para la degradación de compuestos fenólicos, es el tetrabutóxido de titanio (TBT). Por otro lado, cabe destacar cómo en el caso de la utilización del tetraisopropóxido de titanio (IPT) la temperatura de calcinación ejerce una gran influencia, logrando mejores resultados de degradación cuando la calcinación se produce a menores temperaturas. Además, en base a este mismo hecho, se observa que en el caso del TBT es posible llegar a una optimización de la temperatura, pues con temperatura por debajo de los 700°C, la estructura del catalizador no es lo suficientemente foto-reactiva, mientras que si esta temperatura aumenta hasta los 750°C, los resultados parecen indicar que la superficie del fotocatalizador tiende a una mayor fase rutilo, como se comprobará más adelante con la caracterización mediante DRX, lo que también perjudica su reactividad.

• En función del solvente:

Se han utilizado como posibles solventes etanol y 2-propanol, comparando los resultados obtenidos también utilizando los dos precursores anteriormente mencionados, para ver si existe alguna sinergia o si por el contrario se ve perjudicada la degradación por la combinación de ambos elementos (precursor-solvente).

Catalizador	Precursor	Solvente	Temperatura de Calcinación (°C)	Remanente de fenol (%) (t=30min)
			650	27,99
ЕТ		Etanol	700	17,54
	трт		750	20,70
	IDI		650	32,41
2-PT		2-Propanol	700	33,66
			750	34,58

Tabla 4.3: Actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados en función del precursor, el solvente y la temperatura de calcinación

Catalizador	Precursor	Solvente	Temperatura de Calcinación (°C)	Remanente de fenol (%) (t=30min)
			650	31,97
E-Iso		Etanol	700	34,52
	IDT		750	40,52
			650	40,60
2-P-Iso		2-Propanol	700	29,34
			750	42,23

Nuevamente, en base a la degradación de fenol, se puede concluir que el mejor precursor resulta ser el TBT para ambos solventes. En cuanto a la elección del solvente, se observa que el etanol obtiene mejores resultados de degradación que el 2-propanol con independencia del precursor utilizado.

En función de estos primeros resultados, se puede deducir que el mejor fotocatalizador obtenido es el denominado ET, utilizando TBT como precursor y Etanol como solvente, ya que es el que alcanza mayores degradaciones de fenol con todas de las temperaturas estudiadas.

• En función de la cantidad de solvente:

En este apartado se ha estudiado el efecto que ha tenido la cantidad de solvente inicial en la síntesis. De los resultados de los anteriores apartados ya se ha escogido el TBT como precursor y el etanol como solvente. Para esta optimización, se modifica únicamente la cantidad de etanol presente en la mezcla etanol-agua, permaneciendo constante la mezcla precursor-solvente que se adiciona gota a gota. Se parte de una cantidad de 10mL de etanol para evitar la hidroxilación inmediata por exceso de agua, y se estudia un máximo de 40mL por razones de economía en la posible elaboración a gran escala del catalizador y tomando como base las cantidades de la patente similar que posee el grupo de investigación. Además, se ha estudiado el efecto con dos temperaturas diferentes de calcinación para conocer la intervención del solvente en el cambio de fase anatasa-rutilo.

Catalizador	Cantidad de Etanol (mL)	Temperatura de Calcinación (°C)	Remanente de fenol (%) (t=30min)
АГТ	10	700	39,86
A-LI	10	750	68,53
B-ET	20	700	32,96
		750	47,8
C-ET	30	700	28,03
		750	28,97
ET	40	700	17,54
	40	750	20,7

Tabla 4.4: Actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados en función de la cantidad de solvente utilizado y la temperatura de calcinación

Los resultados obtenidos muestran cómo la capacidad de degradación del fotocatalizador es proporcional a la cantidad de solvente utilizado, mejorando la degradación al aumentar la cantidad de solvente. Por otra parte, se observa que en todos los casos, las calidades obtenidas con la calcinación a 700°C son mejores que las alcanzadas con la calcinación a 750°C, siendo más notable la diferencia cuanto menor es la cantidad de etanol, lo que nos indica que una mayor cantidad de solvente en la síntesis estabiliza la fase anatasa frente al efecto de la rutilización por el aumento de temperatura en la calcinación. Ante estos resultados, se deduce que el catalizador considerado como óptimo es nuevamente el denominado ET, con 40mL de solvente etanol en el balón de mezcla, logrando una degradación de aproximadamente el 80% de los 50ppm de fenol control en los primeros 30 minutos de degradación.

• En función de la rampa de temperatura:

Para conocer mejor el efecto que posee la velocidad de la rampa de temperatura se ha optado por estudiar la calcinación a 750°C y con una capa gruesa de fotocatalizador (3,3g), pues a esta temperatura el efecto del cambio de fase de anatasa a rutilo es más notorio y se pueden apreciar mejor las variaciones en la superficie del catalizador.

Catalizador	Rampa de temperatura	Remanente de fenol (%) (t=30min)
FT 750 00	$29^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{h}^{-1}$	42,98
	$58^{\circ}C \cdot h^{-1}$	45,78
E1-750-CG	$87^{\circ}C \cdot h^{-1}$	44,43
	$116^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{h}^{-1}$	42,86

Tabla 4.5: Actividad fotocatalítica del fotocatalizador ET-750 en función de la rampa de velocidad de
temperatura de calcinación

Una vez analizados los resultados se observa que la velocidad de la rampa de temperaturas no parece tener gran influencia en las calidades finales obtenidas, en cuanto a degradación de fenol se refiere. Sin embargo, debido oscilación de calidades con el aumento de la velocidad de las rampas, se decidió realizar las calcinaciones con una rampa de 29°C·h⁻¹, pues al ser la más lenta garantiza una calcinación más progresiva y homogénea de toda la superficie del fotocatalizador.

• En función del volumen de muestra a calcinar:

En esta ocasión, para ver el efecto que tiene la calcinación en grandes volúmenes de fotocatalizador, se optó por realizar las calcinaciones del fotocatalizador optimizado (ET) a dos temperaturas diferentes para ver la influencia de ésta sobre diferentes capas/volúmenes de muestra. Los volúmenes escogidos variaron entre los 0,3-3,3g de muestra, de modo que en el primer caso sólo se cubrió ligeramente la superficie de las cápsulas de calcinación y en los siguientes casos la muestra fue expandida de manera que la superficie quedase los más homogénea posible.

Catalizador	Capa (g)	Remanente de fenol (%) (t=30min)
	0,3	17,54
	1,5	28,92
ET-700	2	21,24
	2,5	22,43
	3,3	32,50
	0,3	20,70
ET-750	1,5	25,92
	2	27,50
	2,5	58,00
	3,3	43,98

Tabla 4.6: Actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores ET-700 y ET-750 en función del tamaño de capa utilizado durante la calcinación

En función del tamaño de la capa a calcinar, se observaron diferencias notables. De los resultados obtenidos se aprecia que la capacidad de degradación del fotocatalizador mejora cuando el tamaño de la capa a calcinar es menor. Este hecho puede deberse a que cuanto menor es la capa, más homogénea será la calcinación, pues en volúmenes mayores, las capas gruesas pueden generar intersticios donde la calcinación no se perfecta, o zonas de concentración de calor que perjudiquen el resultado final. No obstante, cabe indicar que las degradaciones obtenidas con los fotocatalizadores calcinados a 700°C son mejores que los calcinados a mayor temperatura, lográndose buenos resultados de degradación para capas de hasta 2.5g, que muestran una degradación de aproximadamente el 80% del contaminante en 30 minutos.

Debido a que la finalidad de estos estudios es la obtención de un fotocatalizador que mejores las cualidades de los fotocatalizadores comerciales actuales y que, por lo tanto, pueda ser aplicado a nivel industrial, para los estudios finales de los siguientes capítulos de esta tesis doctoral se ha decidido utilizar la calcinación en capas de 2g, ya que con este volumen se garantiza que se logre un fotocatalizador con gran capacidad de degradación de fenol y que su producción pueda ser más rentable y rápida a nivel industrial que con la calcinación de capas menores. Este fotocatalizador será denominado finalmente como ET-700.

• Efecto de la modificación con surfactantes fluorados:

En la realización de esta tesis se ha decidido utilizar surfactantes fluorados en la síntesis de los fotocatalizadores porque diferentes artículos ((Yu *et al.*, 2002); (Takahashi, Y.; Matsuoka, 1988)) han demostrado que la presencia de flúor sustituyendo al oxígeno inhibe la transformación de las fases, y queríamos comprobar si este hecho se confirma en nuestro caso y de qué manera influye en la capacidad de degradar los contaminantes propuestos.

En base al catalizador optimizado (ET) y con las modificaciones anteriormente explicadas para la síntesis de los fotocatalizadores modificados con surfactantes fluorados (4.3.6), en este apartado se muestran los resultados de degradación de fenol obtenidos por los catalizadores modificados con los 3 surfactantes de estudio, calcinados a 3 temperaturas diferentes y dos volúmenes diferentes en el caso de las temperaturas de calcinación más elevadas, escogiendo como volumen de calcinación 0,3g (CF) o 2g (CG), para comprobar si en el caso de la adición de estos compuestos se genera alguna sinergia o algún impedimento que mejores o perjudiquen la degradación de fenol.

Temperatura de	Remanente de fenol (%) (t=30min)			
Calcinación (°C)	FS300	FSO	ZONYL 7950	
650	85,73	90,68	87,95	
700-CF	22,06	18,30	23,91	
700-CG	11,98	10,02	13,15	
750-CF	19,04	22,50	15,92	
750-CG	18,13	23,05	13,18	

Tabla 4.7: Actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores modificados con surfactantes fluorados en función de la capa y la temperatura de calcinación

Como puede observarse, la adición de surfactantes fluorados a la síntesis de estos fotocatalizadores mejora la actividad fotocatalítica en todos los casos. Los resultados indican que cuando las calcinaciones tienen lugar a bajas temperaturas (650°C) no se logra activar el catalizador, por lo que la degradación fotocatalítica del fenol apenas tiene lugar. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación, tanto a 700 como a 750°C, los resultados de degradación de fenol obtenidos son mejores que en el caso del ET sin modificar.

Finalmente, es importante destacar que con esta modificación de la síntesis se logra mejorar la capacidad de degradación en los fotocatalizadores calcinados en capas gruesas (2g), siendo incluso mejores los resultados obtenidos en estos casos que en la calcinación de capas finas, lo que indica que probablemente la adición de los surfactantes fluorados ayudan a estabilizar la fase anatasa, como se comprobará en el correspondiente apartado de caracterización mediante DRX.

4.4.1.2. <u>Caracterización Estructural</u>

4.4.1.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Efecto del precursor:

Tal y como vimos en el apartado análogo de la degradación fotocatalítica, para estos estudios de caracterización mediante DRX se han utilizado tetrabutóxido o isopropóxido de titanio como precursores de la síntesis y etanol como solvente en todos estos casos para poder comprar los resultados. De igual manera, los fotocatalizadores obtenidos se han calcinado a tres temperaturas.

Catalizador	Precursor	recursor Culture time time time time time time time tim		io del o (nm)	%
		Calcinación (°C)	Anatasa	Rutilo	Anatasa
		650	43,90	91,38	85,0
ET	TBT	700	47,35	66,09	88,0
		750	51,22	68,24	51,0
E-Iso	IPT	650	42,66	90,07	75,0
		700	44,46	79,64	70,9
		750	50,83	72,62	47,5

Tabla 4.8: Tamaño de c	ristal y porcentaje de	e anatasa en función e	l precursor
	~ 1 ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~		1

De los resultados obtenidos con el estudio de difracción se observa cómo el efecto de la rutilización del TiO_2 es menor en los casos donde se ha utilizado tetrabutóxido de titanio como precursor en la síntesis sol-gel. No obstante, el tamaño de cristalito de anatasa no parece verse afectado en gran manera, mientras que el tamaño de cristalito de rutilo sí se ve incrementado en los catalizadores que tienen isopropóxido como precursor y que han sido calcinados a mayor temperatura.

Efecto del solvente:

Para conocer el efecto que tiene la variación del solvente sobre la superficie del fotocatalizador se ha estudiado el efecto que tiene la utilización de 2 solventes diferentes (etanol y 2-propanol), combinados con los dos precursores previamente escogidos (TBT o IPT), con el fin de conocer si la combinación de ambos elementos (precursor-solvente) afecta a la transición de las fases de anatasa a rutilo.

Se han utilizado como posibles solventes etanol y 2-propanol, comparando los resultados obtenidos también utilizando los dos precursores anteriormente mencionados, para ver si la rutilización está influenciada por la combinación de ambos elementos (precursor-solvente).

			Temperatura	Tamañ	o del	0/
Catalizador	Precursor	Disolvente	de Calcinación	cristalito	(nm)	% A notoco
			(°C)	Anatasa	Rutilo	Allatasa
			650	43,90	91,38	85,0
ET		Etanol	700	47,35	66,09	88,0
	ТВТ		750	51,22	68,24	51,0
	IDI	2-Propanol	650	32,39	126,34	75,0
2-PT			700	48,51	135,93	62,0
			750	38,89	112,10	62,0
			650	42,66	90,07	75,0
E-Iso		Etanol	700	44,46	79,64	70,9
IDT	ІРТ		750	50,83	72,62	47,5
2-P-Iso	11 1		650	32,39	126,34	75,0
		2-Propanol	700	42,62	68,16	62,4
			750	50,77	76,33	22,5

Tabla 4.9: Tamaño de cristal y porcentaje de anatasa en función del disolvente y del precursor utilizado

Los resultados de difracción muestran que la utilización de 2-propanol como solvente provoca una mayor rutilización tanto en el caso del TBT como el del IPT, mostrando además unos tamaños de cristalito de rutilo notablemente mayores en ambos casos, destacando especialmente en su combinación con el TBT, donde se superan los 100 nm en todas las temperaturas de calcinación estudiadas, mientras que el tamaño de cristalito de anatasa no se ve aparentemente tan afectado, siendo ligeramente menor en la mayor parte de los casos.

• <u>Efecto del volumen de muestra:</u>

Una vez seleccionados el tetrabutóxido de titanio como precursor y el etanol como solvente, se ha estudiado la influencia de la cantidad de muestra que se somete a

~ 97 ~

calcinación, realizando los experimentos a dos temperaturas diferentes con el fin de poder comparar el efecto volumen-temperatura. En base a los resultados de fotodegradación de fenol mostrados anteriormente, se ha decidido estudiar el efecto del volumen de muestra en la calcinación con sólo dos cantidades, calcinado las muestras sobre cápsulas de cerámica, situando el material en capas finas (CF) que cubran ligeramente la base de la cápsula (0,3g) o en capas gruesas (CG) bien expandidas (2g).

Catalizador	Tratamiento	Tamaño del (nn	% Anatasa	
		Anatasa	Rutilo	
ET-700-CF	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	47,35	66,09	88,0
ET-700-CG	Calcinado a 700°C en capa de 2g	46,07	76,95	80,1
ET-750-CF	Calcinado a 750°C en capa de 0,3g	51,22	68,24	51,0
ET-750-CG	Calcinado a 750°C en capa de 2g	52,26	67,39	23,1

Tabla 4.10: Tamaño de cristal y porcentaje de anatasa en función del volumen de muestra y temperaturade calcinación

Estos resultados muestran que, con independencia del volumen de muestra a calcinar, los fotocatalizadores calcinados a 700°C presentan mayor porcentaje de fase anatasa, siendo el catalizador calcinado en capa fina (ET-700-CF) el que evita en mayor medida la rutilización de la superficie, probablemente porque con la capa más delgada, la calcinación es más homogénea.

Efecto de la modificación con surfactantes fluorados:

Los estudios de degradación fotocatalítica de fenol realizados con los fotocatalizadores modificados con surfactes fluorados mostraban una notable mejoría con respecto al fotocatalizador sin modificar. Este hecho se corresponde con lo previsto por la adición de flúor y, en este apartado, queremos comprobar si este hecho se debe a la estabilización de la fase anatasa. Se ha realizado el estudio de DRX para los

fotocatalizadores modificados y calcinados a 700°C y en capa gruesa, pues eran los que daban mejores resultados de fotodegradación.

Catalizador	Tratamiento	Tamaño del cristalito (nm)		%
		Anatasa		Anatasa
FSO-700	Calcinado a 700°C en capa de 2g	45,68	71,27	97,0
FS300-700	Calcinado a 700°C en capa de 2g	43,14	48,65	94,0
ZONYL7950-700	Calcinado a 700°C en capa de 2g	33,72	-	100,0

Tabla 4.11: Tamaño de cristal y porcentaje de anatasa en función del surfactante fluorado utilizado en la síntesis

Con este estudio de DRX se comprueba que la adición de surfactantes fluorados favorece la estabilidad de la fase anatasa, aumentando significativamente este porcentaje con respecto a otros fotocatalizadores, alcanzando incluso un 100% de anatasa en el caso del catalizador ZONYL7950-700.

4.4.1.2.2. Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

En la *Tabla 4.12* se muestran los valores del band gap obtenidos para los principales fotocatalizadores sintetizados para esta tesis doctoral. Para poder comparar los resultados, se han escogido los fotocatalizadores calcinados a 700°C y en capa fina, pues es como se calcinaron los fotocatalizadores con variación de precursor y de solvente. No obstante, también se estudió el band gap del catalizador ET calcinado a 750°C y con capa gruesa a ambas temperaturas para comprobar si esta variación ejercía alguna influencia significativa.

Catalizador	Tratamiento	Band Gap (eV)
2-PT-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,0553
E-Iso-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,1483
2-P-Iso-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,0643
ET-700-CF	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,1745
ET-700-CG	Calcinado a 700°C en capa de 2g	3,1667
ET-750-CF	Calcinado a 750°C en capa de 0,3g	3,0970
ET-750-CG	Calcinado a 750°C en capa de 2g	3,0535
FSO-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,2220
FS300-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,2158
ZONYL7950-700	Calcinado a 700°C en capa de 0,3g	3,2103

Tabla 4.12: Valores de band-gap para fotocatalizadores sintetizados y calcinados.

Algunos estudios (Yang y Li, 2008) indican que las pequeñas diferencias que se observan entre los valores se deben al tamaño del cristalino de las diferentes fases, así como a la evolución de la relación de fases capaces de modificar las propiedades ópticas y electrónicas del material.

Con este estudio se comprueba cómo el aumento de la temperatura de calcinación favorece la rutilización de la muestra, como se observa en la disminución de band gap existente entre las muestras de ET-700 y ET-750, puesto que el band gap del rutilo es inferior al de la anatasa (3.0 eV y 3.2 eV respectivamente), produciendo mayor absorción a mayores longitudes de onda.

También se muestra cómo la adición de los surfactantes fluorados a la síntesis de nuestro catalizador optimizado ha favorecido la estabilización de la fase anatasa,

reflejándose con el aumento del band gap con respecto a los fotocatalizadores calcinados sin dichos surfactantes.

Finalmente, de este apartado cabe destacar que los fotocatalizadores sintetizados utilizando 2-propanol como solvente poseen un menor band gap, lo cual puede ser atribuido a que dicho solvente favorece una mayor rutilización, como se ha comprobado también a través de los resultados de DRX.

4.4.1.2.3. Superficie BET y distribución del tamaño de poro

Con el estudio del área superficial BET (S_{BET}) podemos conocer tanto el área superficial en m²·g⁻¹ como el volumen de poro (cm³·g⁻¹) (V_{poro}) que posee nuestro catalizador una vez ya terminado el proceso de síntesis y listo para su uso final. En este caso, los fotocatalizadores escogidos para este estudio han sido únicamente los considerados como "óptimos" y únicamente a una temperatura de calcinación (700°C), ya que no se ha considerado necesario realizar este estudio comparativo a temperaturas de calcinación mayores porque estudios previos ((Pulido-Melián, 2010); (Seck, 2012)) han demostrado que el área específica superficial de los fotocatalizadores disminuye siempre al aumentar la temperatura de calcinación. Lo que buscamos conocer con este estudio es la diferencia de superficie BET o de tamaño de poro que puede producir la adición de los surfactantes fluorados en la síntesis con respecto al fotocatalizador inicial (ET-700) y su posible relación con las mejoras de degradación mostradas por estos fotocatalizadores.

Catalizador	Área Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ET-700	19,7598	0,074994
FSO-700	18,9155	0,058528
FS300-700	17,8981	0,070172
ZONYL7950-700	24,8784	0,074182

Tabla 4.13: Área Superficial (BET) y Volumen de Poro del catalizador ET y los modificados mediante adición de surfactantes fluorados

Los resultados mostrados indican que la adición de los surfactantes fluorados disminuye el área superficial de las muestras con respecto al área del fotocatalizador sin modificar, excepto en el caso del ZONYL 7950-700, el cual presenta la mayor área BET entre las muestras estudiadas.

Por otro lado, el volumen de poro estimado es similar en todas las muestras, a excepción del catalizador modificado con el surfactante FSO, en cuyo caso se observa el menor volumen de poro establecido entre los fotocatalizadores calcinados. Esta disminución puede verse justificada por la formación de la estructura cristalina, puesto que a través del estudio de DRX se puede apreciar que el este fotocatalizador es el que presenta mayor tamaño de partículas, tanto de anatasa como de rutilo, lo que favorece la existencia de un menor volumen de poro.

4.4.1.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con el fin de conocer cómo se estructura la superficie y si la morfología de los cristales del fotocatalizador se ha visto afectada con la adición de los surfactantes fluorados, se han realizado ensayos de TEM con los fotocatalizadores calcinados considerados como "óptimos". Por esta razón, en las siguientes figuras se muestran las imágenes de microscopía de transmisión para el fotocatalizador optimizado (ET) y sus modificados mediante surfactantes fluorados, con calcinación a 700°C.



Figura 4.4: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador ET-700 a) 50k y b) 100k



Figura 4.5: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador FSO a) 50k y b) 100k



Figura 4.6: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador FS300 a) 50k y b) 100k



Figura 4.7: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador ZONYL-7950 a) 50k y b) 100k

Las imágenes muestran los fotocatalizadores calcinados a 700°C, en los cuales se puede distinguir con claridad la forma de las partículas, consistentes en octaedros truncados de múltiples maneras. Esto se corresponde con lo indicado por diferentes estudios termodinámicos ((Arrouvel *et al.*, 2004); (Primet, Pichat y Mathieu, 1971)) que indican que la bipirámide truncada es la forma cristalina más estable para la fase anatasa, en la cual las caras mayoritariamente expuestas son las que tienen de dotación (101) y (001).

En estas imágenes también se observa que el fotocatalizador ET-700 (Figura 4.4) posee un mayor tamaño de partícula, mientras que el fotocatalizador ZONYL-7950 (Figura 4.7) es el que presenta menor tamaño de partículas, lo que coincide con lo indicado anteriormente mediante DRX. Por otro lado, el fotocatalizador FSO (Figura 4.5) parece tener un tamaño de partícula más homogéneo, frente al modificado FS300 (Figura 4.6), donde se aprecia una mayor variedad de tamaños agregados.

En todos los casos se observa una gran cristalización, con numerosas aristas presentes, lo cual se relaciona con la mayor visibilidad de las partículas de anatasa, más facetadas que las de rutilo, ya que éstas últimas, tal y como indican los resultados de DRX, son aquellas partículas de mayor tamaño, y como se aprecia en estas imágenes, algunas de las partículas más grandes son también las más redondeadas (menos facetadas) pero que a su vez se encuentran presentes en menor cantidad, lo que coincide

con las cantidades de rutilo presentes en estos fotocatalizadores, inferior al 20% en todos los casos.

4.4.1.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para poder discernir si los surfactantes fluorados realmente han cumplido con su función de estabilizar la fase anatasa y mejorar la cristalización y posteriormente han sido eliminados durante el proceso de calcinación o si la mejora presente en los estudios de degradación pueden ser debidos a la presencia de flúor en la superficie del fotocatalizador, se decidió enviar las muestras a caracterizar mediante XPS. Se enviaron muestras del fotocatalizador básico optimizado (ET-700), de su homólogo con tratamiento hidrotermal (HT-ET) y de los modificados con surfactantes y con calcinación.

Los resultados obtenidos fueron todos muy semejantes, no observándose no traza de flúor en ninguna de ellas. Lo que sí podemos observar es que todas poseen cantidades importantes de carbonatos y las señales de O1s son asimétricas por la izquierda, lo cual se corresponde con la presencia de carbonatos e hidroxilos, aunque no es posible distinguir entre ellos. La intención inicial era tratar de conocer también la concentración de vacantes de la relación O/Ti pero esto no puede calcularse ya que la estimación cuantitativa absoluta no es posible al no existir factores de sensibilidad adecuados, pues éstos cambian con las condiciones de medida y no existen patrones seguros para su cálculo. Finalmente, de los espectros obtenidos también puede indicarse que en todos los casos la forma de los Ti2p es en forma de Ti⁺⁴.

A modo de ejemplo se exponen algunas de las imágenes obtenidas donde se aprecia la similitud entre los resultados de todas ellas.



Figura 4.8: Ejemplo de resultados XPS para los catalizadores ET-700 y FS300 en O1s



Figura 4.9: Ejemplo de resultados XPS para los catalizadores ET-700 y FS300 en K2p y C1s



Figura 4.10: Ejemplo de resultados XPS para los catalizadores ET-700 y FS300 en Ti2p

4.4.2. Síntesis de materiales con elevado área superficial y mayor cristalinidad para la eliminación de contaminantes que se adsorban fuertemente sobre la superficie del TiO₂

Con la realización del tratamiento hidrotermal aplicado a nuestra síntesis base se busca lograr un fotocatalizador con mayor área superficial que pueda aplicarse para la eliminación de contaminantes que se adsorban fuertemente sobre la superficie del TiO₂. Por esta razón, en estos fotocatalizadores no se ha considerado necesario llevar a cabo una selección en función de la degradación de fenol mostrada, ya que este tipo de contaminante no es el indicado para la finalidad que se busca en este otro tipo de fotocatalizador.

Por otro lado, lo que sí se intenta lograr es una mayor cristalinidad, de modo que los cristalitos de anatasa tengan más posibilidad de facetarse mostrando sus caras más reactivas (101) (001). En la bibliografía existen varios artículos donde se utilizan compuestos fluorados para obtener materiales facetados ((Wen *et al.*, 2011); (Lv y Xu, 2006); (Yang *et al.*, 2008)). Por esta razón, en la realización de esta tesis se ha decidido estudiar el efecto de los surfactantes fluorados con el tratamiento hidrotermal, adicionándolos durante la síntesis con la finalidad de estabilizar la fase anatasa para aumentar la cristalinidad de los materiales sometidos a tratamiento hidrotermal. En los siguientes apartados se muestran y comparan las principales características estructurales de los materiales sintetizados.

4.4.2.1. <u>Caracterización Estructural</u>

4.4.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Previamente a la realización de otros estudios y con la finalidad de conocer si los sistemas de limpieza habían sido efectivos, se procedió a realizar un estudio de FTIR de los fotocatalizadores hidrotermales.



Figura 4.11: Espectro FTIR en la región 4000 a 1000 cm⁻¹ de los fotocatalizadores sintetizados y modificados con surfactantes fluorados, con tratamiento hidrotermal y su correspondiente sistema de limpieza (1: centrifugación y 2: filtración).

Este estudio mostró cómo en el caso de los catalizadores tratados con una limpieza mediante centrifugación la superficie permanece limpia excepto en el caso del fotocatalizador modificado con el surfactante Zonyl-7950. Sin embargo, con la limpieza mediante filtración estos restos de surfactante se aprecian tanto en este fotocatalizador como en el modificado con FSO. Además, los fotocatalizadores tratados con una limpieza mediante filtración muestran una mayor distorsión de la banda presente entre 4000 y 2500 cm⁻¹, característica de los hidroxilos de las moléculas de agua adsorbidas a través de puentes de hidrógeno. Por estas razones, los siguientes estudios de caracterización fueron realizados con los fotocatalizadores modificados y tratados hidrotermalmente con limpieza centrífuga, que a partir de este momento serán denominados como HT-FSO, HT-FS300 y HT-ZONYL 7950 en función del surfactante aplicado pero sin más detalle. Además, debido a que a pesar de aumentar el proceso de limpieza mediante centrifugación no fue posible eliminar el surfactante Zonyl-7950 en su totalidad de la superficie del catalizador, aunque sí se presentan los resultados de caracterización, se ha decidido eliminar este fotocatalizador de los estudios de degradación de los próximos capítulos de esta tesis.

4.4.2.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Con el proceso hidrotermal, al tratarse de un tratamiento controlado a baja temperatura y elevada presión, se busca alcanzar fotocatalizadores donde la fase anatasa sea estabilizada y no se alcance el estado de rutilización.

Tabla 4.14: Tamaño de cristal y porcentaje de anatasa en de los catalizadores tratados hidrotermalmente

Catalizador	Tratamiento	Tamaño del cristalito (nm)		% Anatasa
		Anatasa	Rutilo	
HT-ET	Hidrotermal 150°C - 24h	7,00	-	100,0
HT-FSO	Hidrotermal 150°C - 24h	6,84	-	100,0
HT-FS300	Hidrotermal 150°C - 24h	6,74	-	100,0
HT-ZONYL 7950	Hidrotermal 150°C - 24h	6,64	-	100,0

A través del estudio de DRX se puede comprobar como todos los fotocatalizadores tratados hidrotermalmente presentan un 100% de anatasa y un tamaño de cristalino muy similar entre ellos (aproximadamente 7nm), bastante menor que el obtenido con los fotocatalizadores calcinados (aproximadamente 40nm).

4.4.2.1.3. Espectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

Catalizador	Tratamiento	Band-Gap (eV)
HT-ET	Hidrotermal 150°C - 24h	3,1396
HT-FSO	Hidrotermal 150°C - 24h	3,1590
HT-FS300	Hidrotermal 150°C - 24h	3,1583
HT-ZONYL 7950	Hidrotermal 150°C - 24h	3,1443

Tabla 4.15: Valores de band-gap para fotocatalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal.

En el caso de los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal, el estudio de DRS muestra que tras este tratamiento los catalizadores muestran un menor band-gap a pesar de tener tan sólo fase anatasa (como se ha demostrado mediante DRX). En este caso, todos los fotocatalizadores HT muestran un salto de banda inferior al generado en los catalizadores sintetizados y calcinados denominados como "óptimos". Asimismo, este tratamiento estabiliza el band-gap obtenido, siendo similar en todos los casos, por lo que el efecto de los surfactantes fluorados en esta ocasión, aunque aumentan ligeramente el band-gap, también lo hacen en menor medida que sus homólogos calcinados. Este menor salto de banda puede ser motivo de la baja capacidad de degradación con compuestos tipo fenólicos con este tipo de fotocatalizadores.

4.4.2.1.4. Superficie BET y distribución del tamaño de poro

Con el tratamiento hidrotermal se quiere lograr fotocatalizadores que posean una elevada área superficial, donde sea más fácil que se produzca la adsorción de contaminantes.

Catalizador	Tratamiento	Área Superficial BET (m²/g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
HT-ET	Hidrotermal 150°C - 24h	167,5678	0,303388
HT-FSO	Hidrotermal 150°C - 24h	152,3916	0,322947
HT-FS300	Hidrotermal 150°C - 24h	149,0040	0,269685
HT-ZONYL7950	Hidrotermal 150°C - 24h	138,7738	0,259311

Tabla 4.16: Valores de área superficial BET y de volumen de poro de los fotocatalizadores hidrotermales sintetizados en este trabajo.

El estudio de área superficial BET corrobora que el tratamiento hidrotermal ha favorecido que se genere un área superficial notablemente mayor que en el caso de los

fotocatalizadores calcinados, lo cual se corresponde también con el menor tamaño de partícula observado en el estudio de DRX. Por otro lado, a pesar de tener tamaños de cristalito de anatasa similares, con este estudio se aprecia que los catalizadores sintetizados en presencia de surfactantes y tratados hidrotermalmente presentan una ligera disminución en el área superficial y, consecuentemente, en el volumen de poro.

4.4.2.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las siguientes imágenes de microscopía de transmisión muestran los fotocatalizadores sintetizados con tratamiento hidrotermal y sus modificados mediante surfactantes fluorados.



Figura 4.12: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador HT-ET a) 2000k y b) 1000k



Figura 4.13: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador HT-FSO a) 2000k y b) 1000k



Figura 4.14: Imagen TEM general y detalle del fotocatalizador HT-FS300 a) 2000k y b) 1000k

En este caso, las imágenes de TEM de los catalizadores hidrotermales corroboran un tamaño de partículas mucho menor que los mostrados en las imágenes TEM de los fotocatalizadores calcinados (Figura 4.4, Figura 4.5, Figura 4.6 y Figura 4.7), en consonancia con los resultados de DRX y BET, siendo los aumentos esta vez hasta 10 veces superiores a las imágenes anteriores. Cabe destacar que las partículas se muestran bastante facetadas a pesar de su pequeño tamaño y el tamaño medio de partícula es homogéneo y muy similar entre los diferentes fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal. Por otro lado, es importante destacar que no se han realizado

imágenes TEM del fotocatalizador HT-7950 pues en el momento de caracterizar estas muestras ya se había realizado el estudio de FTIR donde se apreciaba la existencia de restos de surfactante superficiales (*apartado 4.4.2.1.1*) y, por lo tanto, se decidió eliminar este fotocatalizador de los siguientes estudios.

4.5. Referencias

Araña, J. *et al.* (2010) «Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), pp. 346-354. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.011.

Arrouvel, C. *et al.* (2004) «Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase– TiO_2 and γ -alumina catalytic supports», *Journal of Catalysis*, pp. 152-166.

Aruna, S. T., Tirosh, S. y Zaban, A. (2000) «Nanosize rutile titania particle synthesis viaa hydrothermal method without mineralizers», *J. Mater. Chem*, 10, pp. 2388-2391.

Asiltürk, M. *et al.* (2006) «Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B», *Journal of Hazardous Materials*, 129, pp. 164-170.

Babonneau, F., Sanchez, C. y Livage, J. (1988) «Spectroscopic characterization of sol-gel processing», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106, pp. 170-173.

Barringer, E. A. y Bowen, H. K. (1985) «High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetratethoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability», *Langmuir*, 1, pp. 420–428.

Bischoff, B. L. y Anderson, M. A. (1995) «Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO2)», *Chemistry of Materials*, 7, pp. 1772–1778.

Brinker, C. J. y Sherer, G. W. (1990) Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press.

Burnside, S. D. *et al.* (1998) «Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films», *Chemistry of Materials*, 10, pp. 2419–2425.

Chen, X.; Mao, S. S. (2007) «Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications», *Chemical Reviews*, 107, pp. 2891–2959.

Colón, G. *et al.* (2008) «Influence of amine template on the photoactivity of TiO₂ nanoparticles obtained by hydrothermal treatment», *Applied Catalysis B:*

Environmental, 78, pp. 176-182.

Cromlab-S.L. (2016) Análisis de surfactantes y emulsionantes por HPLC. Disponible en: http://blog.cromlab.es/analisis-de-surfactantes-y-emulsionantes-porhplc/.

Demazeau, G. (1999) «Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials», *Journal of Material Chemistry*, 9, pp. 15-18.

Doeuff, S., Henry, M. y Sanchez, C. (1990) «Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxo-acetate polymers», *Materials Research Bulletin*, 25, pp. 1519-1529.

Elder, S. H. *et al.* (1998) «Zirconia-Stabilized 25-Å TiO₂ Anatase Crystallites in a Mesoporous Structure», *Chemistry of Materials*, 10, pp. 3140–3145.

Fernández-Rodríguez, C. (2015) Actividad de fotocatalizadores basados en TiO_2 y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Fujishima, A., Rao, T. N. y Tryk, D. A. (2000) «Titanium dioxide photocatalysis», *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, pp. 1-21.

Gaya, U.I.; Abdullah, A. H. (2008) «Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems», *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Articles*, 1, pp. 1-12.

Ghosh, T. B., Dhabal, S. y Datta, A. K. (2003) «On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂», *Journal of Applied Physics*, 94, p. 4577.

Harizanov, O. y Harizanova, A. (2000) «Development and investigation of solgel solutions for the formation of TiO₂ coatings», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(2), pp. 185-195. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00008-8.

Harris, M. T. y Byers, C. H. (1988) «Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 103, pp. 49-64.

Herrmann, J. M., Disdier, J. y Pichat, P. (1986) «Photoassisted platinum deposition on TiO₂ powder using various platinum complexes», *The Journal of Physical Chemistry*, 90, pp. 6028–6034.

Hidalgo, M. C. *et al.* (2007) «Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles», *Catalysis Today*, 129, pp. 50-58.

Hirano, M. *et al.* (2003) «Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions», *Journal of Solid State Chemistry*, 170, pp. 39-47.

Ito, S., Yoshida, S. y Watanabe, T. (2000) «Preparation of Colloidal Anatase TiO₂ Secondary Submicroparticles by Hydrothermal Sol-Gel Method», *Chemistry Letters*, 29, pp. 70-71.

Jamieson, J.; Olinger, B. (1969) «Pressure Temperature Studies of Anatase, Brookite, Rutile and TiO2 II: A discussion», *Mineralogical Notes*, 54, pp. 1477–1482.

Kallala, M., Sanchez, C. y Cabane, B. (1992) «SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148, pp. 189-193.

Kim, K.D.; Kim, H. T. (2002) «Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, pp. 263-269.

Kim, J. *et al.* (2001) «Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania», *Journal of the European Ceramic Society*, 21, pp. 2863-2872.

Kolenko, Y. V. *et al.* (2003) «Synthesis of ZrO2 and TiO₂ nanocrystalline powders by hydrothermal process», *Materials Science and Engineering: C*, 23, pp. 1033-1038.

Kolenko, Y. V. *et al.* (2004) «Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method», *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, pp. 51-58.

Kumar, K. N. ., Keizer, K. y Burgraaf, A. J. (1994) «Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation», *Journal of Materials Science Letters*, 13, pp. 59-61.

~ 116 ~

Kumar, K. N. P. *et al.* (1992) «Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation», *Nature*, 358, pp. 48-51.

Legrand-Buscema, C., Malibert, C. y Bach, S. (2002) «Elaboration and characterization of thin films of TiO2 prepared by sol–gel process», *Thin Solid Films*, 418, pp. 79-84.

Li, G. *et al.* (2005) «High Purity Anatase TiO2 Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry», *Journal of de American Society*, 127, pp. 8659–8666.

Livage, J., Henry, M. y Sanchez, C. (1988) «Sol-gel chemistry of transition metal oxides», *Progress in Solid State Chemistry*, 18, pp. 259-341.

Lv, K. y Xu, Y. (2006) «Effects of Polyoxometalate and Fluoride on Adsorption and Photocatalytic Degradation of Organic Dye X3B on TiO₂: The Difference in the Production of Reactive Species», *Journal of Physical Chemistry B*, 110(12), pp. 6204-6212. doi: 10.1021/jp055228t.

Manzini, I. *et al.* (1995) «X-ray absorption spectroscopy study of crystallization processes in sol-gel-derived TiO₂», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192-193, pp. 519-523.

Mao, L. Q. *et al.* (2005) «Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol–gel method», *Materials Research Bulletin*, 40, pp. 201-208.

Melendres, C. A. *et al.* (1989) «Raman spectroscopy of nanophase TiO₂», *Journal of Materials Research*, 4, pp. 1246-1250.

Nishizawa, H. y Aoki, Y. (1985) «The crystallization of anatase and the conversion to bronze-type TiO₂ under hydrothermal conditions», *Journal of Solid State Chemistry*, 56, pp. 158-165.

Ohtani, B. *et al.* (1987) «Photocatalytic activity of titania powders suspended in aqueous silver nitrate solution: correlation with pH-dependent surface structures», *Journal of Physical Chemistry*, 91, pp. 3550–3555.

Ohtani, B., Ogawa, Y. y Nishimoto, S. (1997) «Photocatalytic Activity of

Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions», *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, pp. 3746–3752.

Oskam, G. *et al.* (2003) «The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio», *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, pp. 1734–1738.

Ovenstone, J. y Yanagisawa, K. (1999) «Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination», *American Chemical Society*, 11 (10), pp. 2770–2774.

Pabon, E. *et al.* (2004) «TiO₂–SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol– gel and polymer inclusion method», *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, pp. 195-203.

Pelaez, M. *et al.* (2010) «Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR», *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 99(3-4), pp. 378-387. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.017.

Primet, M., Pichat, P. y Mathieu, M. V. (1971) «Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. I. Hydroxyl Groups», *The Journal of Physical Chemistry*, (75), p. 1216.

Pulido-Melián, E. (2010) Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatálisis heterogénea. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Rao, C. N. R. (1961) «Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile», *Canadian Journal of Chemistry*, 39, pp. 498-500.

Romana, K. *et al.* (2007) «A Novel Acid-Base Catalyzed Sol-Gel Synthesis of Highly Active Mesoporous TiO₂ Photocatalysts», *Bulletin of the Korean Society*, 28, pp. 1951–1957.

Rooymans, J. M. (1972) *Preparative methods in solid state chemistry*. Editado por P. Hagenmuller. New York: Academic Press.

~ 118 ~

Sakata, T., Kawai, T. y Hashimoto, K. (1982) «Photochemical diode model of Pt/TiO₂ particle and its photocatalytic activity», *Chemical Physics Letters*, 88, pp. 50-54.

Salager, J.-L. (2002) «Surfactantes : tipos y usos», *Cuaderno FIRP S300-A.*, p. 54. Disponible en: http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:SURFACTANTES+ Tipos+y+Usos#0%5Cnhttp://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf.

Santiago, D. E. (2015) *Descontaminación fotocatalítica de aguas post-cosecha de productos hortofrutícolas contaminadas por fungicidas*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Scolan, E.; Sanchez, C. (1998) «Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles», *Chemistry of Materials*, 10, pp. 3217– 3223.

Seck, E. I. (2012) Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂. Estudios de la degradación de los herbicidas Ácido 2,4-diclorofenoxiacético y Bentazona mediante fotocatálisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Sigma-Aldrich (2005a) ZONYL® 7950 fluorosurfactante. Información Legal. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/421545?lang=es®ion=ES.

Sigma-Aldrich (2005b) ZONYL® FS300 fluorosurfactante. Información Legal. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/09996?lang=es®ion=ES.

Sigma-Aldrich (2005c) ZONYL® FSO fluorosurfactante. Información Legal. Disponible en:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/421448? lang=es& region=ES.

Sigma-Aldrich (2021) ZONYL® 7950 fluorosurfactante. Ficha de seguridad.

Su, C. *et al.* (2006) «Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide», *Thin Solid Films*, 498, pp. 259-265.

~ 119 ~

Takahashi, Y.; Matsuoka, Y. (1988) «Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH system», *Journal of Materials Science*, 23, pp. 2259-2266.

Wang, C.C.; Ying, J. Y. (1999) «Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals», *Chemistry of Materials*, 11, pp. 3113–3120.

Wang, G. (2007) «Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol–water mixed solutions», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, pp. 185-191.

Wang, L., Zhang, L. y Lu, C. (2014) «Applications in analytical chemistry using the attractive properties of non-ionic fluorosurfactants», *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier B.V., pp. 45-55. doi: 10.1016/j.trac.2013.11.003.

Wen, C. Z. *et al.* (2011) «Synthesis of high-reactive facets dominated anatase TiO₂», *Journal of Materials Chemical*, 21, pp. 7052-7061.

Yanagisava, K. *et al.* (1998) «Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions», *Journal of Materials Research*, 13, pp. 825-829.

Yanagisawa, K. y Ovenstone, J. (1999) «Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature», *J. Phys. Chem. B*, 103, pp. 7781–7787.

Yang, C. C. y Li, S. (2008) «Size, Dimensionality, and Constituent Stoichiometry Dependence of Bandgap Energies in Semiconductor Quantum Dots and Wires», *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, pp. 2851–2856.

Yang, H. G. *et al.* (2008) «Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets», *Nature*, 453, pp. 638-641.

Yang, J., Mei, S. y Ferreira, J. M. F. (2000) «Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Peptization and Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions», *Journal of the American Ceramic Society*, 83, pp. 1361–1368.

Yang, S. *et al.* (2007) «Role of the reduction site in the fluorinated or sulfated TiO₂ photocatalytic process», *Journal of Environmental Sciences*, 19, pp. 1239–1244.

Yin, S. *et al.* (1998) «Crystallization of titania in liquid media and photochemical properties of crystallized titania», *Journal of Materials Research*, 13, pp. 844-847.

Yu, J. *et al.* (2003) «The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition», *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, pp. 13871–13879.

Yu, J. C. *et al.* (2002) «Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders», *Chemistry of Materials*, 14, pp. 3808–3816.

Zhang, H. y Banfield, J. F. (1999) «Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation.», *American Mineralogist*, 84, p. 528.



Capítulo 5: Caracterización estructural y superficial


5. CA	ARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y SUPERFICIAL 12	27
5.1.	Difracción de rayos X (DRX)12	28
5.2.	Espectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS) 12	29
5.3.	Superficie BET y distribución de tamaño de poro13	30
5.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)13	31
5.5.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) 14	13
5.6.	Referencias bibliográficas	57

5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y SUPERFICIAL

En el presente capítulo se va a detallar la caracterización de todos los fotocatalizadores que van a ser utilizados en los siguientes estudios de esta tesis doctoral. Se va a mostrar la caracterización a modo resumen tanto de los fotocatalizadores comerciales utilizados como de los sintetizados y optimizados para esta tesis y que hemos detallado y argumentado en el capítulo anterior.

En los estudios de caracterización, así como en los posteriores capítulos, se van a dividir las tablas y/o los resultados o gráficos en fotocatalizadores sintetizados y fotocatalizadores comerciales. En el caso de las tablas, la primera columna será la de los resultados de los fotocatalizadores sintetizados en esta tesis, donde primero se situarán los calcinados y luego los tratados hidrotermalmente. A continuación, en la columna de los fotocatalizadores comerciales siempre se comenzará la columna con el Aeroxide TiO₂ P25 (P25) por tratarse de uno de los fotocatalizadores más utilizados en la actualidad, para poder tomarlo como principal referencia frente a nuestros nuevos fotocatalizadores, para finalmente presentar los resultados de los siguientes 7 fotocatalizadores comerciales escogidos por sus diferencias estructurales y morfológicas.

Cuando se trate de un gráfico donde se expongan todos los fotocatalizadores de estudio, se seguirá la misma línea, pero en primer lugar se expondrán siempre los resultados del P25 para tenerlo de referencia, a continuación irán los fotocatalizadores sintetizados en el mismo orden que se ha indicado para las tablas y luego el resto de fotocatalizadores comerciales escogidos.

Entre los catalizadores comerciales hay que indicar que en el caso del fotocatalizador CristalACTiV PC105 (PC100), este presenta unas bandas los números de ondas entre 2000-1000cm⁻¹ al observarlo en FTIR, lo que nos impide ver la interacción que tiene con algunas de nuestras moléculas de estudio. Por esta razón, se ha decidido realizar una limpieza superficial previa de este fotocatalizador, que no afecta a su estructura pero sí elimina las impurezas mostradas en superficie, antes de realizar los estudios de degradación. Esta limpieza se ha llevado a cabo poniendo $1g \cdot L^{-1}$ del catalizador en agua MilliQ y modificando su pH hasta alcanzar un valor de 12. Se mantiene 1h en agitación vigorosa y posteriormente se filtra mediante vacío, limpiando

el fotocatalizador mediante arrastre con 1L de agua MilliQ durante la filtración para finalmente dejarlo secar durante 24h antes de su uso. Este catalizador, para tener en cuenta la modificación que se ha realizado, va a denominarse a partir de este punto como PC100-L.

5.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se ha decidido comenzar la caracterización superficial con el estudio de DRX, que nos va a mostrar qué fase cristalina es la principal en cada catalizador, mostrándola como porcentaje de anatasa, así como el tamaño de cristalito de cada una de las fases anatasa-rutilo.

Catalizador	Tamaño del cristalito (nm)		%	Catalizador	Tamaño del cristalito (nm)		%	
	Anatasa	Rutilo	Allatasa		Anatasa	Rutilo	Anatasa	
ET-700	46,07	76,95	80,0	P25	26,00	49,00	82,0	
EST	62,30	96,10	70,0	PC500	7,00	-	100,0	
FSO	45,68	71,27	97,0	P90	13,00	19,00	90,0	
FS300	43,14	48,65	94,0	PC100-L	15,00	-	100,0	
Z-7950	33,72	-	100,0	SA	21,00	-	100,0	
HT-ET	7,00	-	100,0	Kronos	15,00	-	100,0	
HT-FSO	6,84	-	100,0	Hombikat	9,00	-	100,0	
HT-FS300	6,74	-	100,0	Kemira	-	25,00	-	

Tabla 5.1: Resultados de DRX. Tamaño de cristal y porcentaje de anatasa

Se han escogido 8 fotocatalizadores comerciales y 8 fotocatalizadores sintetizados en laboratorio con características similares, destacando los catalizadores P25 y P90, con un ligero porcentaje de rutilo que nos permite su comparación con los catalizadores sintetizados y calcinados, donde destaca el menor tamaño de cristal estos fotocatalizadores comerciales frente a los obtenidos en laboratorio.

Por otro lado, los demás catalizadores comerciales presentan un 100% de fase anatasa, variando el tamaño de cristalito de cada uno de ellos, siendo el PC500 el que posee una estructura más similar a los sintetizados mediante tratamiento hidrotermal, con un tamaño de cristal de anatasa próximo a los 7nm.

Finalmente, a modo de comparación, se decidió estudiar la diferencia con un catalizador que únicamente posee fase rutilo, denominado Kemira, para conocer cómo interfiere esta fase ante la degradación de los diferentes contaminantes escogidos.

5.2. Espectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

Con las medidas de DRS se va a obtener el band gap de los catalizadores utilizados con la finalidad de conocer si éste tiene alguna influencia destacable en los diferentes resultados de degradación fotocatalítica que se mostrarán en los siguientes capítulos.

Catalizador	Band gap (eV)	Catalizador	Band gap (eV)	
ET-700	3,17	P25	3,18	
EST	2,96	PC500	3,29	
FSO	3,22	P90	3,27	
FS300	3,22	PC100-L	3,29	
Z-7950	3,21	SA	3,17	
HT-ET	3,14	Kronos	3,24	
HT-FSO	3,16	Hombikat	3,26	
HT-FS300	3,16	Kemira	3,00	

Tabla 5.2: Resultados de DRS. Valores de band gap.

En este caso, vemos que todos poseen valores de band gap similares, destacando el Kemira con 3,00 eV, como era de esperar al tratarse de un catalizador con únicamente fase rutilo, y el EST, con un band gap incluso inferior a éste a pesar de tener un 70% de fase anatasa en su composición cristalina. En el lado contrario, destacan el PC500 y el PC100-L, ambos con un band gap de 3,29 eV, frente a los 3,14-3,16 eV que presentan los catalizadores sintetizados y tratados hidrotermalmente, siendo todos ellos 100% anatasa.

5.3. Superficie BET y distribución de tamaño de poro

A través del conocimiento del área superficial BET, así como de su distribución de tamaño de poro, se quiere conocer si existe alguna relación directa en todos los casos entre ambos parámetros, si en algún caso concreto esta combinación está influyendo de manera significativa para mejorar (o empeorar) la actividad fotocatalítica de los catalizadores estudiados y además se quiere relacionar con las otras características superficiales estudiadas.

Catalizador	Área Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Catalizador	Área Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)
ET-700	19,8	0,075	P25	48,6	0,176
EST	13,5	-	PC500	358,0	0,371
FSO	18,9	0,058	P90	90,0	0,381
FS300	17,9	0,070	PC100-L	90,0	0,334
Z-7950	24,9	0,074	SA	60,0	0,310
HT-ET	167,6	0,303	Kronos	259,0	0,392
HT-FSO	152,4	0,323	Hombikat	202,0	0,343
HT-FS300	149,0	0,269	Kemira	52,0	0,034

Tabla 5.3: Área Superficial BET y Volumen de Poro

En este caso, se muestra que los catalizadores sintetizados y calcinados en el laboratorio tienen un área superficial y un volumen de poro notablemente inferiores a los que presentan los catalizadores comerciales. Los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal poseen mayor área y volumen de poro aunque siguen siendo inferiores a los mostrados por los comerciales.

Por otro lado, vemos que no existe una correlación significativa entre la superficie BET y el volumen de poro de los diferentes fotocatalizadores estudiados, pues encontramos algunos comerciales que pese a tener una superficie relativamente menor, poseen de los volúmenes de poro mayores, como es el caso del P90. No obstante, el volumen de poro parece relacionarse con el menor tamaño de cristalito mostrado en los estudios de DRX.

5.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación se mostrará un resumen con las principales imágenes obtenidas mediante SEM a 1200x y en los casos que se ha considerado necesario, otra imagen con mayor aumento para poder observar con mayor precisión las diferencias morfológicas de los agregados que presentan los distintos catalizadores estudiados.

5.4.1. ET-700

Como puede apreciarse, este fotocatalizador presenta una estructura con agregados heterogéneos de partículas.



Figura 5.1: Imagen SEM del fotocatalizador ET-700 x1200

5.4.2. EST

En este caso se observa cómo el fotocatalizador EST presenta una estructura similar al catalizador anterior (ET-700, Figura 5.1).



Figura 5.2: Imagen SEM del fotocatalizador EST x1200

5.4.3. FSO

En este fotocatalizador, puede observarse que, en comparación con la síntesis básica optimizada (ET-700), las partículas aglomeradas tienen aparentemente un tamaño menor.



Figura 5.3: Imagen SEM del fotocatalizador FSO x1200

5.4.4. FS300

En este caso, el efecto del surfactante FS300 vemos que morfológicamente no se aprecia un efecto destacable, siendo los agregados muy similares a los obtenidas con el ET-700.



Figura 5.4: Imagen SEM del fotocatalizador FS300 x1200

5.4.5. Z-7950

Los agregados observados en el fotocatalizador Z-7950 son de un tamaño y forma similar a los del ET-700 (Figura 5.1).



Figura 5.5: Imagen SEM del fotocatalizador Z-7950 x1200

5.4.6. HT-ET

Las imágenes SEM del fotocatalizador tratado hidrotermalmente HT-ET muestran cómo este tratamiento tiene un efecto notable en la morfología del mismo (Figura 5.6), observándose agregados más compactados, incluso aquellos de menor tamaño, tal y como se aprecia en la Figura 5.7, con un aumento de x2500.



Figura 5.6: Imagen SEM del fotocatalizador HT-ET x1200



Figura 5.7: Imagen SEM del fotocatalizador HT-ET x2500

5.4.7. HT-FSO

En el caso del catalizador tratado hidrotermalmente y modificado con el surfactante FSO se aprecia, al igual que en el HT-ET (Figura 5.6), la presencia de aglomerados compactados.



Figura 5.8: Imagen SEM del fotocatalizador HT-FSO x1200

5.4.8. HT-FS300

El fotocatalizador HT-FS300 muestra una morfología similar a los otros catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal, con agregados muy compactados, de forma análoga a los anteriores (Figura 5.6 - Figura 5.8).



Figura 5.9: Imagen SEM del fotocatalizador HT-FS300 x1200

5.4.9. P25

Las imágenes SEM del fotocatalizador P25 muestran una morfología amorfa, bastante homogénea y con un tamaño pequeño de agregados.



Figura 5.10: Imagen SEM del fotocatalizador P25 x1200

5.4.10. PC500

En el fotocatalizador PC500 se aprecia una morfología con agregados de pequeño tamaño.



Figura 5.11: Imagen SEM del fotocatalizador PC500 x1200

5.4.11. P90

Las imágenes SEM del fotocatalizador P90 (Figura 5.12) muestran una morfología con agregados de tamaño uniforme y forma esférica.



Figura 5.12: Imagen SEM del fotocatalizador P90 x1200

5.4.12. PC100-L

El fotocatalizador PC100-L presenta agregados de pequeño tamaño similares a los mostrados por el fotocatalizador PC500 (Figura 5.11).



Figura 5.13: Imagen SEM del fotocatalizador PC100-L x1200

~ 139 ~

5.4.13. SA

En este caso, el fotocatalizador Sigma Aldrich (SA) forma agregados de tamaños heterogéneos, similar a lo observado en los fotocatalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal (Figura 5.6 - Figura 5.9). Se ha decidido incluir una imagen con la ampliación de x2500 donde se puede apreciar la forma bien compactada incluso de los agregados pequeños (Figura 5.15).



Figura 5.14: Imagen SEM del fotocatalizador SA x1200



Figura 5.15: Imagen SEM del fotocatalizador SA x2500

5.4.14. Kronos

El fotocatalizador Kronos presenta una morfología con agregados pequeños y uniformes.



Figura 5.16: Imagen SEM del fotocatalizador Kronos x1200

5.4.15. Hombikat

El fotocatalizador Hombikat presenta agregados de pequeño tamaño combinados con otros agregados de tamaño superior como puede observarse en la Figura 5.18, con la ampliación de x2500.



Figura 5.17: Imagen SEM del fotocatalizador Hombikat x1200



Figura 5.18: Imagen SEM del fotocatalizador Hombikat x2500

5.4.16. Kemira

El fotocatalizador Kemira es el único que sólo tiene fase rutilo en su composición. Este material también forma agregados de pequeño tamaño.



Figura 5.19: Imagen SEM del fotocatalizador Kemira x1200

5.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Dentro de este capítulo de caracterización se va a utilizar la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar el comportamiento que presenta la superficie de los fotocatalizadores ante ciertos compuestos. Se va a estudiar cómo se encuentran algunos de los principales grupos funcionales a través de la hidroxilación superficial y se va a analizar cómo se forman y relacionan los centros ácidos de Brönsted y Lewis mediante la interacción de moléculas de NH₃ con la superficie del fotocatalizador.

5.5.1. Caracterización de los grupos hidroxilo

Entre la principal caracterización que puede realizarse mediante FTIR es importante conocer la naturaleza y distribución de los grupos hidroxilo en la superficie del fotocatalizador, ya que ésta es en muchos casos uno de los factores determinantes en el comportamiento físicoquímico del TiO₂ tal y como indican varios autores ((Araña *et al.*, 2004); (Marcì *et al.*, 2003)). La razón principal es que estos grupos constituyen centros de adsorción para reactivos, intermedios y/o productos y, además, pueden convertirse en precursores de los denominados radicales hidroxilos, que son los responsables de los procesos de degradación.

En los espectros de absorbancia de FTIR en la región comprendida entre 3600 y 3000 cm⁻¹ se encuentran los diferentes tipos de grupos hidroxilo, con diferentes caracteres ácido-base, así como moléculas de agua que son adsorbidas a través de puentes de hidrógeno (Martra, 2000) donde los enlaces intermoleculares de estos puentes estabilizan una mezcla de agua disociada y molecular ((Lindan *et al.*, 1996); (Diebold, 2003)).

De manera general, la mayoría de los fotocatalizadores basados en TiO_2 presentan una banda ancha y centrada sobre $3400cm^{-1}$ que es atribuida a sitios activos débiles. En este tipo de sitios las moléculas de agua se encuentran fisisorbidas y están enlazadas mediante puentes de hidrógeno débiles, entre sí y a los grupos OH⁻ de la superficie del fotocatalizador (Bezrodna *et al.*, 2004).

Esta banda ancha incluye la región infrarroja entre 3500 y 3150 cm⁻¹, que se corresponde con los grupos hidroxilos superficiales. Dentro de esta banda se aprecian a su vez dos bandas diferenciadas, localizadas en 3400 y 3214 cm⁻¹, las cuales han sido asignadas a los terminales Ti-OH y al agua adsorbida Ti-OH₂ respectivamente (Connor, Dobson y McQuillan, 1999).

Por otro lado, la mayor parte de los fotocatalizadores estudiados también muestran una banda a 3698 cm⁻¹ que se corresponde con la presencia de grupos hidroxilos aislados ($OH_{(iso)}$). Este tipo de grupos suele estar presente en los vértices y defectos de la superficie del fotocatalizador y son considerados como los grupos más básicos y fotoactivos (Araña *et al.*, 2006).

~ 144 **~**

Finalmente, todos los fotocatalizadores estudiados muestran una banda a 1640 cm⁻¹, la cual es asignada a la vibración por flexión del agua (v_2), mientras que la banda ancha entre 3500 y 3150 cm⁻¹ mencionada anteriormente se atribuye a las vibraciones simétrica (v_1) y antisimétrica (v_3) por estiramiento del agua ((Tong *et al.*, 2010); (Al-Abadleh y Grassian, 2003)).



Figura 5.20: Ejemplo de espectro FTIR inicial (hidroxilación) de fotocatalizador con base de TiO₂ (P25 comercial)

Para poder observar con detalle la hidroxilación superficial de todos los fotocatalizadores estudiados se ha decidido dividir los resultados en dos gráficos, uno con los fotocatalizadores sintetizados en laboratorio (Figura 5.21) y otro con los comerciales (Figura 5.24), de manera que la comparativa entre bandas pueda apreciarse mejor.

En primer lugar, entre los fotocatalizadores sintetizados para esta tesis (Figura 5.21) se observa una diferencia significativa entre los que han sido calcinados y los que han recibido un tratamiento hidrotermal, de modo que se puede apreciar cómo dicho tratamiento dota al fotocatalizador de una intensidad mucho mayor en la banda de hidroxilos superficiales (3400 cm⁻¹), así como en la presente en 1640 cm⁻¹, lo que podría relacionarse con una mayor adsorción de agua en la superficie.

Por otro lado, en cuanto a los hidroxilos aislados (3698 cm⁻¹), esta banda es en estos casos proporcionalmente menor a la intensidad obtenida en los fotocatalizadores

~ 145 ~

calcinados. Además, se muestra un desplazamiento entre las bandas de 3214 cm⁻¹ y las intensidades relativas de la banda de 3400 cm⁻¹ y la de 1640 cm⁻¹ parece igualarse, pues la banda de agua a 1640 cm⁻¹ se aprecia con gran intensidad en todos los casos HT, en comparación con los calcinados. Estos hechos se han atribuido a la variación de las vibraciones de interacción y tensiones entre las moléculas de agua.



Figura 5.21: Espectro FTIR de la hidroxilación superficial de los catalizadores sintetizados

La estructura mostrada en los fotocatalizadores de tipo hidrotermal parece estar relacionada con los enlaces de unión que posee la superficie con las moléculas de agua, siendo la estructura en estos casos similar a la observada en el agua en estado gaseoso (Figura 5.22 (a)), donde las bandas de hidroxilos superficiales y la banda del agua a 1640cm⁻¹ son proporcionalmente similares. Sin embargo, en el caso de los fotocatalizadores calcinados la estructura que presentan se asemeja a la mostrada en el agua líquida (Figura 5.22 (b)), donde se aprecia una diferencia de intensidad relativa entre ambas bandas más notable.



Figura 5.22: Espectro FT-IR del agua en fase (a) gas, (b) líquida y (c) sólida). Figura extraída de (Al-Abadleh y Grassian, 2003)

En base a estos hechos, se ha considerado que el tipo de enlace propio de los fotocatalizadores hidrotermales parece ser la mostrada en la Figura 5.23 (a), mientras que los fotocatalizadores calcinados siguen la estructura de la Figura 5.23 (b).



Figura 5.23: Enlaces propios de una molécula de agua sobre un catalizador de base TiO₂: (a) Estructura de agua en fase gas y (b) Estructura de agua en fase líquida

Una vez vistas las principales bandas y características de los fotocatalizadores sintetizados, se procede a la comparación con los fotocatalizadores comerciales (Figura 5.24).

Como se puede apreciar, los espectros obtenidos son similares a los mostrados por los fotocatalizadores sintetizados, donde también pueden ser clasificados en dos tipos principales en función de la forma que muestran sus principales bandas. De este modo, los fotocatalizadores PC500, Kronos y Hombikat presentan mayores bandas en 1640 cm⁻¹ y proporcionalmente también la banda de hidroxilos aislados (3698 cm⁻¹) es menor que en otros fotocatalizadores, tal y como sucede con los fotocatalizadores sintetizadores con tratamiento hidrotermal, coincidiendo también con tratarse de los fotocatalizadores que menor tamaño de partícula y mayor área superficial presentan.

Entre los fotocatalizadores comerciales también podemos destacar que existe una menor deformación de la banda principal centrada en 3400 cm⁻¹ con excepción del Hombikat y el Kemira, y una notable semejanza entre los catalizadores P25 y P90, estos últimos siendo ambos los únicos catalizadores comerciales estudiados que presentan una combinación de fase cristalina anatasa-rutilo.



Figura 5.24: Espectro FTIR de la hidroxilación superficial de los catalizadores comerciales

La Figura 5.25 nos muestra el valor de la banda presente en 1640 cm⁻¹ medida en valor absoluto, teniendo en cuenta el valor de su línea base, para obtener una absorbancia relativa que pueda ser comparable entre los diferentes fotocatalizadores para conocer así la posible adsorción de agua en la superficie de los mismos. Así pues, el PC500 y el Hombikat son los catalizadores con mayor presencia de agua superficial en valores absolutos, seguidos de los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal y el Kronos, y siendo mucho menor su presencia en los fotocatalizadores calcinados y el P25. Situados en orden de mayor a menor absorbancia mostrada, los fotocatalizadores que donde se adsorbe más fuertemente el agua en superficie son:

PC500 > Hombikat > HT-ET > HT-FS300 > Kronos > HT-FSO > PC100-L > Kemira > SA > P90 > P25 > EST > FSO > ET-700 > Z-7950



Figura 5.25: Absorbancia del espectro FTIR en 1640 cm⁻¹ en valor absoluto de todos los fotocatalizadores

No obstante, si tenemos en cuenta su área superficial BET, vemos que la cantidad de agua superficial relativa es similar en la mayor parte de los fotocatalizadores (Figura 5.26), destacando en este caso los catalizadores sintetizados y calcinados, especialmente el EST.

En este caso, al compararlos con su área superficial, los fotocatalizadores que poseen realmente más cantidad de agua adsorbida superficial son:

EST > FS300 > FSO > Kemira > ET-700 > Hombikat > SA > HT-ET > HT-FS300 > Z-7950 > PC100-L > P25 > HT-FSO > PC500 > P90 > Kronos



Figura 5.26: Relación entre la cantidad de agua adsorbida y el área superficial BET $(x10^{-3})$

5.5.2. Presencia de vacantes de oxígeno

Al observar la línea base mostrada en los espectros FTIR de todos los fotocatalizadores estudiados (Figura 5.21 y Figura 5.24), se puede apreciar que los fotocatalizadores sintetizados para esta tesis, independientemente de su tratamiento final, tienen una absorbancia inicial (absorbancia en 4000 cm⁻¹) en torno a 2 u.a., a excepción del Z-7950 que tiene una línea base menor. Sin embargo, los fotocatalizadores comerciales poseen una línea base inferior a los sintetizados en laboratorio, exceptuando el SA, que es el fotocatalizador que presenta la mayor línea base de todos los estudiados, y resaltando el P25 y el P90 con las menores líneas base, próximas a 0,33 u.a. Esta posición de la línea base ha sido relacionada con el estado de oxidación superficial del óxido metálico, de modo que cuanto más elevada sea la línea base más reducida estará la superficie, estando también esta posición relacionada con

una mayor presencia de trampas electrónicas superficiales o vacantes de oxígeno ((Thompson y Yates, 2006); (Szczepankiewicz, Colussi y Hoffmann, 2000)).

Estudios como el de Thompson and Yates (Thompson y Yates, 2005) indican que los defectos de vacantes de oxígeno en la superficie del TiO₂ juegan un papel esencial en la adsorción de O₂, puesto que las moléculas de oxígeno se adsorben en las vacantes de manera no disociativa, produciendo la especie de superóxido, O_2^- . Este estudio indica que esto tiene lugar por la interacción del O₂ con los sitios Ti³⁺ de la superficie, que se producen por reducción térmica de la superficie mediante la eliminación de los aniones O²⁻ de la superficie.

Este hecho también ha sido corroborado por (Panayotov y Yates, 2003), donde se indica que el cambio producido que se observa en la Figura 5.27 es un aumento en la absorbancia de fondo en toda la región de 4000 a 1400 cm⁻¹ a medida que se produce el calentamiento a temperaturas más altas de 476 a 1026 K. Este efecto se debe al inicio de transiciones electrónicas de electrones de la banda de conducción atrapados en la fase de TiO₂. Estos electrones se han excitado en estados de trampa producidos en sitios de defectos de vacantes de oxígeno producidos por el aumento de temperatura en vacío. De este modo, en toda la región infrarroja, estos electrones atrapados son excitados por la radiación infrarroja hacia estados superiores, lo que resulta en una absorción no específica y produce el cambio de fondo (cambio en la posición de la línea base).



Figura 5.27: Espectro infrarrojo de TiO2–SiO2 en función de la temperatura, que ha sido calentado en vacío. Imagen extraída de (Panayotov y Yates, 2003)

La importancia de la presencia de estas vacantes de oxígeno radica en que la interacción del O₂ con las superficies de TiO₂ juega un papel clave en muchos procesos tecnológicamente importantes, como reacciones de oxidación catalítica, detección química y fotocatálisis. Mientras que el O₂ interactúa débilmente con el TiO₂ completamente oxidado, también se puede encontrar un exceso de electrones en las muestras de TiO₂, originados a partir de defectos reductores propios (vacantes de oxígeno e intersticiales de titanio), dopaje o fotoexcitación. La adsorción de oxígeno implica que al menos uno de estos electrones en exceso ha sido transferido a una molécula de O₂ en la superficie de TiO₂, dando como resultado una especie de superoxo (O_2^-) o peroxo $(O_2^{2^-})$ adsorbida o generando la disociación molecular y la formación de dos adátomos de oxígeno $(2 \times O_2^{2^-})$ (Li *et al.*, 2014).

Al generarse un par electrón-hueco por fotoexcitación en el TiO₂, el $O_2^$ adsorbido puede interactuar con los huecos fotogenerados, lo que da como resultado la desorción de O₂ gaseoso. Además, el O₂ adsorbido, cuando es excitado por la producción de pares de electrones y huecos en el TiO₂, actúa como un agente oxidante para las moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 (Thompson y Yates, 2005), lo cual puede influir de manera importante en la eficacia del catalizador.

Las trampas de electrones pueden evidenciarse en los espectros FTIR como una ampliación de la absorbancia de la línea base. Esto lo indican estudios como (Panayotov, Burrows y Morris, 2012) y (Szczepankiewicz, Moss y Hoffmann, 2002b), donde sugieren que los espectros infrarrojos indican que los electrones atrapados residen en niveles poco profundos que existen unas décimas de eV por debajo del mínimo de la banda de conducción y donde la excitación IR de estos electrones atrapados se evidencia por una característica ampliación en el nivel de los espectros. Además, los estudios de (Szczepankiewicz, Moss y Hoffmann, 2002a) sugieren que las trampas de electrones poco profundas no están asociadas con estructuras localizadas, sino que están deslocalizadas a través de la superficie de TiO₂, lo que puede explicar la variación de fotones necesarios en las superficies de TiO₂.



Figura 5.28: Ejemplo electrones localizados (dentro de la banda prohibida) y deslocalizados (dentro de la banda de conducción) en el TiO₂ cuando hay electrones en exceso. Figura extraída de (Panayotov, Burrows y Morris, 2012)

Por otro lado, los estudios de (Li *et al.*, 2014) con anatasa reducida (101), han demostrado que tanto las vacantes de oxígeno como los intersticiales de Ti residen exclusivamente en la superficie subsuperficial, así como que la forma de peróxido que se puede producir, aunque es energéticamente más estable, es cinéticamente menos favorable que la forma de superóxido, siendo esta barrera cinética entre ambos estados (superoxo y peroxo) esencial para explicar la variedad de observaciones experimentales.

Para finalizar, los estudios de (Henderson *et al.*, 2003) sugieren que el papel captador de electrones del O_2 en la fotocatálisis puede implicar una reacción directa entre el O_2 y los electrones atrapados ubicados en los grupos OH que forman puentes. Según estos estudios, la influencia negativa que tienen las concentraciones elevadas de agua en los estudios de fotocatálisis heterogénea en fase gaseosa es debida a que los enlaces de hidrógeno del agua bloquean el acceso de O_2 a los electrones atrapados ubicados en los grupos OH de la superficie. De este modo, el agua actúa como una segunda capa en el bloqueo de la reacción. En la Figura 5.29 se muestra cómo en ausencia de agua (lado izquierdo), las moléculas de O_2 incidentes reaccionan con los grupos que actúan como puentes, pudiendo formar radicales y oxidar los electrones atrapados asociados con los sitios de vacantes de oxígeno originales. Sin embargo, la existencia de agua bloquea el acceso de O_2 a estos grupos (lado derecho de la Figura 5.29), presumiblemente por enlaces de hidrógeno con los grupos bridging, evitando así la transferencia de carga a O_2 y la conversión de grupos.

Blocking of OH_{br}+O₂ reaction by 2nd layer water



Figura 5.29: Modelo esquemático que ilustra el efecto del agua como segunda capa sobre la reacción de O_2 con grupos OH_{br} en Ti O_2 (110) (rutilo). Imagen extraída de (Henderson et al., 2003)

El estudio de los espectros FTIR obtenidos de cada catalizador, a través de la posición de la línea base de cada uno de ellos, se podrá conocer la posibilidad de que estos tengan la superficie más reducida y que en ellos exista más probabilidad de encontrar vacantes de oxígeno, como se ha explicado anteriormente, lo que aportará una información relevante para conocer en profundidad cómo actúan los mecanismos de degradación de cada uno de ellos.

La siguiente figura (Figura 5.30) muestra los valores de línea base de cada uno de los fotocatalizadores medidos en el valor de absorbancia que presentan en 4000 cm⁻¹ mediante FTIR.



Figura 5.30: Absorbancia del espectro FTIR en 4000 cm⁻¹ (línea base) de todos los fotocatalizadores

En base a estos datos, la superficie estaría más reducida o presentaría más vacantes de oxígeno en los fotocatalizadores de la siguiente manera:

Como puede apreciarse, los catalizadores sintetizados presentan más trampas electrónicas que los comerciales (excepto el SA, que es el catalizador que mayor línea base presenta de todos los estudiados), especialmente los hidrotermales y el EST, mientras que los comerciales P25 y P90 parecen mostrar una carencia de vacantes de oxígeno subsuperficiales. Asimismo, se comprueba que esta generación de vacantes de oxígeno no está directamente relacionada ni con la formación cristalina anatasa-rutilo ni con el área superficial.

Por otra parte, el catalizador sintetizado EST es el que presenta una línea base más alta a números de onda más bajos, lo que indicaría que las trampas de electrones

~ 155 ~

son más superficiales. Además, es importante recordar que los catalizadores sintetizados y calcinados EST, ET-700, FSO y FS300 presentan la fase rutilo entre sus estructuras cristalinas, siendo esta fase la que puede presentar vacantes de oxígeno superficiales estables, mientras que en aquellos catalizadores que presentan solo fase anatasa, las vacantes de oxígeno serán subsuperficiales.

5.5.3. Caracterización de los centros ácidos de Brönsted y Lewis

Los denominados como centros ácidos de Brönsted y Lewis pueden ser determinados mediante FTIR a través de los espectros que forma la superficie del fotocatalizador cuando está presencia de amoníaco. Esto es posible porque se muestran las señales de vibración características de los enlaces que contienen nitrógeno, pues estos centros se corresponden con las diferentes bandas de adsorción del amoníaco ((Bonelli *et al.*, 2007); (Bolis *et al.*, 1999)).

La interacción del amoníaco con la superficie de los fotocatalizadores basados en TiO₂ puede dar lugar a cuatro tipos de banda diferentes:

En primer lugar, se observa una banda centrada próxima a 1450 cm⁻¹ que corresponde con los denominados centros de Brönsted y que se atribuye a la presencia de NH_4^+ fisisorbido (Murcia *et al.*, 2013).

También se muestra una banda sobre 1200 cm⁻¹ atribuida a amoniaco adsorbido en centros ácidos de Lewis ((Davydov, 1990); (Gluhoi, Lin y Nieuwenhuys, 2004)) y que aumentan su fuerza a medida que aumenta la longitud de onda (El-Alami *et al.*, 2017).

Por otra parte, en la mayor parte de los fotocatalizadores se observa una banda intermedia en 1330 cm⁻¹ que se corresponde con los denominados centros de Ruptura, que se forman por la proximidad de los centros de Brönsted y Lewis y donde puede romperse las moléculas de agua (Murcia *et al.*, 2013).

Finalmente, algunos fotocatalizadores muestran una banda centrada sobre 1100 cm⁻¹ que indica la presencia de centros de Lewis débiles, producidos por la interacción

del hidrógeno del amoníaco con los átomos de oxígeno de la cadena del óxido metálico (Davydov, 2003).

La siguiente imagen muestra los diferentes modos de adsorción del amoníaco sobre la superficie del catalizador de TiO₂, correlacionados con los centros ácidos de Brönsted o Lewis correspondientes:



Figura 5.31: Modos de interacción/adsorción del amoníaco sobre catalizadores basados en TiO₂

A modo de ejemplo, en la Figura 5.32 se muestra el espectro FTIR de la interacción del amoníaco con la superficie del fotocatalizador comercial P25. En este espectro se muestran las bandas atribuidas a las vibraciones por deformación simétrica $(\delta_s NH_4^+)$ y antisimétrica $(\delta_{as} NH_4^+)$ del ión amonio, centradas sobre 1645 (solapada con la banda del agua adsorbida en 1640 cm⁻¹) y 1457 cm⁻¹, que se corresponden con centros ácidos de Brönsted, y las bandas atribuidas a vibraciones de deformación antisimétrica $(\delta_{as} NH_3)$ y simétrica $(\delta_s NH_3)$ a 1603 y 1220 cm⁻¹ correspondientes a los centros ácidos de Lewis.

Además, se puede observar la aparición de un hombro en la banda atribuida a la vibración $\delta_{as}NH_3$ y una banda a 1330 cm⁻¹, que son atribuidas a productos originados por la ruptura de la molécula de amoníaco al interaccionar con la superficie del catalizador (centros de Ruptura) (Teramura, Tanaka y Funabiki, 2003). Por otro lado, diferentes estudios han indicado que estas bandas sobre 1300 cm⁻¹ pueden ser atribuidas a nitrocompuestos tipo NO₂ o NO⁻, indicando incluso que el NO tiene características similares al oxígeno y se adsorbe en la superficie de los catalizadores en los mismos

centros que éste dando lugar a NO⁻ y originando bandas en la región en torno a 1300 cm⁻¹ (Davydov, Lokhov y Shchekochikhin, 1978).



Figura 5.32: Ejemplo de espectro FTIR inicial de la adsorción de NH₃ sobre un fotocatalizador con base de TiO₂ (P25 comercial) en la región 1800-1000cm⁻¹

5.5.3.1. Comparativa entre los centros ácidos y el área superficial

En base a lo expuesto anteriormente, se ha medido la absorbancia inicial de los diferentes centros de adsorción del NH_3 en la superficie de los fotocatalizadores, para lo cual se han tomado puntos de referencia idénticos para cada banda, midiendo así su altura relativa de manera absoluta, con el fin de poder realizar una comparativa entre ellos.

En primer lugar, se ha analizado la absorbancia en los denominados centros de Brönsted (1450 cm⁻¹) (Figura 5.33). Aparentemente, la absorbancia del amoníaco en estos centros es mayor en aquellos fotocatalizadores que presentan mayor área superficial, siendo especialmente destacables los valores obtenidos para el fotocatalizador PC500 y Kronos. Sin embargo, al calcular la relación existente entre esta área BET y los centros de Brönsted (Figura 5.34), se observa cómo en este caso los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, y especialmente el EST, poseen más centros de Brönsted de manera proporcional, siendo el HT-FS300 y el Hombikat quienes menos centros de Brönsted tienen por área superficial.



Figura 5.33: Absorbancia inicial de los centros ácidos de Brönsted medidos por valor absoluto de bandas en el espectro FTIR para cada fotocatalizador



Figura 5.34: Relación entre la absorbancia inicial de los centros ácidos de Brönsted y el área superficial BET de cada fotocatalizador

En cuanto a los centros ácidos de Lewis, en primer lugar hay que indicar que no se presentan resultados del fotocatalizador comercial Kemira porque este únicamente muestra banda en los centros ácidos de Brönsted (Figura 5.35).



Figura 5.35: Espectro FTIR inicial de la adsorción de NH_3 sobre el catalizador Kemira en la región 1800-1000 cm⁻¹

Por otro lado, en el estudio de los centros de loa centros ácidos de Lewis presentes en los demás catalizadores estudiados, en medidas absolutas, se observa que los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal son los que muestran una mayor adsorción en dichos centros (1200 cm⁻¹), destacando especialmente el HT-ET, mientras que los sintetizados y calcinados son los que presentan una menor adsorción en estos centros (Figura 5.36). Sin embargo, al relacionar estos valores con el área BET de cada catalizador (Figura 5.37), vemos que los catalizadores calcinados presentan más adsorción en estos centros de Lewis que la mayoría de los comerciales, destacando en este caso el EST, seguido del HT-ET nuevamente y el SA como el que mayor adsorción de estos centros por área presenta entre los fotocatalizadores comerciales.


Figura 5.36: Absorbancia inicial de los centros ácidos de Lewis medidos por valor absoluto de bandas en el espectro FTIR para cada fotocatalizador



Figura 5.37: Relación entre la absorbancia inicial de los centros ácidos de Lewis y el área superficial BET de cada fotocatalizador

Finalmente, en la cuantificación de los centros de Ruptura (Figura 5.38) nuevamente se omiten valores para el Kemira por no presentar adsorción en estos centros (Figura 5.35). Los catalizadores que mayor adsorción presentan en estos centros son el PC100-L y el PC500, frente a los fotocatalizadores hidrotermales HT-FSO y HT-

FS300 que son los que menos presentan. Por otro lado, en cuanto a su relación con el área superficial BET (Figura 5.39), se observa que los fotocatalizadores sintetizados y calcinados, junto con el PC100-L, presentarían más adsorción en centros de Ruptura por área BET mientras que los sintetizados y con tratamiento hidrotermal, junto al Kronos y el Hombikat son quienes menos adsorción tienen en estos centros en función de su área.



Figura 5.38: Absorbancia inicial de los centros de Ruptura medidos por valor absoluto de bandas en el espectro FTIR para cada fotocatalizador



Figura 5.39: Relación entre la absorbancia inicial de los centros de Ruptura y el área superficial BET de cada fotocatalizador

A continuación, se va a presentar la relación entre la absorbancia máxima inicial que muestran estos tres centros entre ellos, para ver si tienen alguna incidencia en los resultados de degradación fotocatalítica que se detallarán en los siguientes capítulos de esta tesis.



Figura 5.40: Relación entre la absorbancia de los centros ácidos de Brönsted y la absorbancia de los centros ácidos de Lewis medidas mediante FTIR para todos los fotocatalizadores



Figura 5.41: Relación entre la absorbancia de los centros ácidos de Brönsted y la absorbancia de los centros de Ruptura medidas mediante FTIR para todos los fotocatalizadores



Figura 5.42: Relación entre la absorbancia de los centros ácidos de Lewis y la absorbancia de los centros de Ruptura medidas mediante FTIR para todos los fotocatalizadores

Nuevamente, puesto que el fotocatalizador Kemira sólo presenta centros ácidos de Brönsted, su relación con los otros centros no ha sido incluida en estos gráficos.

Por último, para terminar con este apartado se muestra la absorbancia de las bandas a 1100 cm⁻¹ que presentan sólo algunos de los fotocatalizadores, y que están relacionadas con los centros de Lewis débiles.

Como puede apreciarse en la Figura 5.44, aunque se presentan en una proporción muy variable, parece que los catalizadores que poseen únicamente fase anatasa en su formación cristalina muestran una mayor afinidad por adsorber sobre los centros de Lewis débiles, con excepción del SA, donde no se observa la adsorción sobre estos centros. Por otro lado, entre los catalizadores que poseen un cierto porcentaje de rutilo en su composición cristalina, solo el ET-700 y el EST muestran esta banda sobre 1100 cm⁻¹, presentando además una absorbancia similar sobre sus centros de Lewis fuertes y débiles.



Figura 5.43: Espectro FTIR inicial de la adsorción de NH₃ sobre el catalizador Kronos en la región 1800-1000cm⁻¹ como ejemplo para banda de centros ácidos de Lewis débiles (1100 cm⁻¹)



Figura 5.44: Absorbancia inicial de los centros de Lewis débiles medidos por valor absoluto de bandas en el espectro FTIR para cada fotocatalizador

5.6. Referencias bibliográficas

Al-Abadleh, H. A. y Grassian, V. H. (2003) «FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces», *Langmuir*, 19(2), pp. 341-347. doi: 10.1021/la026208a.

Araña, J. *et al.* (2004) «FTIR study of formic acid interaction with TiO_2 and TiO2 doped with Pd and Cu in photocatalytic processes», *Applied Surface Science*, 239, pp. 60-71.

Araña, J. *et al.* (2006) «The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol», *Applied Catalysis A: General*, 299, pp. 274-284.

Bezrodna, T. *et al.* (2004) «IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO2 surface», *Journal of Molecular Structure*, 700, pp. 175–181.

Bolis, V. *et al.* (1999) «Heterogeneity of Framework Ti(IV) in Ti–Silicalite as Revealed by the Adsorption of NH3. Combined Calorimetric and Spectroscopic Study», *Langmuir*, 15(5753).

Bonelli, B. *et al.* (2007) «Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption», *Journal of Catalysis*, 246, pp. 293-300.

Connor, P. A., Dobson, K. D. y McQuillan, A. J. (1999) «Infrared Spectroscopy of the TiO₂/Aqueous Solution Interface», *Langmuir*, 15, pp. 2402–2408.

Davydov, A. (2003) Molecular Spectroscopy of Catalyst Oxide Surfaces.

Davydov, A. ., Lokhov, Y. y Shchekochikhin, Y. (1978) «Study of nitrogen oxide interaction with Cr₂O₃ surface with IR spectroscopy», *Kinet. Catal*, pp. 673-680.

Davydov, A. A. (1990) No TitleInfrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides.

Diebold, U. (2003) «The surface science of titanium dioxide», Surface Science Reports, 48, p. 53.

El-Alami, W. *et al.* (2017) «Efect of Ti–F surface interaction on the photocatalytic degradation of phenol, aniline and formic acid», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348. doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.010.

Gluhoi, A. C., Lin, S. D. y Nieuwenhuys, B. E. (2004) «The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement», *Catalysis Today*, 90, pp. 175–181.

Henderson, M. A. *et al.* (2003) «Insights into photoexcited electron scavenging processes on TiO₂ obtained from studies of the reaction of O₂ with OH groups adsorbed at electronic defects on TiO₂(110)», *Journal of Physical Chemistry B*, 107(2), pp. 534-545. doi: 10.1021/jp0262113.

Li, Y. F. *et al.* (2014) «Adsorption and reactions of O_2 on anatase TiO₂», *Accounts of Chemical Research*, 47(11), pp. 3361-3368. doi: 10.1021/ar400312t.

Lindan, P. J. D. *et al.* (1996) «First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on TiO2 (110)», *Chemical Physics Letters*, 261, pp. 246-252.

Marcì, G. *et al.* (2003) «Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160, pp. 105-114.

Martra, G. (2000) «Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour», *Applied Catalysis A: General*, 200, p. 28.

Murcia, J. J. *et al.* (2013) «In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO₂», *Applied Catalysis B: Environmental*, (142-143), pp. 205-213.

Panayotov, D. A., Burrows, S. P. y Morris, J. R. (2012) «Infrared spectroscopic studies of conduction band and trapped electrons in UV-photoexcited, H-Atom n-doped, and thermally reduced TiO₂», *Journal of Physical Chemistry C*, 116(7), pp. 4535-4544. doi: 10.1021/jp2053103.

Panayotov, D. y Yates, J. T. (2003) «Electron exchange on TiO_2 -SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption - The role of adsorbate electrophilicity», *Chemical Physics Letters*. Elsevier, 381(1-2), pp. 154-162. doi: 10.1016/j.cplett.2003.09.004.

Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J. y Hoffmann, M. R. (2000) «Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces», *Journal of Physical*

Chemistry B, 104(42), pp. 9842-9850. doi: 10.1021/jp0007890.

Szczepankiewicz, S. H., Moss, J. A. y Hoffmann, M. R. (2002a) «Electron Traps and the Stark Effect on Hydroxylated Titania Photocatalysts», *J. Phys. Chem. B*, 106, pp. 7654-7658.

Szczepankiewicz, S. H., Moss, J. A. y Hoffmann, M. R. (2002b) «Slow Surface Charge Trapping Kinetics on Irradiated TiO₂», *J. Phys. Chem. B*, 106, pp. 2922-2927.

Teramura, K., Tanaka, T. y Funabiki, T. (2003) «Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen over TiO_2 », *Langmuir*, pp. 1209-1214.

Thompson, T. L. y Yates, J. T. (2005) «TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer», *Topics in Catalysis*, 35(3-4), pp. 197-210. doi: 10.1007/s11244-005-3825-1.

Thompson, T. L. y Yates, J. T. (2006) «Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes», *Chemical Reviews*, 106(10), pp. 4428-4453. doi: 10.1021/cr050172k.

Tong, H. J. *et al.* (2010) «Observation of conformational changes in 1-propanolwater complexes by FTIR spectroscopy», *Journal of Physical Chemistry A*, 114(25), pp. 6795-6802. doi: 10.1021/jp912180d.



Capítulo 6: Estudios de reactividad en fase gas

6.	ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN FASE GAS				
6	5.1.	ETA	ANOL	76	
	6.1.	1.	Adsorción inicial de etanol 1	78	
	6.1. foto	2. ocatal	Evolución de la degradación de etanol y sus subproductos para ca lizador1	ıda 81	
	6.1.	3.	Discusión de resultados	04	
6	5.2.	AM	ONÍACO 2	12	
	6.2.	1.	Adsorción inicial de amoníaco 2	.14	
	6.2.	2.	Estudio de la degradación de amoníaco y sus subproductos 2	19	
	6.2.	3.	Discusión de resultados	51	
6	5.3.	ÓX	IDOS DE NITRÓGENO (NOx) 2	55	
	6.3.	1.	Diseño de sistema para estudio de NOx 2	58	
	6.3.	2.	Eliminación fotocatalítica de NO 2	61	
	6.3.	3.	Adsorción de NO ₂	75	
	6.3.	4.	Cantidad de NO ₂ adsorbido 2	86	
	6.3.	5.	Estudio FTIR tras la adsorción de NO ₂ 2	87	
	6.3.	6.	Discusión de los resultados 2	94	
6	5.4.	RE	FERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 3	03	

6. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN FASE GAS

En el presente capítulo se pretende estudiar el comportamiento o actividad de los fotocatalizadores ante diferentes contaminantes en fase gas, para los cual se van a llevar a cabo reacciones fotocatalíticas con moléculas patrón o sonda que sirvan de guía para predecir dicho comportamiento. De manera análoga a cómo se analizará en el próximo capítulo (Estudios de reactividad en fase líquida), con cada contaminante se realizará una comparativa entre la degradación obtenida por los diferentes fotocatalizadores, relacionándolo con sus características superficiales o morfológicas, así como con la distribución de los grupos hidroxilos superficiales y con los centros ácidos de Brönsted y Lewis con el fin de obtener la máxima información posible sobre la actividad de los fotocatalizadores ante diferentes tipos de moléculas.

En los estudios en fase gaseosa se han utilizado tres moléculas sonda o contaminantes diferentes: etanol, amoníaco y NOx.

En el caso del etanol y el amoníaco, los estudios de degradación han seguido el mismo esquema de adsorción y degradación y los mismos equipos de detección: adsorción mediante el sistema indicado en el esquema mostrado en la Figura 3.8 y seguimiento de la degradación mediante FTIR a iguales intervalos de tiempo. Sin embargo, en el caso de los NOx tanto la adsorción como la degradación se han realizado en un sistema independiente conectado a un equipo de análisis atmosférico HORIBA, además de un seguimiento final mediante FTIR.

6.1. ETANOL

El etanol es un alcohol, también conocido como alcohol etílico, que se presenta como un líquido incoloro, con un olor particular e inflamable en condiciones normales de presión y temperatura. Su fórmula química es C_2H_6O , también presentado en su forma mixta C_2H_5OH , es miscible en agua en cualquier proporción y tiene una temperatura de ebullición de 78,3°C.



Figura 6.1: Pictogramas de seguridad del etanol (Sigma-Aldrich, 2019)

Tabla 6.1: Propiedades físico-químicas del etanol (Sigma-Aldrich, 2019)

Fórmula química	C ₂ H ₅ OH	Estructura Química
Masa Molecular	46,07 g·mol ⁻¹	нны
Punto de ebullición	78,3°C	H-C-C-O
Punto de fusión	-114,5°C	
Densidad	$0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	

Los vapores de etanol pueden formar mezclas explosivas con el aire y también puede producir fuego o explosiones en su reacción con amoníaco o peróxido de hidrógeno, entre otros compuestos. Además, puede reaccionar violentamente ante oxidantes fuertes como ácido nítrico o algunos nitratos.

Entre sus principales usos, además de como bebida alcohólica, destaca su uso en el sector farmacéutico como excipiente de algunos medicamentos, cosméticos y perfumes. Es un buen disolvente, desinfectante y anticongelante, además de utilizarse como combustible industrial y doméstico. Finalmente, en la industria química se utiliza como compuesto en la síntesis de diversos productos como el acetato de etilo o el éter dietílico, entre otros.

Desde el punto de vista toxicológico, su ingestión puede producir una inhibición neuroquímica con efecto ralentizador, así como puede afectar al sistema nervioso central, causando estados de euforia, desinhibición, mareos, somnolencia, confusión e ilusiones ópticas. Por otro lado, también existe riesgo por inhalación, ya que pueden producirse concentraciones dañinas para la salud por su evaporación a temperatura ambiente (20°C).

Ha sido descrito ((Vorontsov y Dubovitskaya, 2004); (Pilkenton, Hwang y Raftery, 1999)) que la degradación fotocatalítica del etanol tiene lugar siguiendo las siguientes etapas:

$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$ Reacción 6.1

$CH_3COOH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2$ Reacción 6.2

Durante los estudios de degradación realizados en esta tesis ha sido posible seguir la evolución del etanol y de los acetatos adsorbidos en la superficie de los fotocatalizadores, siguiendo los procesos observados en las reacciones Reacción 6.1 y Reacción 6.2. Los demás intermedios que son generados han podido ser rápidamente degradados y por este motivo no han podido ser observados.

Para llevar a cabo estas reacciones el fotocatalizador fue impregnado en oscuridad con una disolución etanol-agua 1:1 (v/v) durante 60 minutos. La mezcla gaseosa etanol-agua resultante de burbujear aire a través del sistema mostrado en la Figura 3.8 atraviesa un reactor cilíndrico de vidrio de 150 x 4 mm que contiene 0,02g de catalizador depositado y expandido en su interior. Tras este tiempo de adsorción, el fotocatalizador fue extraído rápida y cuidadosamente y situado entre dos ventanas de CaF_2 para su análisis mediante FTIR, permaneciendo inmóvil en este sistema durante todo el proceso de iluminación y medición del estudio de degradación, siguiendo los protocolos de tiempo ya establecidos en anteriores estudios de este laboratorio ((Sola *et al.*, 2016); (El-Alami, Garzón Sousa, *et al.*, 2017).

6.1.1. Adsorción inicial de etanol

El etanol en fase gaseosa ha sido utilizado en numerosos estudios para caracterizar la fotoactividad de diferentes catalizadores, puesto que es capaz de interaccionar con los grupos hidroxilos para formar etóxidos o etanoatos ((Araña *et al.*, 2004); (Farfán Arribas y Madix, 2002)), con los centros ácidos de Brönsted mediante puentes de hidrógeno o puede fisiadsorberse sobre los centros ácidos de Lewis. En este sentido, el etanol y el agua compiten por los centros de adsorción.

En la Figura 6.2 pueden apreciarse las principales bandas del etanol, obtenidas mediante FTIR, con sus correspondientes vibraciones y enlaces. En base a este espectro básico de etanol, podemos comprobar cómo éste modifica la superficie de los catalizadores tras el período de adsorción, quedando los espectros de los fotocatalizadores como se muestra en las siguientes figuras (Figura 6.3 y Figura 6.4).



Figura 6.2: Espectro FTIR de etanol puro

Para poder observar y comparar mejor las bandas generadas, se ha dividido en dos figuras el conjunto de catalizadores. La primera de ellas (Figura 6.3) muestra los espectros de los fotocatalizadores sintetizados para esta tesis, tanto los calcinados como los que tienen tratamiento hidrotermal, mientras que la Figura 6.4 muestra los resultados de la modificación superficial de los catalizadores comerciales estudiados.

Como puede apreciarse, tras la adsorción de etanol la superficie de todos los catalizadores sintetizados se ha visto modificada, mostrando todos ellos una banda sobre 1050 cm⁻¹ atribuida al etanol adsorbido en la superficie. Por otro lado, es importante destacar que la banda atribuida a los hidroxilos aislados (OH_{iso}, 3698 cm⁻¹) desaparece tras la adsorción de esta molécula. Esto parece indicar que el etanol está interaccionando principalmente en la región de la superficie del catalizador donde se encuentran los grupos hidroxilos aislados, es decir en zonas donde existen defectos, vacantes de oxígeno o vértices.

En cuanto al resto de bandas atribuidas al agua, aunque todas se ven amplificadas, no parecen modificarse en gran medida con la adsorción de etanol, con excepción de los catalizadores HT-ET y HT-FS300, cuya banda centrada entre 3500 y 3150 cm⁻¹, perteneciente a los grupos hidroxilo superficiales, se ha visto deformada y desplazada hacia números de onda superiores en el caso de la banda inicial a 3400 cm⁻¹ (correspondiente a los terminales Ti-OH) y hacia números de onda notablemente menores en el caso de la banda de 3214 cm⁻¹ (correspondiente al agua adsorbida Ti-OH₂), llegando incluso a absorber las bandas de etanol entre 3000 y 2800 cm⁻¹ en el caso del catalizador HT-ET. Asimismo, se puede comprobar que la concentración relativa de etanol (1050 cm⁻¹) es mucho mayor en los catalizadores sintetizados con tratamiento hidrotermal que en el caso de los calcinados, siendo más notable este hecho en los hidrotermales modificados con surfactantes.

Finalmente, se comprueba que la posición de la línea base se ve ligeramente modificada en todos los casos pero sin seguir ningún patrón específico, dependiendo en exclusiva de cada fotocatalizador.



Figura 6.3: Espectro inicial de la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores sintetizados

En el caso de los fotocatalizadores comerciales (Figura 6.4), se observa que nuevamente todos presentan una banda sobre 1050, correspondiente al etanol, con excepción del catalizador Kemira, que al igual que se verá en los siguientes apartados y capítulos de esta tesis, tanto en fase gas como en los estudios en fase líquida, no parece interaccionar con las moléculas del mismo modo que el resto de catalizadores, no observándose la banda de 1050 cm⁻¹, siendo modificada la banda de los acetatos a números de onda menores y apareciendo nuevas bandas en 1570 y 1590 cm⁻¹.

Al igual que se indicó en la interacción con los catalizadores sintetizados, en el caso de los fotocatalizadores comerciales también desaparece la banda propia de los hidroxilos aislados (3698 cm⁻¹). Además, la mayoría de los catalizadores ven amplificadas sus bandas relativas al agua (3400 y 1640 cm⁻¹), con excepción del P90 y el PC500, donde se aprecia una ligera disminución de las mismas.

Por otro lado, tal y como se observó con los catalizadores con tratamiento hidrotermal, en el fotocatalizador PC500 se aprecia una deformación en la banda sobre 3400 cm⁻¹ y, finalmente, la línea base también se ve modificada, siendo en este caso aparentemente menor en la mayor parte de los catalizadores, con algunas excepciones (SA, PC100-L y P90).



Figura 6.4: Espectro inicial de la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores comerciales

6.1.2. Evolución de la degradación de etanol y sus subproductos para cada fotocatalizador

En este apartado se van a presentar los resultados de degradación del etanol y sus subproductos en función de cada fotocatalizador.

A modo de ejemplo, en las siguientes figuras se va a mostrar la evolución de la degradación del etanol adsorbido en la superficie de diferentes fotocatalizadores al ser iluminados con luz UV.

En la Figura 6.5 se observa la evolución de la banda de agua adsorbida (centrada en 3400 cm⁻¹) tras la adsorción de etanol durante el tiempo de reacción con iluminación UV, sobre el catalizador comercial P25. Como puede apreciarse, inicialmente esta banda se muestra amplificada y a lo largo de la reacción presenta una disminución rápida en los primeros minutos de iluminación que va estabilizándose hasta recuperar la absorbancia original propia del catalizador tras los 90 minutos de estudio. Por otro lado, sobre esta banda principal aparecen 3 nuevas bandas, correspondientes a las vibraciones

 $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$ y $v_s(CH_3)$ propias del etanol que va degradándose hasta su completa eliminación durante el tiempo establecido de reacción. Asimismo, también se muestra cómo inicialmente la banda atribuida a los hidroxilos aislados (OH_{iso}, 3698 cm⁻¹) ha sido inhibida pero va recuperándose tras los primeros minutos de reacción. Este hecho ocurre con los catalizadores comerciales P25, P90, SA, PC100-L y con los catalizadores sintetizados y calcinados, pero esta banda de OH_{iso} no llega a recuperarse plenamente en el caso de los catalizadores sintetizados con tratamiento hidrotermal ni con los comerciales PC500, Hombikat ni Kronos, lo que puede relacionarse con la menor evolución en la degradación tanto del etanol como de sus subproductos.



Figura 6.5: Evolución de las bandas de agua durante la degradación de etanol sobre el fotocatalizador comercial P25 en la región 4000-2400 cm⁻¹

En el estudio de degradación de etanol, el seguimiento en el tiempo de iluminación UV se ha realizado tomando medidas cada minuto durante los primeros minutos para poder garantizar que se observa la degradación del etanol y la formación de los primeros subproductos, que en algunos casos también son rápidamente degradados. A continuación se toman mediciones cada 2 minutos de iluminación hasta llegar a 20 minutos totales de reacción, momento a partir del cual dicha reacción se ralentiza, por lo que se toman medidas cada 5 minutos hasta llegar a 40 minutos de iluminación, cada 10 minutos hasta alcanzar la hora de reacción y, finalmente 2 medidas cada 15 minutos hasta completar los 90 minutos totales de reacción.

Durante este período de muestreo, en el caso del catalizador P25 (Figura 6.6) se puede observar que tras los primeros minutos de iluminación aparece una nueva banda situada en 1132 cm⁻¹. Esta banda también ha sido observada en el espectro del acetaldehído adsorbido sobre TiO₂ y se atribuye a la vibración v(C-C) (Yu y Chuang, 2007) y es degradada en los primeros 10 minutos de reacción. También durante estos primeros minutos de iluminación, emergen nuevas bandas a 1540 y 1436 cm⁻¹ que son atribuidas a las vibraciones v(COO)_{as} y v(COO)_s de acetatos bidentados y que se van degradando lentamente durante todo el tiempo que dura la reacción, quedando aún un remanente al finalizar el tiempo establecido. Finalmente, pasados los 7 primeros minutos de iluminación, aparece otra nueva banda que se corresponde con los carbonatos, situada en 1473 cm⁻¹ (Ma *et al.*, 2013), la cual tampoco llega a ser degradada en su totalidad.

Este proceso ocurre de manera muy similar, con diferencias en los tiempos y/o intensidad de las bandas, en aquellos fotocatalizadores que presentan fase anatasa y rutilo en su composición (P25, P90 y los fotocatalizadores sintetizados y calcinados), así como en el fotocatalizador comercial Kronos, el comercial Hombikat y el sintetizado Z-7950, los cuales solamente presentan fase anatasa.



Figura 6.6: Evolución de la degradación de etanol sobre el fotocatalizador comercial P25 en la región 1800-1000 cm⁻¹

Otro modelo de evolución en la degradación del etanol se puede apreciar en la Figura 6.7, donde se muestra la evolución de las bandas en la degradación de etanol con el fotocatalizador sintetizado HT-FSO. Esta evolución sirve de ejemplo para los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal, así como para el catalizador PC100-L, los cuales muestran un comportamiento muy similar en la degradación de este compuesto.

En este caso, no se muestra la banda a 1132 cm^{-1} que indicamos anteriormente que se correspondía con la vibración v(C-C) del acetaldehído. Sin embargo, cuando ya ha tenido lugar más de la mitad del tiempo de reacción, en estos catalizadores aparece una banda ancha sobre 1680 cm⁻¹. Algunos estudios indican que la interacción del acetaldehído con la superficie del catalizador puede tener lugar directamente con los átomos de Ti⁺⁴ superficiales dando lugar a una banda sobre 1693 cm⁻¹ de mucha mayor intensidad que la correspondiente a la vibración v(C-C), así como también puede tener lugar con las vacantes de oxígeno superficiales dando lugar a una banda más débil a números de onda más bajos (aproximadamente sobre 1677 cm⁻¹) ((Yu y Chuang, 2007); (Murakami *et al.*, 2009)). Teniendo en cuenta las descripciones indicadas en la bibliografía, los resultados obtenidos en el presente estudios parecen indicar que el acetaldehído está interaccionando con las vacantes de oxígeno durante la degradación del etanol con estos catalizadores. Además, también aparece una nueva banda en los últimos minutos de reacción situada sobre 1710 cm⁻¹, la cual ha sido atribuida a la presencia de ácido acético sobre la superficie del fotocatalizador.

Además de estas nuevas bandas, cabe destacar que en este tipo de fotocatalizadores la intensidad de las bandas iniciales de etanol son mucho mayores y su degradación más lenta, permaneciendo los acetatos más estables en el tiempo de iluminación, mostrándose en menor medida las bandas correspondientes a los acetatos bidentados (1430 y 1540 cm⁻¹) y no llegándose a formar la banda propia de los carbonatos (1473 cm⁻¹). Por último, únicamente en los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal y en el comercial Hombikat aparece una banda muy pequeña en 1925 cm⁻¹ que desaparece en los primeros 15 minutos de reacción y que es característica del etanol, como se puede apreciar en la Figura 6.2. Esto puede indicar que en estos fotocatalizadores el etanol permanece adsorbido en la superficie en mayor cantidad que en los demás catalizadores estudiados.



Figura 6.7: Evolución de la degradación de etanol sobre el fotocatalizador sintetizado con tratamiento hidrotermal HT-FSO en la región 1800-1000 cm⁻¹

En tercer lugar, tenemos el ejemplo de degradación de etanol mostrada por el fotocatalizador comercial PC500, la cual es parecida a la que presentan los catalizadores comerciales Hombikat y Kronos, donde la evolución de las bandas es similar a la mostrada por los catalizadores que siguen la evolución de la Figura 6.7, pero a un ritmo más lento, apareciendo la banda de 1680 cm⁻¹ atribuida al acetaldehído sólo en los últimos minutos de reacción y sin llegar a aparecer la banda indicada como ácido acético en superficie (1710 cm⁻¹). Estos catalizadores también muestran una importante intensidad en sus bandas iniciales de etanol, siguiendo una lenta degradación de las mismas.



Figura 6.8: Evolución de la degradación de etanol sobre el fotocatalizador comercial PC500 en la región 1800-1000 cm⁻¹

Por último, es importante destacar que el catalizador comercial Kemira, el cual sólo posee fase rutilo en su composición, no muestra adsorción de etanol en 1050 ni 1090 cm⁻¹, con los cual no es posible hacer un seguimiento de su degradación, ni se produce formación de acetatos. Únicamente se muestran unas ligeras bandas correspondientes a la adsorción de etanol sobre 2900-3000 cm⁻¹ que desparecen según avanza la iluminación y otras nuevas bandas entre 1400 y 1600 cm⁻¹ que permanecen inamovibles durante todo el tiempo de iluminación del experimento.



Figura 6.9: Espectro FTIR de la adsorción inicial de etanol y espectro FTIR tras 90 minutos de iluminación UV sobre el fotocatalizador comercial Kemira en la región 4000-1000 cm⁻¹

6.1.2.1. <u>Comparación de la absorbancia inicial de etanol</u>

A continuación se va a realizar una comparativa entre la absorbancia máxima inicial de etanol (banda a 1050 cm⁻¹) adsorbido en la superficie de cada catalizador. Este valor ha sido medido tomando puntos de referencia iguales para realizar una corrección de la línea 0 en todos los fotocatalizadores, de modo que sea posible comparar los valores de todos los fotocatalizadores con independencia de la absorbancia de su línea base original.

Como puede apreciarse, en las condiciones y tiempo de adsorción de estos experimentos los fotocatalizadores de mayor área superficial (a excepción del Kronos) y aquellos que sólo presentan fase anatasa en su estructura (excepto el Z-7950) son los que muestran una mayor intensidad en la banda atribuida al etanol adsorbido en superficie. La proporción de intensidad observada en esta Figura 6.10 es muy similar a la observada en la Figura 5.54 de los centros ácidos de Lewis, con variaciones en el HT-ET, PC100-L, SA y Hombikat, que ven aumentada su proporción con respecto a los otros catalizadores y el Kronos, que la ve disminuida. Esta intensidad en la adsorción de etanol es entre 4 y 7 veces mayor que la que presentan los catalizadores sintetizados y

calcinados y aquellos con un pequeño porcentaje de rutilo en su composición, lo cual puede explicar que la degradación del etanol en estos fotocatalizadores sea más lenta y que no se lleguen a generar y/o degradar los subproductos que vemos en los catalizadores de menor área como los acetatos o carbonatos.

En este gráfico también puede destacarse que los catalizadores que presentan mayor absorbancia inicial de etanol son los que logran una degradación hacia ácido acético (Figura 6.7) y además una vez avanzada la degradación se muestran las bandas de acetaldehído (1680 cm⁻¹) que indican la posible interacción con las vacantes de oxígeno durante la degradación del etanol con estos catalizadores, mientras que cuando esta adsorción inicial es menor, el fotocatalizador puede degradar el etanol, directamente y desde los primeros minutos de reacción, en acetaldehído (1132 cm⁻¹).



Figura 6.10: Absorbancia del espectro FTIR en 1050 cm⁻¹ (absorción inicial de etanol) en valor absoluto de todos los fotocatalizadores

Por otro lado, si relacionamos la adsorción inicial de etanol con el área BET de cada fotocatalizador vemos un incremento importante en los catalizadores sintetizados y calcinados, así como en el comercial SA, coincidiendo con que estos son algunos de los catalizadores que presentan más vacantes de oxígeno superficiales. Sin embargo, los catalizadores comerciales P25, P90 y PC100-L mantienen un orden similar con

independencia de su área, mientras que aquellos catalizadores que presentan mayor área parecen mostrar una relación pequeña.



Figura 6.11: Relación entre la cantidad máxima de etanol y el área superficial BET $(x10^{-3})$

6.1.2.2. <u>Degradación de etanol y sus subproductos para cada</u> <u>fotocatalizador</u>

En este apartado se van a presentar, de manera individual, los resultados de degradación del etanol y su principal subproducto (acetatos) durante los 90 minutos de reacción por iluminación UV. Estos valores han sido evaluados midiendo el valor de cada una de las bandas indicadas (1050 cm⁻¹ para etanol y 1436 cm⁻¹ para los acetatos) tomando puntos de referencia iguales para realizar una corrección de la línea 0 en todos los fotocatalizadores, con el fin de poder realizar una comparativa real de sus valores absolutos, descartando la posición de su línea base inicial e independientemente del tiempo de reacción.

6.1.2.2.1. P25

En este gráfico (Figura 6.12) puede observarse la degradación del etanol sobre el fotocatalizador P25 al ser iluminado con luz UV, así como la formación y posterior degradación de los acetatos generados. Los resultados muestran claramente como el acetato empieza a degradarse una vez se ha degradado la mayor parte del etanol, teniendo lugar una formación rápida de los mismos, seguida de una degradación lenta que comienza a estabilizarse y detenerse a partir de los 50 minutos de reacción, quedando un remanente de estos compuestos al finalizar la reacción.



Figura 6.12: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador P25 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.2. ET-700

En el caso del fotocatalizador sintetizado ET-700 vemos cómo la absorbancia inicial de etanol es prácticamente la mitad que en el caso del P25 (Figura 6.12) pero su degradación es muy rápida, eliminando casi la totalidad de etanol en los primeros 5 minutos. Los acetatos en este caso son generados en menor cantidad en relación con el etanol inicial pero también se logra una mayor degradación de los mismos en comparación con el P25, llegando a la práctica estabilidad a los 20 minutos de reacción.



Figura 6.13: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador ET-700 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.3. EST

La evolución de esta reacción con el fotocatalizador sintetizado y modificado con sulfúrico (EST) muestra una absorbancia inicial y una degradación de etanol similar a la mostrada por el catalizador sin modificar. Sin embargo, el EST produce una menor cantidad de acetatos y su degradación es más lenta en relación a la cantidad generada.



Figura 6.14: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador EST medida por absorbancia máxima en FTIR

El fotocatalizador FSO presenta una absorbancia inicial de etanol ligeramente superior al catalizador sin modificar (ET-700, Figura 6.13) e inicialmente no muestra presencia de acetatos. Estos comienzan a generarse desde el primer minuto de reacción, mostrando una evolución rápida aunque con una producción comedida. La degradación de los acetatos generados comienza tras los primeros 5 minutos, en cuanto la degradación de etanol finaliza, y mantiene una rápida degradación durante los 10 minutos siguientes para a continuación seguir con una degradación estable el resto de la reacción.



Figura 6.15: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador FSO medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.5. FS300

El fotocatalizador modificado FS300 es el que muestra una mayor absorbancia inicial de etanol entre los catalizadores sintetizados y calcinados, con una rápida degradación de etanol que se estabiliza en los primeros 5 minutos de iluminación. La formación de los acetatos es rápida también, generando prácticamente el doble de acetatos que los otros fotocatalizadores sintetizados y calcinados pero con una degradación lenta, destacando una estabilización que culmina con un remanente importante de este subproducto al finalizar la reacción.

~ 192 ~



Figura 6.16: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador FS300 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.6. Z-7950

En el caso del Z-7950, la degradación de etanol es rápida pero la banda presente en 1050 cm⁻¹ permanece estable en una pequeña cantidad hasta el final de la reacción. Por su parte, los acetatos están presentes en cierta cantidad desde el inicio tras la adsorción inicial de etanol y se generan en poca cantidad para a continuación ser degradados tanto los generados como los mostrados inicialmente durante los primeros 40 minutos de iluminación.



Figura 6.17: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador Z-7950 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.7. HT-ET

Tal y como se indicó en la Figura 6.10, los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal muestran una absorbancia inicial de etanol muy superior a la mostrada por los calcinados. Al observar la evolución de la degradación en el caso del fotocatalizador HT-ET (Figura 6.18), se comprueba cómo este hecho se refleja en una degradación más lenta, mostrando la banda de etanol adsorbido hasta el minuto 35 de reacción, tiempo a partir del cual los acetatos generados comienzan a degradarse. Inicialmente este catalizador también presenta una cantidad importante de acetatos (hasta 10 veces superior a la mostrada por los fotocatalizadores sintetizados) y tanto su formación como su posterior degradación son más lentas en el tiempo, alcanzando esta banda su nivel inicial al finalizar el tiempo de reacción (90 min).



Figura 6.18: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador HT-ET medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.8. HT-FSO

Este catalizador muestra la mayor absorbancia inicial de etanol entre todos los fotocatalizadores estudiados (Figura 6.10). La degradación de etanol es rápida durante los primeros minutos de iluminación aunque debido a esta mayor adsorción inicial del compuesto, la degradación continúa efectuándose hasta el minuto 40 de reacción. Por otro lado, no se aprecia una generación de acetatos destacable más allá de los presentes tras la adsorción inicial, siendo estos degradados a partir del minuto 50 de reacción.



Figura 6.19: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador HT-FSO medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.9. HT-FS300

El último fotocatalizador sintetizado estudiado ha sido el catalizador hidrotermal HT-FS300, el cual muestra una adsorción y evolución de degradación similar al observado en el HT-FSO, con una degradación de etanol más lenta en los primeros minutos aunque más estable, lo que se traduce en una degradación total de etanol también a partir del minuto 40 de iluminación. Por otro lado, los acetatos también son generados en poca cantidad con relación a la absorbancia inicial de este compuesto aunque comienzan a degradarse antes que en el caso del HT-FSO, mostrando degradación de acetatos generados desde el minuto 40 de reacción y una cantidad de acetatos inferior a la inicial a partir del minuto 50.



Figura 6.20: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador HT-FS300 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.10. PC500

El catalizador comercial PC500 muestra un comportamiento parecido al observado en los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal, con una notable adsorción de etanol y una presencia importante de acetatos desde el inicio de la reacción. La degradación de etanol, en este caso, es más lenta en el tiempo, siendo similar a la vista en el HT-ET (Figura 6.18) aunque la formación de acetatos es menor que la mostrada por dicho catalizador, siendo no obstante superior a los generados durante la reacción con los hidrotermales modificados con surfactantes. La degradación de estos acetatos generados comienza a partir del minuto 50 de iluminación pero no llega a eliminar los acetatos presentes inicialmente, reduciendo esta cantidad sólo ligeramente en el tiempo total de reacción (90 min).


Figura 6.21: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador PC500 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.11. P90

El P90 tiene una degradación relativamente rápida de etanol, con una absorbancia inicial similar a la mostrada por los catalizadores sintetizados y calcinados y algo inferior a la del P25 (Figura 6.10). Por otro lado, destaca la elevada producción de acetatos en relación a la cantidad de etanol adsorbido, así como su posterior degradación, rápida tras la producción máxima a los 10 minutos de iluminación y durante los siguientes 10 minutos y luego más comedida hasta alcanzar el valor de los acetatos iniciales al terminar el tiempo total de reacción.



Figura 6.22: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador P90 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.12. PC100-L

Este fotocatalizador muestra una absorbancia inicial de etanol superior a la de los catalizadores calcinados y los comerciales que presentan ambas fases cristalinas (anatasa y rutilo). Presenta una degradación de etanol relativamente rápida, de modo que a los 30 minutos de iluminación ya no se aprecia su banda característica. Además, es capaz de generar y degradar acetatos en mayor proporción que los fotocatalizadores hidrotermales con surfactantes e incluso degrada los acetatos presentes inicialmente.



Figura 6.23: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador PC100-L medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.13. SA

El fotocatalizador SA muestra una absorbancia inicial y degradación de etanol similar a la mostrada en el PC100-L, aunque ligeramente más rápida en sus primeros 10 minutos. Sin embargo, su producción de acetatos es menor, degradando los acetatos generados en los 15 minutos de iluminación siguientes a su concentración máxima para a luego continuar degradando los acetatos presentes inicialmente en la superficie del catalizador tras la adsorción inicial de etanol.



Figura 6.24: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador SA medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.14. Kronos

El fotocatalizador comercial Kronos, a pesar de no contener fase cristalina rutilo en su composición, tiene una absorbancia inicial y una degradación de etanol parecida a la que podemos observar en los catalizadores sintetizados y calcinados y en otros fotocatalizadores comerciales como el P25 o el P90 (Figura 6.10). Proporcionalmente, posee una cantidad inicial de acetatos mayor a la mostrada por estos catalizadores, duplicando la intensidad de esta banda en los primeros 15 minutos de iluminación para a continuación comenzar a degradar tanto los generados como parte de los presentes tras la adsorción inicial de etanol.



Figura 6.25: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador Kronos medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.15. Hombikat

En el caso del catalizador Hombikat nos encontramos con una evolución general similar a la observada en los sintetizados hidrotermales o el PC500 pero con una velocidad de degradación inferior, habiendo degradado menos de la mitad del etanol presente en los primeros 15 minutos de reacción y continuando su degradación hasta el minuto 50 de iluminación. En cuanto a la producción de acetatos, esta se produce de manera lenta, degradándose en poca cantidad durante los últimos minutos de la reacción.



Figura 6.26: Evolución de la degradación de etanol y acetatos para el fotocatalizador Hombikat medida por absorbancia máxima en FTIR

6.1.2.2.16. Kemira

Finalmente, tal y como se puede apreciar en la Figura 6.9, el etanol no es adsorbido sobre la superficie de este catalizador de modo que pueda ser posible seguir su evolución en la banda de 1050 cm⁻¹ ni se generan acetatos. Además, el espectro de la evolución de las moléculas adsorbidas sobre el Kemira permanece prácticamente inamovible durante todo el tiempo de iluminación UV.

6.1.2.3. <u>Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de</u> <u>etanol y de formación de acetatos</u>

El siguiente estudio muestra una comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de etanol obtenidas para cada fotocatalizador durante los primeros minutos de iluminación, así como las constantes de velocidad de formación de los acetatos generados durante la degradación de etanol.

En estos estudios los fotocatalizadores han mostrado una constante de velocidad aparente de orden 0, calculadas en base a la regresión lineal de la concentración de etanol o acetatos (medida mediante la absorbancia del espectro FTIR) con respecto al tiempo. A modo de ejemplo se presentan los resultados de los cálculos realizados para el fotocatalizador comercial P25:



Figura 6.27: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad de degradación aparente a través de la regresión lineal de la concentración de etanol con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO₂ (P25)



Figura 6.28: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad de formación aparente a través de la regresión lineal de la concentración de acetatos con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO₂ (P25)

En base a estos cálculos, en la Figura 6.29 se muestra la comparativa entre las constantes de degradación de etanol de todos los fotocatalizadores estudiados, a excepción del Kemira, el cual no mostró bandas de etanol tras el tiempo de adsorción del estudio.

En este estudio es importante destacar que, teniendo en cuenta que la mayor parte de los fotocatalizadores que poseen únicamente fase anatasa en su estructura cristalina presentan una absorbancia inicial de etanol muy superior a los que presentan un cierto porcentaje de rutilo (Figura 6.10), de manera general, su velocidad de degradación también es proporcional, de modo que también son estos catalizadores los que presentan mayores velocidades de degradación, aunque a lo largo del tiempo que dura el estudio no logre alcanzarse la degradación total de etanol o esta tarde más debido a su elevada concentración inicial.

Con este estudio también puede apreciarse que los catalizadores sintetizados y calcinados presentan mejores velocidades de degradación que los catalizadores comerciales P25 y P90, los cuales presentan también las dos fases cristalinas y áreas menores. En cuanto a los sintetizados con tratamiento hidrotermal, también han resultado ser más eficaces y tener una mayor velocidad de degradación que parte de los

fotocatalizadores comerciales que presentan únicamente fase anatasa y gran área superficial.



Figura 6.29: Constantes de velocidad de degradación aparente de etanol para cada fotocatalizador

De manera general, los fotocatalizadores quedan clasificados de la siguiente manera en función de su constante de velocidad de degradación de etanol:

En cuanto a la formación de acetatos, se comprueba que es muy variable, no siguiendo el mismo patrón que la degradación de etanol, pues no todos los fotocatalizadores han seguido el mismo mecanismo de degradación del etanol, produciendo por lo tanto cantidades variables de acetatos y en tiempos diferentes. En este sentido, vemos que los fotocatalizadores que presentan dos fases cristalinas tienden a generar acetatos con mayor velocidad, con excepción del HT-ET que teniendo únicamente fase anatasa posee la segunda constante de velocidad de formación de acetatos más elevada.



Figura 6.30: Constantes de velocidad aparente de formación de acetatos para cada fotocatalizador

En función de lo visto en esta Figura 6.30, las constantes de velocidad de formación de acetatos quedan de la siguiente manera:

P90 > HT-ET > FS300 > FSO > P25 > ET-700 = PC100-L > Kronos > PC500 > SA > EST > HT-FSO > Hombikat > HT-FS300 > FS300 > Z-7950

6.1.3. Discusión de resultados

En base a su capacidad de adsorción inicial de etanol, los fotocatalizadores quedarían clasificados de la siguiente manera:

$$\label{eq:HTFSO} \begin{split} \text{HT-FS300} > \text{Hombikat} > \text{PC500} > \text{HT-ET} > \text{PC100-L} > \text{SA} > \text{P25} > \text{Kronos} \\ > \text{FS300} > \text{FSO} > \text{P90} > \text{Z-7950} > \text{ET-700} > \text{EST} \end{split}$$

Mientras que la constante de velocidad de degradación de dicho compuesto es:

 $SA > HT-FSO > PC100-L > HT-FS300 > FSO > PC500 > ET-700 > HT-ET > Z-7950 \\ > Hombikat > FS300 > Kronos > EST > P90 > P25$

Donde destaca que los catalizadores sintetizados y modificados con surfactante que han tenido un tratamiento hidrotermal (HT-FSO y HT-FS300) son los que presentan una mayor eficiencia en la degradación de etanol, ya que son los que poseen mayor capacidad de adsorción inicial y son de los que mayor velocidad de degradación aparente muestran.

En función de los resultados mostrados en este estudio, se deduce que la degradación de etanol sobre los catalizadores estudiados sigue los posibles mecanismos que se detallan a continuación.

En primer lugar, la degradación de etanol comienza, como ocurre en otros alcoholes estudiados en la bibliografía, con la abstracción de un protón por medio de la reacción del alcohol con los radicales $O_b^{\bullet-}$, dando lugar al acetaldehído (Vincent, Marquaire y Zahraa, 2009).

$$CH_{3}CH_{2}OH + O_{b}^{\bullet-} \rightarrow CH_{3}CHO^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

Reacción 6.3
$$CH_{3}CHO^{\bullet} + O_{2} \rightarrow CH_{3}CHO + HO_{2}^{\bullet}$$

Reacción 6.4

Este hecho se ha observado en los primeros minutos de reacción, mostrando la formación de acetaldehído como una nueva banda formada sobre 1132 cm⁻¹, como se puede apreciar en la siguiente figura:



Figura 6.31: Espectro FTIR de la evolución del etanol adsorbido sobre el catalizador P25 tras 1 minuto de iluminación UV

A continuación, el acetaldehído puede reaccionar con los $O_b^{\bullet-}$ de manera sucesiva hasta llegar a la formación de los acetatos o reaccionar con otros radicales hacia la formación de compuestos más simples.

$$CH_{3}CHO + O_{b}^{\bullet-} \rightarrow CH_{3}CO^{\bullet} + OH^{-}$$
Reacción 6.5

$$CH_{3}CO^{\bullet} + O_{b}^{\bullet-} \rightarrow CH_{3} - COO^{-}$$
Reacción 6.6

$$CH_{3}CO^{\bullet} + O_{2} \rightarrow CH_{3} - CO(O)OO^{\bullet}$$
Reacción 6.7

$$CH_{3} - CO(O)OO^{\bullet} + O_{2}^{\bullet-} \rightarrow CO_{2} + HCOO^{-} + H_{2}O$$
Reacción 6.8

En los estudios de degradación de etanol, en el caso de los catalizadores P25, P90, HT-ET y, en menor medida, ET-700 y Kronos se ha observado una elevada generación de acetatos durante el proceso, comenzando a degradarse estos a continuación, una vez todo el etanol fue eliminado fotocatalíticamente. Sin embargo, con los demás catalizadores estudiados (a excepción del Kemira, que no muestra adsorción de etanol) las concentraciones alcanzadas en la formación de acetatos con respecto a la absorbancia inicial de etanol determinada mediante FTIR han sido significativamente menores. Estos resultados pueden indicar que en los primeros catalizadores que se han indicado el acetaldehído presente estaría siendo degradado por medio de los mecanismos mostrados en la Reacción 6.5 y en la Reacción 6.6, mientras que en el resto de catalizadores en más probable que tengan lugar los mecanismos de la Reacción 6.7 y Reacción 6.8.

Por otro lado, los catalizadores EST, SA, PC100-L, Hombikat y los hidrotermales sintetizados en esta tesis, presentan un elevado número de vacantes de oxígeno subsuperficiales, especialmente en el caso de los dos primeros, lo cual haría predominante en estos casos el mecanismo de formación de radicales $O_2^{\bullet-}$, como se indica en las siguientes ecuaciones:

$$Ti_{(vacantes)}^{3+} + O_2 \rightarrow Ti^{4+} + O_2^{\bullet}$$

Reacción 6.9
$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$$

Reacción 6.10

~ 206 ~

$$O_2^{\bullet-} + h^+ \rightarrow O_2$$

Reacción 6.11

Por otra parte, además de los mecanismos indicados, el etanol puede reaccionar con otros radicales generados durante el proceso de fotorreacción, conjuntamente con los $O_b^{\bullet-}$ y el $O_2^{\bullet-}$. En base a lo visto hasta el momento, se puede indicar que junto con los mecanismos ya indicados, las reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de estudio son las siguientes ((Topalian *et al.*, 2013); (Henderson *et al.*, 2003)):

```
TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+
                              Reacción 6.12
                            e^- + O_2 \rightarrow O_2^-
                               Reacción 6.13
                        Ti^{+4} + e^- \rightarrow Ti^{+3}
                              Reacción 6.14
                          H^+ + e^- \rightarrow H^\bullet
                              Reacción 6.15
                    h^+ + H_2 O \rightarrow OH^+ + H^+
                               Reacción 6.16
                         O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}
                              Reacción 6.17
                  HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2
                              Reacción 6.18
                 H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-
                               Reacción 6.19
         CH_3 - CH_2O^- + h^+ \rightarrow CH_3 - CH_2O^\bullet
                              Reacción 6.20
  CH_3 - CH_2O^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3 - CH_2O^{\bullet} + OH^-
                               Reacción 6.21
  CH_3 - CH_2OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3 - CH_2O^{\bullet} + H_2O
                               Reacción 6.22
CH_3 - CH_2OH + HO_2^{\bullet} \rightarrow CH_3 - CHO_2O^{\bullet} + H_2O_2
                              Reacción 6.23
      CH_3 - CH_2O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O
                              Reacción 6.24
     CH_3 - CH_2O^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CH_3CHO + H_2O_2
                               Reacción 6.25
```

 $\sim 207 \sim$

 $CH_3 - CH_2OH + 2h^+ \rightarrow CH_3CHO + 2H^+$ Reacción 6.26 $CH_3 - CH_2O^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O^{\bullet-}$ Reacción 6.27 $CH_3 - CH_2O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3COOH + H_2$ Reacción 6.28 $CH_3 - HCOH + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3COOH + H_2$ Reacción 6.29 $CH_3 - CH_2O_{ads} + h^+ + O_{lattice} \rightarrow CH_3COO^- + 2H^+$ Reacción 6.30 $CH_3 - CH_2OH_{ads} + 2h^+ + O_{lattice} \rightarrow CH_3COOH + 2H^+$ Reacción 6.31 $CH_3CHO + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3COOH + H^{\bullet}$ Reacción 6.32 $CH_3COO^- + h^+ \rightarrow CH_3COO^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2$ Reacción 6.33 $CH_3COO^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow CO_2 + CH_3^{\bullet} + OH^-$ Reacción 6.34 $CH_3CO0^{\bullet} + 2O_2^{\bullet-} \rightarrow 2CO_2 + H_2O + OH^-$ Reacción 6.35 $CH_3^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_3OH$ Reacción 6.36 $CH_3O^- + h^+ \rightarrow CH_3O^{\bullet}$ Reacción 6.37 $CH_3O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CH_2O + H_2O$ Reacción 6.38 $CH_30^{\bullet} + 0^{\bullet-}_2 \rightarrow HCO0^- + H_2O$ Reacción 6.39 $CH_2O + {}^{\bullet}OH \rightarrow HCOOH + H^{\bullet}$ Reacción 6.40

Según se indica en estos mecanismos, el etanol puede oxidarse al reaccionar con los huecos, los radicales ${}^{\bullet}OH$ y/o HO_2^{\bullet} fotogenerados (Reacción 6.20 a Reacción 6.23) y generar el radical $CH_3 - CH_2O^{\bullet}$. Por su parte, el acetaldehído se puede formar a través de los radicales ${}^{\bullet}OH$ y HO_2^{\bullet} (Reacción 6.24 y Reacción 6.25) o reaccionando directamente el etanol con los huecos (Reacción 6.26).

Reacción			$E^{0}(V)$ vs. SHE
$CH_3CHO + 2H^+ + 2e^-$	$\stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow}$	C_2H_5OH	-0.197
$CH_3COO^- + 3H^+ + 2e^-$		$CH_3CHO + H_2O$	-0.580
$CO_2 + 7H^+ + 8e^-$		$CH_3COO^- + 2 H_2O$	-0.290

Tabla 6.2 - Potenciales redox de reducción

La Tabla 6.2 muestra los potenciales redox de reducción de acetaldehído a etanol, de acetato a acetaldehído y de CO_2 a acetato. Observando estos potenciales, se puede deducir que la oxidación de acetaldehído a acetato está más favorecida que la del etanol a acetaldehído, razón por la cual es más probable que no se observe acetaldehído en la superficie del catalizador a no ser que este esté estabilizado interaccionando con las vacantes de oxígeno, lo cual se corresponde con el acetaldehído observado en catalizadores como los sintetizados hidrotermales o el PC100-L, que se aprecia una vez avanzada la reacción y como una banda sobre 1680 cm⁻¹, como muestra la siguiente figura del catalizador hidrotermal HT-FSO en el tiempo 60 min de iluminación UV:



Figura 6.32: Espectro FTIR de la evolución del etanol adsorbido sobre el catalizador HT-FSO tras 60 minutos de iluminación UV

A modo de resumen, de los estudios de degradación de etanol realizados en esta tesis se puede concluir que:

- Los catalizadores que presentan una combinación de fases anatasa-rutilo no presentan constantes de degradación de este compuesto superiores a los catalizadores que solo poseen fase anatasa. Este hecho implica que en los estudios en fase gaseosa la transferencia de los electrones fotogenerados entre fases no tiene lugar.
- En los catalizadores P25, P90 y HT-ET se observa una elevada formación de acetatos que se degradan cuando la concentración superficial de etanol ha disminuido o ha sido degradada considerablemente. Esta degradación es significativamente más lenta que la del etanol, excepto en el caso del P90. Por esta razón, en estos catalizadores se podrían proponer los siguientes mecanismos de degradación del etanol:

$$CH_3 - CH_2O^- + h^+ \rightarrow CH_3 - CH_2O^{\bullet} \text{ (Reacción 6.20)}$$

$$CH_3 - CH_2O^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O \text{ (Reacción 6.27)}$$

$$CH_3CO^{\bullet} + O_b^{\bullet-} \rightarrow CH_3 - COO^- \text{ (Reacción 6.6)}$$

 Por otro lado, en los catalizadores ET-700, EST y FSO las concentraciones de acetatos detectadas en la superficie son muy inferiores a las observadas en los tres catalizadores indicados en el párrafo anterior. En estos catalizadores se podría proponer el siguiente mecanismo de degradación de etanol:

$$\begin{array}{l} CH_{3} - CH_{2}OH + 2h^{+} \rightarrow CH_{3}CHO + 2H^{+} \mbox{ (Reacción 6.26)} \\ CH_{3}CHO + O_{b}^{\bullet-} \rightarrow CH_{3}CO^{\bullet} + OH^{-} \mbox{ (Reacción 6.5)} \\ CH_{3}CO^{\bullet} + O_{2} \rightarrow CH_{3} - CO(O)OO^{\bullet} \mbox{ (Reacción 6.7)} \\ CH_{3} - CO(O)OO^{\bullet} + O_{2}^{\bullet-} \rightarrow CO_{2} + HCOO^{-} + H_{2}O \mbox{ (Reacción 6.8)} \end{array}$$

La baja concentración de acetatos en estos catalizadores también puede ser debida a la interacción del acetaldehído con las vacantes de oxígeno, la cual daría lugar a la formación de buteno y la consecuente neutralización de las vacantes (Pomalaza *et al.*, 2020).

 Finalmente, en los demás catalizadores estudiados (excepto el Kemira que no muestra degradación) el comportamiento es intermedio, indicando que pueden estar teniendo lugar ambos mecanismos.

~ 210 ~

Catalizador	Hidratación inicial	Línea base	Hidratación después de <i>hv</i>	Reacciona con [•] OH
P25	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
ET-700	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
EST	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
FSO	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
FS300	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
Z-7950	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
HT-ET	Igual	Aumenta	No se modifica	No
HT-FSO	Igual	Disminuye	Disminuye	No
HT-FS300	Igual	Disminuye	No se modifica	No
PC500	Disminuye	Disminuye	No se modifica	No
P90	Disminuye	Aumenta	Disminuye	No
PC100-L	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
SA	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
Kronos	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
Hombikat	Aumenta	Disminuye	No se modifica	No
Kemira	Aumenta	Disminuye	No se modifica	No

Tabla 6.3: Resumen de las principales características de cada catalizador tras la reacción con etanol

6.2. AMONÍACO

El amoníaco es un compuesto químico de nitrógeno con la fórmula química NH₃. Se trata de un gas incoloro de olor muy penetrante, conocido también como amoníaco gaseoso o amoníaco anhidro, el cual puede ser comprimido y transformarse en líquido bajo presión. Cuando este amoníaco es disuelto en agua se denomina como amoníaco líquido, amoníaco acuoso o amoníaco en solución. En agua, la mayor parte del amoníaco se transforma en su forma iónica, conocida como iones de amonio y representada por la fórmula NH₄⁺ (Pulluaim, 2016).

Se trata de un compuesto más ligero que el aire, cuya densidad es 0,589 veces la del aire de la atmósfera y se condensa fácilmente por sus fuertes puentes de hidrógeno entre las moléculas. En su forma líquida hierve a -33,3°C y se congela a -77,7°C en cristales blancos. Por otro lado, el amoníaco se puede desodorizar fácilmente reaccionando con algún ácido. Así se forman sales de amonio sin olor, ya que se comporta como una base.



Figura 6.33: Pictogramas de seguridad del amoníaco en solución (Merck-Group, 2018)

Tabla 6.4: Propiedades físico-químicas del amoníaco en solución acuosa al 25% (Merck-Group,2018)

Fórmula química	NH ₃	Estructura Química
Masa Molecular	17,03 g·mol ⁻¹	N
Punto de ebullición	37,3°C	
Punto de fusión	-57,5°C	н Т н
Densidad	0,903 g⋅cm ⁻³	11

El amoníaco es de gran importancia para las plantas, animales y seres humanos. Se encuentra presente en el agua, el suelo y el aire y es una fuente de nitrógeno necesaria para plantas y animales, contribuyendo a sus necesidades nutricionales y siendo un precursor de fertilizantes. Más del 80% del amoníaco que es producido en plantas químicas es utilizado para fabricar abonos o bien de es aplicado directamente como abono. Entre los demás usos de este compuesto podemos encontrar su utilización en industrias textiles, plásticos, explosivos, en la producción de pulpa y papel, alimentos y bebidas, productos de limpieza domésticos, refrigerantes y otros productos.

Debido a que el amoníaco se produce naturalmente en el ambiente, ya que es producido por la putrefacción de la materia nitrogenada proveniente de plantas y animales, los seres humanos estamos expuestos rutinariamente a bajos niveles de amoníaco en el aire, el suelo y el agua. Por ejemplo, el amoníaco existe naturalmente en el aire en niveles entre 1 y 5 partes en un billón de partes de aire (ppb) y se encuentra de manera común en el agua de lluvia. Este compuesto es esencial para los mamíferos y es necesario para la síntesis de material genético y proteínas, jugando también un papel en el mantenimiento del equilibrio ácido-base en los tejidos de mamíferos y, sin embargo, pese a su gran uso e importancia, también es cáustico y peligroso. Por otro lado, en cuanto a toxicidad se refiere, aunque en bajas concentraciones no suele ser perjudicial para seres humanos o mamíferos ya que estos poseen elementos en su sangre que evitan su almacenamiento, los peces y anfibios no tienen este mecanismo, pues normalmente eliminan el amoníaco de sus cuerpos con excreción directa. Por esta razón, incluso en concentraciones diluidas es altamente tóxico para animales acuáticos, y por ello es clasificado como "peligroso para el ambiente", incluyéndose en "muy tóxico para los organismos acuáticos" (H-400) según las declaraciones -H de las fichas de seguridad del compuesto (Merck-Group, 2018).

El amoníaco puede ser nocivo para el ser humano a elevadas concentraciones por inhalación, contacto con la piel o ingestión, pudiendo causar irritación o quemaduras en la piel, irritación de garganta, inflamación de los pulmones, daño a las vías respiratorias y los ojos, llegando incluso a producir edema pulmonar o la muerte (Pulluaim, 2016).

En la realización de estos estudios, el fotocatalizador fue impregnado en oscuridad con el vapor generado al burbujear aire sobre una disolución comercial líquida de amoníaco 25% durante 60 minutos. Como se mostró en la Figura 3.8, la mezcla gaseosa resultante de burbujear aire a través de este sistema atraviesa un reactor

cilíndrico de vidrio de 150 x 4 mm que contiene 0,02g de catalizador depositado y expandido en su interior. A continuación y de manera análoga a lo explicado en el apartado 6.1, tras este tiempo de adsorción, el fotocatalizador fue extraído rápida y cuidadosamente y situado entre dos ventanas de CaF_2 para su análisis mediante FTIR, permaneciendo inmóvil en este sistema durante todo el proceso de iluminación y medición del estudio de degradación.

6.2.1. Adsorción inicial de amoníaco

En el capítulo 5, apartado 5.5.2 se realizó una explicación sobre las principales bandas vistas en FTIR generadas por la adsorción de amoníaco sobre la superficie de los catalizadores para poder explicar la caracterización superficial a través de los centros ácidos de Brönsted y Lewis. A modo de recordatorio, en este apartado se indica que la interacción inicial del amoníaco con la superficie de los fotocatalizadores basados en TiO₂ puede dar lugar a cuatro tipos de banda diferentes:

- Una primera banda centrada próxima a 1450 cm⁻¹ que corresponde con los denominados centros de Brönsted y que se atribuye a la presencia de NH₄⁺ fisisorbido (Murcia *et al.*, 2013).
- Otra banda sobre 1200 cm⁻¹ atribuida a amoníaco adsorbido en centros ácidos de Lewis ((Davydov, 1990); (Gluhoi, Lin y Nieuwenhuys, 2004)) y que aumentan su fuerza a medida que aumenta la longitud de onda (El-Alami, Sousa, *et al.*, 2017).
- Una banda intermedia en 1330 cm⁻¹ que se observa en la mayor parte de los fotocatalizadores y que se corresponde con los denominados centros de Ruptura, que se forman por la proximidad de los centros de Brönsted y Lewis y donde puede romperse las moléculas de agua (Murcia *et al.*, 2013).
- Una última banda centrada sobre 1100 cm⁻¹ y que sólo muestran algunos fotocatalizadores, la cual indica la presencia de centros de Lewis débiles, producidos por la interacción del hidrógeno del amoníaco con los átomos de oxígeno de la cadena del óxido metálico (Davydov, 2003).

También como recordatorio y para facilitar la comprensión del lector en este capítulo, se va a volver a exponer la gráfica de la figura 5.47, donde se pueden apreciar

las principales bandas iniciales de amoníaco adsorbido sobre la superficie de los catalizadores con base de TiO_2 .



Figura 6.34: Ejemplo de espectro FTIR inicial de la adsorción de NH_3 sobre un fotocatalizador con base de TiO_2 (P25 comercial) en la región 1800-1000cm⁻¹ (repetición de la figura 5.47)

En las siguientes figuras se va a mostrar el espectro inicial de cada fotocatalizador tras 1 hora de adsorción en atmósfera de amoníaco 25% burbujeado con aire. Estas gráficas han sido divididas en 2 grupos, una con los catalizadores sintetizados y otra con los comerciales utilizados en esta tesis, con el fin de poder observar de manera más clara las diferencias iniciales entre los mismos.

En este caso se han remarcado las bandas principales ya mencionadas correspondientes a los centros ácidos de Brönsted y Lewis, centros de Ruptura, y centros ácidos de Lewis débiles, así como una banda sobre 1550 cm⁻¹ presente solamente en algunos fotocatalizadores y que aparece en forma de hombro sobre la banda del agua (1640 cm⁻¹) que ha sido atribuida a la formación de nitratos en la superficie.

Asimismo, tras la adsorción de amoníaco también se han observado diferencias en la posición de la línea base de los espectros con respecto a las propias de cada fotocatalizador, así como variaciones en la intensidad y ancho de banda características de la hidroxilación superficial (banda centrada sobre 3400 cm⁻¹) y en la banda de hidroxilos aislados (3698 cm⁻¹).

En el caso de los fotocatalizadores sintetizados utilizados en este estudio (Figura 6.35), se puede observar como todos ellos han sufrido un aumento en la posición de su línea base tras la adsorción, así como en la intensidad sus bandas de hidroxilación, destacando especialmente la deformación de la banda ancha en el fotocatalizador HT-ET, que muestra un desplazamiento hacia números de ondas mayores de la banda sobre 3400 cm⁻¹ y hacia números de ondas menores desde la de 3200 cm⁻¹.

Además, en el caso de los fotocatalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal se observa la desaparición de la banda de los hidroxilos aislados, situada sobre 3698 cm⁻¹, mientras que en los catalizadores que han sido calcinados esta banda permanece aunque se ve reducida en su intensidad en algunos casos. Asimismo, tal y como se vio en el correspondiente capítulo de caracterización, se aprecia que es en estos fotocatalizadores hidrotermales donde se forman centros ácidos de Lewis débiles (1100 cm⁻¹), además de en el ET-700, el EST y el Z-7950.

En cuanto a la intensidad de las bandas de amoníaco, tal y como se mostró en el apartado 5.5.2.1., los centros medidos en valores absolutos de absorbancia, tomando como referencia los mismos puntos para crear un valor de línea 0 que nos permita medir y comparar la altura relativa de cada banda de manera absoluta, quedan de la siguiente manera:

Centros ácidos de Brönsted:

HT-ET > HT-FSO > Z-7950 > HT-FS300 > EST > P25 > ET-700 > FS300 > FSO

Centros ácidos de Lewis:

HT-ET > HT-FSO > HT-FS300 > P25 > EST > FSO = FS300 > Z-7950 > ET-700

Centros de Ruptura:

HT-ET > ET-700 > FS300 > EST > FSO > P25 > Z-7950 > HT-FSO > HT-FS300

Centros de Lewis Débiles:

$$HT-ET > HT-FSO > HT-FS300 > EST > Z-7950 > ET-700$$

En base a estos resultados, se aprecia que el fotocatalizador sintetizado HT-ET es el que presenta una mayor adsorción de amoníaco, siendo el que presenta mayor intensidad en todas las bandas estudiadas. A continuación, los catalizadores que muestran mayor intensidad en los centros ácidos son los que han sido modificados con surfactantes y sometidos a tratamiento hidrotermal, con excepción de los centros de ruptura, donde estos catalizadores son los que menor intensidad muestran.



Figura 6.35: Espectro inicial de la adsorción de amoníaco sobre los fotocatalizadores sintetizados

Por otro lado, en cuanto a los estudios realizados con los fotocatalizadores comerciales (Figura 6.36), se aprecia un aumento considerable en la posición de la línea base, con excepción del P25 y el Hombikat, que permanecen casi en la misma posición y el Kemira, que es el único catalizador de todos los estudiados que disminuye su línea base con la adsorción de amoníaco, siendo destacable el aumento en los catalizadores P90 y Kronos, ambos con un aumento de casi una unidad de absorbancia con respecto a la mostrada en los espectros del fotocatalizador sin tratar.

En lo referente a la intensidad de sus bandas de hidroxilación, al igual que en el caso de los sintetizados, los fotocatalizadores comerciales también muestran un aumento considerable en la intensidad de dichas bandas, mostrando además una deformación importante hacia números de onda mayores y menores en la banda ancha formada inicialmente por las bandas a 3400 y 3200 cm⁻¹ en los fotocatalizadores PC500, PC100-L y Kronos, y recuperándose este ensanchamiento en el caso del Hombikat. Además, coincide que es en estos tres fotocatalizadores donde se produce un ensanchamiento de la banda de hidroxilación donde desaparece la banda correspondiente a los hidroxilos aislados (3698 cm⁻¹), siendo esta banda muy débil en el caso del Hombikat, siendo también los fotocatalizadores que presentan centros de Lewis débiles (1100 cm⁻¹), con excepción del PC100-L que carece de dicha banda.

Por último, en base a la intensidad de las bandas de adsorción de amoníaco principales, medidas como valor de la absorbancia tomando los mismos puntos 0 de referencia para poder realizar la comparativa en valores absolutos, los fotocatalizadores comerciales quedan clasificados de la siguiente forma:

Centros ácidos de Brönsted:

PC500 > Kronos > Hombikat > PC100-L > P90 > Kemira > SA > P25

Centros ácidos de Lewis:

PC500 > Kronos > Hombikat > SA > P25 > P90 > PC100-L

Centros de Ruptura:

PC100-L > PC500 > Kronos > P90 > Hombikat > SA > P25

Centros de Lewis Débiles:

Kronos > PC500 > Hombikat

En este caso se observa que los fotocatalizadores que mayor intensidad presentan en sus bandas son principalmente aquellos que muestran mayor área superficial, destacando el comportamiento del PC100-L que muestra muy poca intensidad en sus centros ácidos de Lewis y nada en los de Lewis débiles y sin embargo

~ 218 ~

es quien mayor intensidad presenta en los centros de ruptura. También es importante recordar que el catalizador Kemira, que es el único estudiado que posee únicamente fase rutilo en su estructura cristalina, solamente adsorbe el amoníaco en los centros ácidos de Brönsted, tal y como se indicó en su correspondiente capítulo de caracterización.



Figura 6.36: Espectro inicial de la adsorción de amoníaco sobre los fotocatalizadores comerciales

6.2.2. Estudio de la degradación de amoníaco y sus subproductos

Una vez terminado el tiempo de adsorción de amoníaco estipulado y tras realizar la primera medida que muestra la modificación de la superficie del fotocatalizador con la adsorción inicial de amoníaco formando las diferentes bandas estudiadas en el apartado anterior (6.2.1), se procedió a estudiar la degradación de estas bandas amoníaco y la formación de nuevos subproductos generados tras la exposición de la muestra a luz UV. Estos estudios se llevaron a cabo manteniendo la muestra inmóvil entre ventanas de CaF₂ para su seguimiento mediante FTIR, garantizando que la muestra permanecía en oscuridad entre las medidas. Los tiempos de exposición a la luz UV han sido los mismos que los utilizados en los estudios de degradación de etanol mostrados en esta tesis (6.1.2), tomándose medidas a intervalos cortos de tiempo durante los primeros minutos de exposición para realizar un estudio más exhaustivo de la evolución de las bandas iniciales y ampliando el tiempo de exposición después de los primeros 40 minutos hasta llegar a un tiempo total de degradación de 90 minutos.

En los siguientes apartados se presentará la evolución general de las bandas generadas a lo largo del tiempo de exposición, así como se detallará el seguimiento de las bandas principales medidas en cada tiempo exposición.

6.2.2.1. Evolución general de la degradación de amoníaco y sus subproductos

Para poder examinar la evolución general de las bandas producidas durante esta reacción se va a dividir este estudio en diferentes gráficas para poder conocer por un lado, la evolución de las bandas de agua adsorbida (banda entre 4000 y 2400 cm⁻¹) y por otro las bandas generadas y degradadas por la adsorción del amoníaco propiamente (bandas entre 2250 y 1000 cm⁻¹). Estos estudios se expondrán además a modo de ejemplo con diferentes fotocatalizadores comerciales y/o sintetizados con el fin de reflejar las diferentes evoluciones que pueden presentar los catalizadores según sus características propias.

6.2.2.1.1. Evolución de las bandas de agua adsorbida

En los estudios de adsorción y degradación mediante iluminación UV de amoníaco los fotocatalizadores muestran dos comportamientos diferentes en la evolución de sus bandas de agua, más concretamente, en la banda ancha centrada sobre 3400 cm⁻¹. La Figura 6.37 muestra, tomando como ejemplo la evolución durante los 90 minutos de iluminación de las bandas de agua del fotocatalizador comercial P25, cómo tras el aumento inicial de esta banda durante la adsorción de amoníaco, a través de la iluminación y mientras tiene lugar la degradación de los otros productos en superficie, la banda de agua se va recuperando mostrando una disminución continua y relativamente rápida durante los primeros 20-30 minutos de reacción para luego continuar con una disminución menor hasta estabilizarse en los últimos minutos de reacción con una intensidad similar a la mostrada por este fotocatalizador sin adsorber.



Figura 6.37: Evolución de las bandas de agua durante la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador comercial P25 en la región 4000-2400 cm⁻¹

Este mismo patrón de disminución progresiva y rápida en sus primeros minutos hasta recuperar la intensidad original de las bandas de agua en la superficie la observamos también en los fotocatalizadores sintetizados y calcinados (ET-700, EST, FSO, FS300 y Z-7950), en el comercial SA de manera menos notable ya que el aumento inicial de esta banda fue menor que en otros fotocatalizadores y en el PC100-L, en este último mostrando una estabilidad de la banda en los primeros minutos de iluminación y un descenso mayor a partir del minuto 15 de reacción.

Por otro lado, la Figura 6.38 se aprecia otro modelo de evolución de las bandas de agua, tomando en este caso como ejemplo el catalizador sintetizado HT-FSO. En este tipo de fotocatalizadores la banda centrada sobre 3400 cm⁻¹ a pesar de verse aumentada (de manera variable según cada catalizador) tras la adsorción de amoníaco, durante el estudio con iluminación UV no se aprecia una disminución notable de dicha banda hasta recuperar su intensidad original propia del catalizador previa a la adsorción, sino que permanece constante o disminuye en poca proporción en los 90 minutos de estudio.

Este tipo de evolución se observa en los fotocatalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal (HT-ET, HT-FSO y HT-FS300) donde la disminución solo es apreciable en los últimos minutos de iluminación o no es significativa, al igual que en

los comerciales Kemira, PC500 y Kronos. Además, en los fotocatalizadores Hombikat y P90 se aprecia una evolución similar, muy lenta y donde no se alcanza la intensidad original de esta banda en el tiempo total de iluminación UV.



Figura 6.38: Evolución de las bandas de agua durante la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador sintetizado HT-FSO en la región 4000-2400 cm⁻¹

6.2.2.1.2. Evolución de las bandas de amoníaco y subproductos generados

En este apartado se van a exponer los gráficos de la evolución de 3 fotocatalizadores que muestran una adsorción inicial diferente de amoníaco y una degradación y generación de nuevos subproductos también diferentes entre sí.

El primer ejemplo que se muestra es el caso del fotocatalizador comercial P25 (Figura 6.39). Los fotocatalizadores que siguen este tipo de degradación muestran una intensidad de absorbancia inicial menor. Durante los primeros minutos de iluminación se observa una disminución notable de la banda atribuida a los centros ácidos de Lewis (sobre 1200 cm⁻¹) a la vez que se aprecia un aumento progresivo de la banda de los centros de ruptura (1330 cm⁻¹), la cual posteriormente comienza a disminuir a partir del minuto 20 de iluminación. Cuando comienza esta disminución, se aprecia al mismo tiempo un ensanchamiento de la banda y la formación de nuevas bandas en 1260 y 1570

~ 222 ~

 cm^{-1} que han sido atribuidas a nitratos mono y bidentados, siendo la banda de 1570 cm^{-1} intensa y bien definida.

Por otro lado, la banda característica de los centros ácidos de Brönsted (1450 cm⁻¹) sufre un ligero aumento en los primeros 10 minutos de iluminación y a continuación una disminución progresiva pero de menor intensidad que la observada en los centros de Lewis o de ruptura, viéndose desplazada a números de onda ligeramente menores hacia el final del estudio, lo cual se ha atribuido a la formación de nitrato iónico (DeVore, T.C.; Ross, 2008).

Este tipo de evolución en las bandas generadas por la adsorción y degradación de amoníaco se aprecia de manera similar principalmente en los fotocatalizadores que presentan las fases cristalinas de anatasa y rutilo, como los catalizadores comerciales P25 y P90 y los sintetizados y calcinados ET-700, EST, FSO y FS300, aunque también se observa en el catalizador sintetizado Z-7950 y en el comercial SA, los cuales presentan únicamente fase anatasa.



Figura 6.39: Evolución de la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador comercial P25 en la región 1800-1000 cm⁻¹

El siguiente tipo de evolución puede apreciarse en la Figura 6.40, donde se muestra a modo de ejemplo la evolución del HT-FSO durante su iluminación UV tras la adsorción de amoníaco. Este tipo de evolución se observa en los fotocatalizadores sintetizados y tratados hidrotermalmente (HT-ET, HT-FSO y HT-FS300), en el comercial Kronos y, en menor medida en el PC500.

En este tipo de fotocatalizadores presenta una intensidad mayor en absorbancia inicial, así como una banda sobre 1100 cm⁻¹ atribuida a centros de Lewis débiles que va disminuyendo hasta su completa desaparición en los primeros minutos de iluminación en el caso de los catalizadores sintetizados y con una disminución progresiva pero con un remanente en el caso de los comerciales. Además, desde el inicio muestran un hombro en la banda sobre 1550 cm⁻¹, atribuida a la formación de nitratos, que inicialmente aumenta durante los primeros minutos de iluminación para a continuación disminuir conforme avanza el tiempo de iluminación, hasta desaparecer en algunos casos o hasta el valor inicial, según el catalizador.

En estos fotocatalizadores no se aprecia la formación definida de la banda a 1570 cm⁻¹ que veíamos en los catalizadores de la Figura 6.39. Asimismo, en estos casos la banda atribuida a los centros ácidos de Brönsted tiende a estabilizarse mientras que los centros de ruptura ven ampliamente aumentada su formación, generándose también un hombro definido entre ambas bandas y sobre 1400 cm⁻¹, que puede relacionarse, al igual que como se explicaba con el gráfico anterior, a la formación de nitratos iónicos, esta vez más definido.



Figura 6.40: Evolución de la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador sintetizado HT-FSO en la región 1800-1000 cm⁻¹

Por otro lado, al estudiar la región entre 2250 y 2000 cm⁻¹ (Figura 6.41), puede apreciarse la formación de una banda en los primeros minutos de iluminación sobre 2170 cm⁻¹ que ha sido atribuida a la formación de nitrosilos. Esta banda es especialmente destacable en los fotocatalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal, y más concretamente en el HT-FSO y en el comercial Kronos. No se produce la formación de esta banda en el fotocatalizador sintetizado FSO ni en los comerciales P90, PC500, SA, Hombikat ni Kemira, hallándose no obstante en muy poca cantidad en la degradación de amoníaco en los demás fotocatalizadores estudiados.



Figura 6.41: Evolución de la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador sintetizado HT-FSO en la región 2250-2000 cm⁻¹

La aparición de esta banda únicamente en algunos fotocatalizadores implica la existencia de una participación de diferentes especies oxidantes en la degradación de amoníaco. La oxidación del amoníaco puede tener lugar de diversas maneras: mediante la participación del oxígeno adsorbido $(O_{2 (ads)})$, en las vacantes de oxígeno superficiales (\Box) o incluso mediante los átomos de oxígeno de la red cristalina $(O_{lattice})$ u *Oxígeno Bridging* (O_b)

Diferentes autores han indicado que el NO^+ puede formarse a partir de la reacción del NO_2^- con vacantes de oxígeno superficiales (Mikhaylov *et al.*, 2013). Por otro lado, otros autores han indicado que el nitrosilo puede ser oxidado en la superficie de los catalizadores mediante su reacción con radicales superóxido del tipo $Ti - O - O^{\bullet}$ (Wu y Cheng, 2006), los cuales pueden ser generados a partir de peroxo $-Ti(O_2)$ presentes en la superficie de los catalizadores y generados a partir de la interacción del agua con los (O_b) (Nakamura y Nakato, 2004). Como consecuencia, la generación de estos grupos podría dar lugar a una mayor carga negativa superficial.

En aquellos catalizadores donde se ha podido observar este compuesto en los primeros minutos de iluminación la reacción del oxígeno adsorbido con los electrones fotogenerados dejaría libre vacantes de oxígeno que daría lugar al NO^+ . Sin embargo,

en los fotocatalizadores que no han mostrado esta generación de nitrosilos, o lo han hecho en una proporción muy pequeña, puede deberse a la efectiva formación de los radicales superóxido en estos catalizadores.

A continuación se muestran algunas de las reacciones que pueden tener lugar para la formación de los nitrosilos:

$$TiO_{2} + hv \rightarrow e^{-} + h^{+}$$

Reacción 6.41

$$O_{2(ads)} + e^{-} \rightarrow O_{2}^{\bullet-} + \square$$

Reacción 6.42

$$Ti^{+4} + e^{-} \rightarrow Ti^{+3}$$

Reacción 6.43

$$\square + NO_{2}^{-} \rightarrow NO^{+} + O^{2-}$$

Reacción 6.44

$$NO^{+} + Ti - O - O^{\bullet} \rightarrow Ti - NO_{3}$$

Reacción 6.45

Finalmente y en tercer lugar, algunos de los fotocatalizadores estudiados siguen un modelo de degradación similar al de la Figura 6.42, donde se muestra la evolución del catalizador comercial Hombikat a modo de ejemplo. En este caso, la adsorción y degradación de amoníaco es parecida a la mostrada en la Figura 6.40, con una intensidad de adsorción mayor a la mostrada por los fotocatalizadores indicados en la explicación de la Figura 6.39. Sin embargo, a diferencia de lo observado en la Figura 6.40, en estos catalizadores la banda atribuida a la formación de nitratos (1550 cm⁻¹) aunque está presente desde el inicio del estudio, es menor o directamente no llegan a producirse, como ocurre en el caso del fotocatalizador PC100-L. Además, el Hombikat muestra una banda de poca intensidad en 1100 cm⁻¹ (centros de Lewis débiles) que tampoco es visible en el PC100-L. Por último, en estos dos fotocatalizadores también se genera un hombro entre 1450 y 1330 cm⁻¹ tras avanzar la degradación de los centros de ruptura aunque nuevamente es inferior al producido por los catalizadores explicados sobre la gráfica de la Figura 6.40.



Figura 6.42: Evolución de la degradación de amoníaco sobre el fotocatalizador comercial Hombikat en la región 1800-1000 cm⁻¹

6.2.2.2. <u>Evolución de las principales bandas generadas y degradadas por la</u> <u>reacción con luz UV tras la adsorción de amoníaco para cada</u> <u>fotocatalizador</u>

A continuación se explicará de manera detallada la evolución de las bandas principales que han sido generadas o degradadas tras la adsorción de NH₃ y la posterior iluminación UV en cada tiempo estudiado. Como se ha mencionado anteriormente, para poder realizar una comparativa entre los diferentes fotocatalizadores, estos valores han sido medidos tomando unos puntos de línea base 0 igual para todos ellos, tomando así el valor de la absorbancia máxima de cada banda en el tiempo de iluminación indicado.

En este estudio se realizará el seguimiento de las 3 bandas principales generadas por la adsorción de amoníaco y que se corresponde con los centros ácidos de Brönsted (1450 cm⁻¹), centros de Ruptura (1330 cm⁻¹) y centros ácidos de Lewis (1220 cm⁻¹), así como la formación y/o degradación de las nuevas bandas correspondientes a la generación de nitratos (1570-1550 cm⁻¹) y nitrosilos (2170 cm⁻¹).

6.2.2.2.1. P25

En esta figura (Figura 6.43) observamos la evolución de las bandas mostradas por el fotocatalizador comercial P25. Inicialmente, este catalizador presenta las 3 bandas principales de este estudio (centros ácidos de Brönsted, Ruptura y Lewis) así como una banda muy pequeña correspondiente a la formación de nitrosilos desde el minuto 1 de iluminación. Como puede observarse, la cantidad de NO⁺ generada es muy pequeña, teniendo un pequeño aumento tras los primeros minutos de iluminación y siendo rápidamente degradada de manera que desaparece en el minuto 10 de reacción.

Se aprecia un rápido descenso de la banda propia de los ácidos de Lewis (1220 cm⁻¹), degradándose ampliamente en los primeros 15 minutos para luego estabilizarse hasta desaparecer cerca del minuto 40 de iluminación.

Por otra parte, el primer paso de la oxidación de la molécula, el cual se presenta sobre 1330 cm⁻¹ y ha sido denominado como NHx-O1, ya que coincide con la ruptura inicial de la molécula durante la adsorción (por eso también se denomina inicialmente como centros de Ruptura) muestra un notable aumento de intensidad mientras se disminuyen los centros ácidos de Lewis, siendo a continuación también degradados estos compuestos generados a partir del minuto 15 y estabilizándose su concentración aproximadamente a los 40 minutos de iluminación, momento a partir del cual comienza la aparición de nuevos compuestos que se muestran como una evolución de la banda hacia números de ondas menores en lo que se ha denominado como NHx-O2 (sobre 1320 cm⁻¹), que continúan siendo oxidados de modo que aunque la banda principal no desaparece, sigue su evolución hacia números de ondas menores hasta alcanzar hacia el final de la reacción la formación de nitrocompuestos presentes sobre 1310 cm⁻¹. Este tipo de degradación y evolución solo está presente en algunos catalizadores, tal y como se mostrará en los siguientes apartados.

Por otro lado, es también a partir de este minuto 40 de reacción, una vez ha desaparecido la banda de los centros de Lewis y la NHx-O1, cuando comienzan a generarse los nitratos mono y bi-dentados, observados a través de una banda bien definida en 1570 cm⁻¹, así como puede apreciarse la banda asociada a la formación de nitritos, situada sobre 1265 cm⁻¹. Ambas bandas de formación de nitritos y nitratos

continuarán en aumento hasta el final de este estudio, en el minuto 90 de iluminación, siendo mayor la producción de estos últimos.

Para finalizar, la última banda estudiada ha sido la banda correspondiente a los centros ácidos de Brönsted, la cual es la que mayor intensidad presenta en este fotocatalizador, aumentando ligeramente en los primeros 5 minutos de reacción para estabilizarse y continuar con una ligera degradación muy lenta durante el resto del estudio.



Figura 6.43: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador P25 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.2. ET-700

En el caso del catalizador sintetizado y calcinado ET-700, aunque su generación de bandas es similar a la mostrada por el comercial P25, al estudiar la evolución en cada tiempo de reacción vemos diferencias notables (Figura 6.44). En este caso, también se observa la banda de nitrosilos desde el primer minuto de iluminación, produciéndose con mayor intensidad que en el P25 aunque sigue siendo una banda muy pequeña en relación a las otras mostradas y desaparece en los primeros 5 minutos de reacción.

Por su parte, la banda de los centros ácidos de Lewis es poco intensa y se degrada rápidamente, antes del minuto 10 de iluminación, al igual que ocurre con la banda asociada a los centros ácidos de Lewis débiles (1100 cm⁻¹), la cual no está presente en el catalizador P25. En estos primeros minutos, la banda correspondiente a los centros de Ruptura (NHx-O1) aumenta ligeramente y se degrada entre el minuto 5 y el minuto 10 de iluminación. A partir de este momento, la banda se desplaza en la formación de NHx-O2, aumentando hasta llegar a la formación de nitrocompuestos apreciables desde el minuto 75 de reacción. Al mismo tiempo que tiene lugar la oxidación hacia NHx-O2, tiene lugar la generación de la banda sobre 1570 cm⁻¹ correspondiente a la producción de nitratos, de manera que ambas bandas siguen una evolución en la generación e intensidad muy similares, no apreciándose la formación de nitritos a lo largo de la reacción (1265cm⁻¹).

Finalmente, la banda correspondiente a los centros ácidos de Brönsted es, como en el caso del P25, la que mayor intensidad presenta, permaneciendo prácticamente constante, con solo ligeras oscilaciones, durante todo el estudio.



Figura 6.44: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador ET-700 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.3. EST

El fotocatalizador modificado con ácido sulfúrico (EST, Figura 6.45) muestra una intensidad ligeramente mayor que el óptimo calcinado sin modificar (ET-700, Figura 6.44). La evolución de las bandas de nitrosilos y de los centros ácidos de Lewis es muy parecida en ambos casos. Sin embargo, en este catalizador puede observarse una banda de centros de Lewis débiles de mayor intensidad y que permanece presente hasta el minuto 20 de estudio.

Por otro lado y también a diferencia de lo observado en el ET-700, durante los primeros 15 minutos de iluminación un aumento importante en la intensidad de la banda sobre 1330 cm⁻¹ (NHx-O1, centros de Ruptura) a la vez que la banda de los centros ácidos de Brönsted disminuye. A continuación, la banda de 1450 cm⁻¹ aumenta rápidamente en los 5 minutos siguientes de reacción, alcanzando la intensidad inicial mostrada por dicha banda y superándola hasta alcanzar su nivel máximo próximo al minuto 30 de iluminación, permaneciendo prácticamente constante a partir de ese momento. Por su parte, la banda de NHx-O1 (1330 cm⁻¹) se degrada ligeramente a la vez que se desplaza hacia la formación de NHx-O2, aumentando de nuevo su intensidad a partir del minuto 25, y llegando a la formación de nitrocompuestos (1310 cm⁻¹) desde el minuto 40 de iluminación, siendo el catalizador que mayor absorbancia presenta de estos compuestos y en menor tiempo.

En este catalizador, a partir del minuto 30 puede apreciarse la generación de la banda de nitratos a 1570 cm⁻¹, con una evolución similar a la de los NHx-O2 y nitrocompuestos, no formándose la banda de nitritos sobre 1265 cm⁻¹.


Figura 6.45: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador EST medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.4. FSO

El fotocatalizador sintetizado y calcinado FSO es el que menor intensidad inicial presenta en sus bandas (Figura 6.46). No se aprecia generación inicial de nitrosilos ni de centros ácidos de Lewis débiles. La banda de los centros ácidos de Lewis es pequeña y desaparece rápidamente, antes de los 10 primeros minutos de iluminación.

Por su parte, la banda de los centros ácidos de Brönsted se ve disminuida en los primeros 5 minutos de reacción para a continuación ir aumentando ligeramente hasta alcanzar su valor original tras 30 minutos de iluminación y permaneciendo casi constante a partir de ese momento.

Por otro lado, los compuestos debidos a la oxidación inicial sobre 1330 cm⁻¹ (NHx-O1) aumentan ligeramente de intensidad los primeros 5 minutos para luego disminuir hasta el minuto 10, coincidiendo con la desaparición de los centros de Lewis. A partir de este minuto, la banda se ve desplazada por la formación de nuevos compuestos debidos otros tipos de oxidación (NHx-O2) aumentando de manera considerable a partir de este minuto y hasta el final de la reacción, donde continúa

desplazándose la banda hasta llegar a la formación de nitrocompuestos apreciables desde el minuto 75, siendo la banda que mayor intensidad muestra, superando incluso la intensidad de la banda atribuida a los nitratos, que aparece en el minuto 15 de iluminación y también continua aumentando su intensidad de manera progresiva durante todo el estudio.



Figura 6.46: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador FSO medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.5. FS300

Por su parte, el catalizador sintetizado y calcinado FS300 (Figura 6.47), muestra una intensidad ligeramente superior en la banda propia de los centros ácidos de Brönsted y prácticamente igual en los centros de Lewis y Ruptura (NHx-O1) que el catalizador FSO (Figura 6.46). Sin embargo, en este fotocatalizador sí puede apreciarse la formación de una pequeña banda en 2170 cm⁻¹ (nitrosilos) y la banda de los centros ácidos de Lewis tarda un poco más en desaparecer que en el caso anterior, apreciándose hasta el minuto 15 de iluminación.

La banda de los centros de Brönsted disminuye en los primeros minutos de reacción, coincidiendo con el aumento de la banda debida a la oxidación inicial NHx-

O1, pero vuelve rápidamente a su intensidad original, superándola ligeramente y permaneciendo casi constante desde el minuto 25 de iluminación.

En cuanto a la banda debida a la oxidación inicial, esta aumenta de intensidad en los primeros 10 minutos de reacción, siendo luego degradada hasta su valor inicial en los 5 minutos siguientes de reacción y a continuación se desplaza hacia números de onda menores, formando los siguientes compuestos NHx-O2 que aumentan progresivamente de intensidad hasta la formación de nitrocompuestos a partir del minuto 75 de reacción, alcanzando el mismo valor de absorbancia que la banda correspondiente a los centros de Brönsted al final del mismo. Por otro lado, la banda propia de los nitratos aparece en el minuto 20 de iluminación y mantiene un aumento progresivo todo el tiempo de estudio.

Al igual que se observó en el anterior catalizador modificado con surfactante (FSO), en este caso el FS300 tampoco produce banda visible de centros de Lewis débiles ni genera la banda de nitritos en 1265 cm⁻¹.



Figura 6.47: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador FS300 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.6. Z-7950

El fotocatalizador Z-7950, que se corresponde con el único catalizador sintetizado y calcinado que posee únicamente fase anatasa en su estructura, es quien presenta una mayor diferencia en la evolución de sus bandas en comparación con el resto de sintetizados y calcinados (Figura 6.48). En este caso, la intensidad mostrada por la banda de los centros ácidos de Brönsted es muy superior a la del resto de bandas generadas, siendo casi 9 veces superior que sus centros ácidos de Lewis o sus centros de Ruptura.

Este catalizador produce muy poca intensidad en sus centros ácidos de Lewis y estos desaparecen tras los primeros minutos de iluminación. Por otro lado, en comparación es capaz de generar una banda de intensidad notable de nitrosilos, similar a la inicial de Lewis o de NHx-O1, que aumenta hasta el minuto 5 de iluminación y desaparece en los siguientes 5 minutos.

En este caso, la banda correspondiente a la oxidación inicial de amoníaco (NHx-O1) no se ve disminuida en ningún momento, aumentando progresivamente a la vez que se va desplazando hacia números de ondas menores, comenzando a verse como NHx-O2 hacia los 40 minutos de reacción, banda que continúa aumentando hasta terminar los 90 minutos de reacción, mientras que la banda de los centros ácidos de Brönsted disminuye de intensidad los 15 primeros minutos de iluminación, recuperándose a continuación ligeramente y permaneciendo constante desde el minuto 30.

Por otro lado, este catalizador presenta una banda sobre 1100 cm⁻¹ que se corresponde con los centros ácidos de Lewis débiles pero, sin embargo, con este catalizador, estos centros aumentan notablemente de intensidad los primeros 15 minutos de reacción, superando con diferencia las bandas de NHx-O1 y NHx-O2, y permaneciendo casi constante el resto del estudio. Además, en la evolución de la degradación de amoníaco con este catalizador no se aprecia generación de nitritos (1265 cm⁻¹), nitratos (1570 cm⁻¹) ni de nitrocompuestos (1310 cm⁻¹).



Figura 6.48: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador Z-7950 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.7. HT-ET

El estudio realizado con el fotocatalizador sintetizado y con tratamiento hidrotermal HT-ET muestra una intensidad de bandas inicial muy superior a la observada en los fotocatalizadores calcinados, presentando una intensidad superior incluso a la mostrada por los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal que fueron modificados con la adición de surfactantes fluorados, como se verá en la Figura 6.50 y Figura 6.51.

Además, en este catalizador se aprecia una banda sobre 1550 cm⁻¹ desde el inicio del estudio, que se ha relacionado con la presencia de compuestos NHx debidos a la rotura inicial de la molécula de amoníaco en contacto con la superficie del catalizador. Esta banda aumenta ligeramente en los 2 primeros minutos de reacción y disminuye a continuación hasta el minuto 15 de iluminación, donde esta banda deja de apreciarse sobre la banda de agua (1640 cm⁻¹).

Por otro lado, desde el minuto 1 de iluminación aparece la banda atribuida a la formación de nitrosilos, en mayor intensidad que en los casos ya mencionados

anteriormente y con mayor permanencia en el tiempo de estudio, aumentando y manteniendo su intensidad en los primeros 15 minutos, para a continuación disminuir hasta su desaparición a partir del minuto 20 de estudio.

En cuando a la banda propia de los centros ácidos de Lewis es muy superior a la intensidad observada en los catalizadores sintetizados y calcinados (hasta 10 veces superior), siendo además mayor que la banda atribuida a los centros ácidos de Brönsted. En esta banda se aprecia un ligero aumento los primeros 5 minutos y un descenso progresivo durante la primera media hora de reacción. Además, este catalizador también presenta inicialmente la banda asociada a centros ácidos de Lewis débiles, de intensidad moderada, que disminuye hasta desaparecer antes de los 5 primeros minutos de reacción.

Por su parte, la banda en 1450 cm⁻¹ (centros de Brönsted) también muestra un aumento en los tiempos iniciales, al igual que los centros de Lewis, disminuyendo a continuación despacio hasta alcanzar el valor de absorbancia inicial de dicha banda y permaneciendo constante entre los minutos 30 y 60 de iluminación, tiempo a partir del cual vuelve a apreciarse un aumento de intensidad hasta el final de este estudio.

Por último, este catalizador muestra una absorbancia inicial pequeña en los denominados centros de Ruptura (NHx-O1), similar a la observada en los catalizadores calcinados pero, a diferencia del comportamiento mostrado por estos catalizadores, en el caso del HT-ET la intensidad de la banda sobre 1330 cm⁻¹ va en aumento desde el inicio de la reacción, llegando a un valor entre 3 y 4 veces superior al alcanzado por los fotocatalizadores calcinados. Este aumento es progresivo, siendo más rápido en los primeros 10 minutos de reacción y comenzando a estabilizarse con ciertas oscilaciones sobre el minuto 40 de iluminación, llegando a superar la intensidad alcanzada por la banda de los centros de Brönsted durante parte del estudio. Además, el desplazamiento sobre esta banda que se observa en otros catalizadores, evolucionando hacia 1320 cm-1 no se aprecia en este caso, alcanzando únicamente valores sobre 1325 cm-1, por lo que se ha decidido tomar como referencia el valor de 1330 cm⁻¹ en el seguimiento de esta banda hasta el final del estudio.



Figura 6.49: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador HT-ET medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.8. HT-FSO

El catalizador hidrotermal HT-FSO muestra un comportamiento similar al observado en el HT-ET aunque en este caso la intensidad inicial de las bandas es inferior a la mostrada por el catalizador de la Figura 6.49.

Tal y como se mostraba con el fotocatalizador HT-ET, también aparece desde el inicio la banda asociada a NHx sobre 1550 cm⁻¹, aumentando ligeramente su intensidad en los primeros 5 minutos y disminuyendo hasta desaparecer en el minuto 30 de iluminación. Por su parte, la banda propia de la formación de NO⁺ muestra un gran aumento en los primeros 15 minutos de iluminación, siendo este el catalizador que mayor intensidad presenta en esta banda de todos los fotocatalizadores de este estudio y permaneciendo esta banda visible hasta el minuto 50 de reacción.

Por su parte, la banda propia de los centros ácidos de Lewis muestra una disminución progresiva más lenta que los vistos hasta el momento, siendo visible durante la primera hora de reacción, mientras que los centros de Lewis débiles están presentes en cantidad considerable y hasta aproximadamente el minuto 10 de reacción.

Finalmente, se puede observar que la banda de los centros ácidos de Brönsted aumenta ligeramente pero permanece casi constante durante todo el estudio y la asociada a NHx-O1 mantiene un aumento progresivo durante todo el estudio, siendo más rápido en los primeros 10 minutos de iluminación, sin llegar a formar NHx-O2, tal y como se observó con el catalizador HT-ET.



Figura 6.50: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador HT-FSO medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.9. HT-FS300

En el caso del HT-FS300 se aprecia que la modificación realizada ha afectado al catalizador de manera que la absorbancia inicial mostrada por las bandas derivadas de la adsorción de amoníaco es inferior a la observada en los otros catalizadores hidrotermales.

Este fotocatalizador muestra, al igual que los otros con tratamiento hidrotermal, la banda asociada a los NHx sobre 1550 cm⁻¹, la cual aumenta ligeramente en los primeros 15 minutos de reacción para luego dejar de ser apreciable sobre la banda de agua 1640 cm⁻¹. Además, este catalizador también muestra una producción moderada de

nitrosilos desde el comienzo de la iluminación, manteniéndose esta banda visible durante la primera media hora de estudio.

La banda que muestra mayor intensidad en este catalizador es la atribuida a los centros ácidos de Lewis, la cual va disminuyendo de manera progresiva hasta el minuto 40 de iluminación, mientras que la banda de ácidos de Lewis débiles disminuye hasta el minuto 15. Por otro lado, la banda propia de los centros ácidos de Brönsted aumenta durante los primeros 5 minutos y luego vuelve a disminuir hasta alcanzar su absorbancia inicial a lo largo de la primera hora de estudio, volviendo a aumentar ligeramente en la última media hora.

En cuando a la banda de 1330 cm⁻¹ (NHx-O1), esta muestra un aumento notable hasta el minuto 30 de estudio, tiempo a partir del cual tiende a estabilizarse oscilando su intensidad durante la última hora de estudio pero sin llegar a un desplazamiento claro hacia 1320 cm⁻¹.



Figura 6.51: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador HT-FS300 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.10. PC500

El catalizador comercial PC500 muestra, al igual que los catalizadores con tratamiento hidrotermal, una banda sobre 1550 cm⁻¹ desde el comienzo del estudio, siendo asociada a la presencia de NHx, pero de una intensidad más elevada. Esta banda aumenta durante los primeros 10 minutos de iluminación y tiene una disminución notable a partir del minuto 25, llegando a alcanzar un valor de absorbancia final bastante inferior al mostrado al comienzo de la reacción. Sin embargo, este fotocatalizador no muestra la banda de formación de nitrosilos en ningún momento del estudio.

En cuanto a la banda propia de los centros ácidos de Lewis, es similar a la mostrada por los hidrotermales modificados con surfactante, siendo eliminada tras 20 minutos de iluminación, mientras que la intensidad de la banda de los centros ácidos de Lewis débiles (1100 cm⁻¹) es superior a la de Lewis fuerte (1215 cm⁻¹) y aunque tiene una elevada degradación en la primera media hora de reacción, permanece una pequeña cantidad remanente como una banda estable durante el resto del estudio.

Por otro lado, la intensidad de la absorbancia inicial de la banda de los centros de Brönsted es muy superior a la que se puede apreciar en cualquiera de los fotocatalizadores hidrotermales (entre 2 y 3 veces más intensa), aumentando en los primeros 5 minutos para luego disminuir de manera lenta hasta alcanzar un valor incluso inferior al mostrado al inicio de la reacción, tal y como muestra también en su banda de nitratos.

Por último, y como se observó en los catalizadores hidrotermales, la banda de 1330 cm⁻¹ tiene un aumento progresivo que tiende a la estabilización a partir del minuto 30 de iluminación sin llegar a un desplazamiento que sugiera la formación de NHx-O2.



Figura 6.52: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador PC500 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.11. P90

El P90 es el siguiente catalizador comercial que posee fase anatasa y rutilo en su composición. Sin embargo, a diferencia del P25 (Figura 6.43) o de la mayor parte de los sintetizados y calcinados (Figura 6.44-Figura 6.48), este no presenta formación de banda de nitrosilos mientras que a partir del minuto 25 de iluminación muestra una banda sobre 1570 cm⁻¹ asociada a la generación de nitratos muy intensa y que va en aumento durante el tiempo restante de reacción.

La banda propia de los centros ácidos de Lewis va en disminución hasta su completa desaparición en los primeros 15 minutos de reacción y no se aprecia formación de banda de centros de Lewis débiles. Por otro lado, la banda de los centros ácidos de Brönsted presenta un pequeño aumento seguido de una disminución progresiva y lenta a lo largo del estudio, alcanzando un valor final inferior al inicial.

Por último, en este catalizador no se presenta la banda de oxidación inicial NHx-O1 en 1330 cm⁻¹, sino que directamente se presenta sobre 1320 cm⁻¹ (NHx-O2), lo que indica que en este catalizador hay desde el inicio una mezcla entre compuestos derivados de la oxidación y otros nitrocompuestos, apreciándose el desplazamiento de esta banda hacia solo nitrocompuestos (1310 cm⁻¹) desde el minuto 50 de reacción.



Figura 6.53: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador P90 medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.12. PC100-L

Como se mencionó en la Figura 6.42, en el catalizador comercial PC100-L no llega a producirse banda apreciable de nitratos en ningún momento del estudio. No obstante, sí que muestra una pequeña banda en 2170 cm⁻¹ asociada a la formación de nitrosilos, la cual desaparece en los primeros 20 minutos de iluminación.

La banda asociada a los centros ácidos de Lewis en este caso es poco intensa y desaparece a los 5 minutos de reacción, mientras que los centros de Lewis débiles se muestran como una pequeña banda permanente en el tiempo. Asimismo, durante los 5 primeros minutos, la banda propia de los centros ácidos de Brönsted aumenta muy ligeramente para luego comenzar a disminuir progresivamente, alcanzando su valor mínimo e inferior al inicial a los 60 minutos de reacción, tendiendo a estabilizarse en la última media hora de estudio.

En cuanto la banda de oxidación inicial (NHx-O1), en este fotocatalizador esta es la banda que mayor intensidad inicial presenta, alcanzando además su absorbancia máxima a los 15 minutos de iluminación, disminuyendo después hasta alcanzar el valor inicial a los 60 minutos de estudio y continuando este descenso durante el tiempo restante de reacción, sin mostrar desplazamiento hacia mayores oxidaciones o nitrocompuestos.



Figura 6.54: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador PC100-L medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.13. SA

El fotocatalizador SA pese a tener únicamente fase anatasa en su composición, muestra la generación de la banda sobre 1570 cm⁻¹ asociada a la formación de nitratos de forma similar a la observada en aquellos fotocatalizadores que poseen también fase rutilo. Esta banda se genera sobre el minuto 45 de iluminación y permanece en aumento hasta el final del estudio. Además, no se observa la generación de la banda asociada a la presencia de nitrosilos.

La banda atribuida a los centros ácidos de Lewis tiene una intensidad similar a la mostrada por el catalizador P25 (Figura 6.43) con una disminución rápida en los primeros 5 minutos de reacción y que desaparece completamente en el minuto 20 de estudio y no presenta centros ácidos de Lewis débiles. Por otra parte, la banda de los centros ácidos de Brönsted es la que mayor absorbancia presenta en este fotocatalizador, aumentando de intensidad de manera notable los primeros 15 minutos de estudio, manteniendo este valor hasta el minuto 40 y disminuyendo, a partir de ese momento y hasta el final del estudio, hasta un valor inferior al inicial.

Finalmente, como se veía en aquellos catalizadores que presentan la combinación de fases anatasa-rutilo, en este catalizador la banda de NHx-O1 aumenta

su intensidad los primeros 10 minutos de estudio, disminuyendo ligeramente y desplazándose hacia 1320 cm⁻¹ (NHx-O2) a partir del minuto 40, llegando a la formación de nitro compuestos en los últimos minutos de estudio.



Figura 6.55: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador SA medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.14. Kronos

El catalizador comercial Kronos presenta la banda asociada a NHx desde el inicio y sobre 1550 cm⁻¹. Esta banda aumenta considerablemente de intensidad hasta el minuto 10 de iluminación y comienza a descender a partir del minuto 25, desapareciendo completamente a los 40 minutos de reacción. En cuanto a la banda atribuida a la generación de nitrosilos, es la que mayor intensidad presenta entre los catalizadores comerciales, siendo solo igualada por el fotocatalizador sintetizado HT-FSO (Figura 6.50), y manteniéndose visible hasta el minuto 50 de reacción.

La banda asociada a los centros ácidos de Lewis tiene una disminución progresiva y desparece en los 20 primeros minutos de iluminación mientras que la asociada a los centros ácidos de Lewis débiles es muy superior a la de Lewis fuertes y permanece visible aunque en disminución durante todo el tiempo de estudio.

Por su parte, la banda de los centros ácidos de Brönsted tiene una absorbancia inicial elevada y permanece prácticamente constante durante todo el tiempo de estudio.

En último lugar, este catalizador también es el que presenta una mayor absorbancia generada en la banda atribuida a la oxidación inicial NHx-O1 entre todos los estudiados, alcanzando su máxima absorbancia en el minuto 30 de iluminación y descendiendo durante el tiempo restante de estudio, sin llegar a alcanzar el valor inicial ni desplazarse hacia la formación de NHx-O2 o nitrocompuestos.



Figura 6.56: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador Kronos medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.15. Hombikat

El catalizador Hombikat presenta un ligero hombro en el número de ondas asociado a la generación de NHx (1550 cm⁻¹) que desaparece en los primeros 10 minutos de iluminación y no presenta la banda atribuida a la formación de nitrosilos.

Por otro lado, sí que muestra banda de los centros ácidos de Lewis, que desparece a lo largo de los primeros 25 minutos de estudio, así como una pequeña banda sobre 1100 cm-1 (centros de Lewis débiles) que desparece en los primeros 10 minutos. La banda asociada a los centros ácidos de Brönsted sufre un ligero aumento hasta el tiempo 10 de iluminación, coincidiendo con la presencia de la banda de NHx y los centros de Lewis débiles. A partir de este momento, comienza una disminución progresiva hasta valores inferiores a los iniciales durante todo el tiempo de estudio.

Por último, este fotocatalizador muestra un aumento continuo en la intensidad de la banda asociada a los NHx-O1 que tiende a estabilizarse sobre el minuto 40 de reacción.



Figura 6.57: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador Hombikat medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.2.16. Kemira

Para terminar con esta parte del estudio de la degradación de amoníaco, se estudió el comportamiento del fotocatalizador Kemira, el cual posee únicamente fase rutilo en su composición. Sin embargo, este catalizador únicamente muestra adsorción de NH₃ en el número de onda asociado a los centros de Brönsted y, además, la absorbancia observada en esta banda permanece prácticamente constante independientemente del tiempo de iluminación estudiado.



Figura 6.58: Evolución de la degradación y formación de las principales bandas obtenidas tras la adsorción de amoníaco para el fotocatalizador Kemira medida por absorbancia máxima en FTIR

6.2.2.3. <u>Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de</u> <u>los centros de Lewis</u>

Con objeto de comparar la eficiencia en la oxidación del amoníaco de los diferentes catalizadores y de manera análoga a lo estudiado con los otros contaminantes, a continuación se muestra una comparativa entre las constantes de velocidad de degradación, en este caso de la banda correspondiente a los centros ácidos de Lewis, que es la banda que se atribuye al amoníaco adsorbido. En esta figura se observa la degradación obtenida por cada fotocatalizador durante los primeros minutos de iluminación (Figura 6.60).

Al igual que lo observado en el caso del etanol, en estos estudios los fotocatalizadores también han mostrado una constante de velocidad aparente de orden 0, calculadas en base a la regresión lineal de la concentración de amoníaco medida mediante la absorbancia máxima de esta banda del espectro FTIR (1200cm⁻¹) con respecto al tiempo. A modo de ejemplo se presentan los resultados de los cálculos realizados para el fotocatalizador comercial P25:



Figura 6.59: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad de degradación aparente a través de la regresión lineal de la concentración de amoníaco con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO₂ (P25)



Figura 6.60: Constantes de velocidad de degradación aparente de amoníaco para cada fotocatalizador

6.2.3. Discusión de resultados

El amoníaco puede interaccionar con los átomos de Ti^{4+} o Ti^{3+} de la superficie del TiO₂, en los denominados centros ácidos de Lewis, dando lugar a bandas de FTIR que se encuentran sobre 1200 y 1100 cm⁻¹. Cuanto más elevado es el número de onda de la interacción, más fuerte es dicha interacción y, por lo tanto, mayor es el carácter ácido de ese centro (Laszlo *et al.*, 1998). En los estudios realizados en esta tesis se ha clasificado esta interacción como "Centros ácidos de Lewis" a la banda de 1200 cm⁻¹ y "Centros de Lewis débiles" a la banda de 1100 cm⁻¹, quedando en función de su absorbancia máxima inicial como se muestra a continuación:

Centros ácidos de Lewis:

$$\label{eq:HT-ET} \begin{split} \text{HT-FSO} > \text{HT-FS300} > \text{PC500} > \text{Kronos} > \text{Hombikat} > \text{SA} > \text{P25} > \text{EST} > \\ \text{P90} > \text{FS300} = \text{FSO} > \text{Z-7950} > \text{ET-700} \end{split}$$

Centros de Lewis débiles:

$\label{eq:Kronos} Kronos > PC500 > HT-ET > HT-FSO > HT-FS300 > EST > Z-7950 > ET-700 > Hombikat > PC100-L$

El NH₃ también puede interaccionar con los protones presentes en la superficie del TiO₂ dando lugar a NH_4^+ , en los conocidos como centros ácidos de Brönsted, los cuales se presentan mediante FTIR como bandas sobre 1450 cm⁻¹, quedando según los resultados de esta tesis, en función de su absorbancia inicial, de la siguiente manera:

PC500 > Kronos > HT-ET > HT-FSO > Hombikat > Z-7950 > PC100-L >HT-FS300 > EST > P90 > Kemira > SA > P25 > ET-700 > FS300 > FSO

Por último, también al interaccionar el amoníaco con la superficie del TiO₂ puede romperse por la presencia de centros con fuerte carácter ácido y básico respectivamente, dando lugar a NH_2^{\bullet} . Este radical puede reaccionar con el oxígeno dando lugar a $NH_2O_2^{\bullet}$ (Reacción 6.46), que puede continuar evolucionando a su vez, como muestra el siguiente mecanismo, hasta la formación final de NO₂ (Laszlo *et al.*, 1998).

$$NH_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow NH_2O_2^{\bullet}$$

Reacción 6.46
$$NH_2O_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow H_2O + O = N - O - O^-$$

$$H_2O_2 + O_2 \rightarrow H_2O + O = N - O - O$$

Reacción 6.47
$$O = N - O - O^- \rightarrow NO_2 + O^-$$

Reacción 6.48

Finalmente, la banda que se observa inicialmente sobre 1330 cm⁻¹, a la que se ha denominado como "centros de Ruptura" en esta tesis, se puede atribuir a la formación de nitrocompuestos generados a partir de la desproporción del NO₂.

 $Ti^{4+} + NO_2 + O^{2-} \rightleftharpoons Ti^{3+} + NO_3^-$ Reacción 6.49 $Ti^{3+} + NO_2 \rightarrow Ti^{4+} + NO_2^-$ Reacción 6.50

La absorbancia máxima de estos compuestos sobre los catalizadores estudiados en esta tesis quedaría clasificada de la siguiente manera:

PC100-L > PC500 > Kronos > HT-ET = P90 > Hombikat > ET-700 > SA > FS300 > EST > FSO > P25 > Z-7950 > HT-FSO > HT-FS300

De manera general, se puede indicar que entre los fotocatalizadores estudiados en esta tesis, los catalizadores que más absorbancia presentan inicialmente son los comerciales PC500 y Kronos, seguidos de los catalizadores sintetizados hidrotermales, excepto en la formación de los centros de ruptura, donde los hidrotermales modificados (HT-FSO y HT-FS300) son los que menor señal presentan. Asimismo, puede indicarse que, en la mayor parte de los catalizadores estudiados, estas señales son más intensas en aquellos catalizadores con mayor área superficial y/o que presentan únicamente fase anatasa en su composición cristalina.

Por otro lado, la degradación fotocatalítica del NH₃ comienza con la abstracción de un protón del amoníaco adsorbido en los centros ácidos de Lewis Reacción 6.51:

 $NH_3 + O_b^{\bullet-} \rightarrow NH_2^{\bullet} + OH^-$ Reacción 6.51

~ 252 ~

El radical NH_2^{\bullet} puede evolucionar a través de las reacciones de las ecuaciones Reacción 6.46-Reacción 6.50, del mismo modo que ocurre en los estudios sin luz, pero más rápidamente. A continuación, durante los primeros 15-20 minutos solo se observa el incremento de las bandas atribuidas a los nitrocompuestos mientras se produce degradación de las otras bandas presentes. No obstante, en algunos fotocatalizadores (Hidrotermales sintetizados, Kronos, P25...) se observa en los primeros minutos de reacción la formación de nuevas bandas entre 2166 y 2210 cm⁻¹, atribuidas a la generación de NO⁺ y N₂O, que pueden formarse a partir del proceso de degradación del NH₃ (Gao *et al.*, 2017):

$$\begin{array}{c} & \longrightarrow^{+} \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{NHNO}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow \mathrm{N}_{2}\mathrm{O} \\ & \longrightarrow^{+} \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{NHNO}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow \mathrm{NO}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow \mathrm{NO} \\ & \longrightarrow^{+} \mathrm{NH}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow + \mathrm{O}_{(\mathrm{lattice})} \rightarrow \mathrm{HNO}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow \mathrm{NO} \\ & \longrightarrow^{+} \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{NH}_{2}\mathrm{NO}_{(\mathrm{ads})} \rightarrow \mathrm{N}_{2} \end{array}$$

Reacción 6.52 (Gao et al., 2017)

Una vez todo el NH₃ adsorbido ha sido oxidado a nitrocompuestos, identificados en la banda a 1330 cm⁻¹, en algunos catalizadores como el P25, P90, los catalizadores sintetizados y calcinados o PC100-L, se observa la formación de nitritos y nitratos, en el caso del PC100-L mucho más lentamente que en los primeros. Sin embargo, en otros catalizadores como el Kronos, Hombikat, PC500 o los sintetizados hidrotermales la oxidación inicial se paraliza en la formación de estos nitrocompuestos que aparecen a números de onda inferiores a 1330 cm⁻¹.

Catalizador	Hidratación inicial	Línea base	Hidratación después de <i>hv</i>	Reacciona con [•] OH
P25	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
ET-700	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
EST	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
FSO	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
FS300	Aumenta	Disminuye	Disminuye	Si
Z-7950	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
HT-ET	Aumenta	Aumenta	No se modifica	No
HT-FSO	Aumenta	Aumenta	No se modifica	No
HT-FS300	Aumenta	Aumenta	No se modifica	No
PC500	Disminuye	Aumenta	No se modifica	No
P90	Aumenta	Aumenta	Disminuye	No
PC100-L	Aumenta	Aumenta	Disminuye	Si
SA	Aumenta	Igual	Disminuye	Si
Kronos	Disminuye	Aumenta	No se modifica	No
Hombikat	Aumenta	Igual	No se modifica	No
Kemira	Aumenta	Disminuye	No se modifica	No

Tabla 6.5: Resumen de las principales características de cada catalizador tras la reacción con amoníaco

6.3. ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NOx)

El término Óxidos de Nitrógeno se refiere a un grupo de gases compuestos por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), denominándose como NOx cuando existe una combinación de ambas sustancias (PRTR-España, 2021), donde ambos compuestos constituyen dos de los óxidos de nitrógeno más importantes toxicológicamente.

El óxido nítrico, también denominado como monóxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno (II) se encuentra en fase gas a temperatura ambiente. Se trata de un gas incoloro, que posee un olor dulce penetrante y que es soluble en agua. Este compuesto puede producirse por la combinación de nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2) moleculares a altas temperaturas, por lo que su presencia en la atmósfera se ha visto incrementada debido a las actividad industrial y otras actividades humanas, aunque también se encuentra presente de manera natural en pequeñas cantidades en los mamíferos, siendo partícipe en diferentes funciones biológicas de ser humano.

No obstante, el óxido nítrico es un gas altamente tóxico que puede convertirse en ácido nítrico cuando está en presencia de aire, lo que da lugar a la denominada lluvia ácida. Además, es una molécula altamente inestable en el aire, puesto que se trata de un gas fácilmente oxidable en presencia de oxígeno a dióxido de nitrógeno, razón por la que se le considera también como un radical libre. Ambos compuestos juntos, son en parte responsables del agujero de la capa de ozono, teniendo también en conjunto un efecto doble ante la radiación solar, contribuyendo al calentamiento global en la baja atmósfera y al oscurecimiento global en la alta atmósfera.



Figura 6.61: Pictogramas de seguridad del óxido nítrico (NO) (Liquide, 2019b)

Fórmula química	NO	Estructura Química
Masa Molecular	30 g·mol ⁻¹	
Punto de ebullición	-152°C	
Punto de fusión	-164⁰C	·IN-0·
Densidad relativa del líquido	$0,00127 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	

Tabla 6.6: Propiedades físico-químicas del óxido nítrico (NO) en fase gas (Liquide, 2019b)

Entre las aplicaciones de este compuesto está la producción de ácido nítrico (HNO_3) a través de la combustión catalítica del amoníaco mediante el método de Ostwald y la detección de radicales en la superficie de polímeros. Por otro lado, es capaz de reaccionar con los halógenos (excepto con el yodo), formando haluros de nitrosil (Hal-N=O), puede utilizarse en la producción de nitritos al formar el óxido N₂O₃ en contacto con el NO₂, que se puede mostrar como anhidruro del ácido nitroso (HNO₂). Por último, también es utilizado como potenciador de motores, otorgándoles un mayor rendimiento de aceleración y velocidad final debido al aumento de oxígeno en la combustión.

Por otra parte, el dióxido de nitrógeno (NO_2) es el principal contaminante de los óxidos de nitrógeno, y se forma como subproducto en todas las combustiones llevadas a cabo a altas temperaturas, como por ejemplo en los vehículos motorizados y en las plantas eléctricas, razón por la cual se trata de un contaminante frecuente en zonas urbanas. Este compuesto se encuentra en estado líquido e incoloro a temperatura ambiente, pero a temperaturas superiores a 21,1°C se transforma en un gas pardo-rojizo. Además, al contrario que el óxido nítrico, el NO₂ tiene un olor fuerte y desagradable.

El dióxido de nitrógeno es un gas tóxico, irritante y precursor de la formación de partículas de nitrato, las cuales pueden afectar al sistema respiratorio.



Figura 6.62: Pictogramas de seguridad del dióxido de nitrógeno (NO₂) (Liquide, 2019a)

Fórmula química	NO ₂	Estructura Química
Masa Molecular	$46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Punto de ebullición	21,1°C	:† :†
Punto de fusión	-11,2°C	0^{N} 0^{-} \longrightarrow 0^{N} 0^{-}
Densidad relativa del	2	
líquido	$0,001449 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	

Tabla 6.7: Propiedades físico-químicas del dióxido de nitrógeno (NO₂) en fase gas (Liquide, 2019a)

En la naturaleza, el dióxido de nitrógeno puede ser producido por la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, incendios forestales o la actividad volcánica, entre otras causas. Además y como se ha mencionado en los procesos del óxido nítrico, el NO₂ se puede formar a partir de la oxidación del NO, aunque tiene una vida relativamente corta en la atmósfera, ya que puede oxidarse rápidamente a nitratos o ácido nítrico, produciendo en este caso la lluvia ácida al precipitarse el ácido nítrico generado en la reacción de los nitratos con la humedad ambiental. Este fenómeno causa grandes destrozos en los bosques y la acidificación de las aguas superficiales.

En el laboratorio, el dióxido de nitrógeno puede producirse al calentar nitratos de metales pesados o disolviendo metales en ácido nítrico concentrado, por ejemplo. Y, de manera general, la principal emisión de este compuesto es la causada por la acción del ser humano, a través del uso de vehículos motorizados y la quema de combustibles fósiles.

Al ser irradiado con luz solar, el dióxido de nitrógeno puede liberar un átomo de oxígeno, el cual es altamente reactivo, pudiendo dar lugar a la formación del ozono troposférico y al smog fotoquímico, que afecta al aire que respiramos (Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades, 2002). Por otra parte, este compuesto es un oxidante fuerte, capaz de reaccionar violentamente con materiales combustibles y reductores, pudiendo asimismo atacar materiales metálicos cuando está en presencia de agua (PRTR-España, 2021).

En cuanto a los efectos que tiene el dióxido de nitrógeno sobre la salud humana, es destacable que esta sustancia está presente de manera general en el aire que respiramos, formando parte, por ejemplo, del humo del tabaco, por lo que los fumadores, tanto activos como pasivos, están expuestos a este tipo de compuesto (Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades, 2002). La exposición a niveles bajos en el aire puede dar lugar a irritación de los ojos, nariz, garganta y pulmones, causando tos y sensación de falta de aliento y náusea, mientras que a elevadas concentraciones en un corto período de tiempo puede producir un edema pulmonar cuyo efecto no es apreciable hasta pasadas unas horas o incluso días, agravándose con el esfuerzo físico ((Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades, 2002); (PRTR-España, 2021)). Estar en contacto con elevados niveles de este compuesto puede causar quemaduras graves, espasmos y dilatación de las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos, produciendo acumulación de líquido en los pulmones e incluso la muerte ((Liquide, 2019a); (Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades, 2002)). Finalmente, si la exposición se realiza de manera prolongada en el tiempo, puede afectar al sistema inmune y a los pulmones, generando una menor resistencia frente a infecciones y causando cambios irreversibles en el tejido pulmonar (PRTR-España, 2021).

6.3.1. Diseño de sistema para estudio de NOx

En la realización de esta tesis se han llevado a cabo estudios de degradación de óxido nítrico y de dióxido de nitrógeno sobre diferentes fotocatalizadores. Para ello, se ideó un sistema cuyo esquema está representado en la Figura 6.63.

Aunque inicialmente se probaron diferentes condiciones de mezcla de gases, para esta tesis solamente se van a mostrar los resultados obtenidos con una relación 20:9 en volumen de aire:NO, relación con la que se maximiza la cantidad de contaminante manteniendo las condiciones especificadas por el equipo de medida HORIBA.

El sistema dispone de 2 botellas de gases (una de aire y otra el gas a estudiar) con sus correspondientes controladores de flujo. Ambas corrientes pasan a través de un mezclador que los conduce inicialmente, a través de un sistema de llaves de paso en T, hacia un circuito único que conduce la mezcla inicial hasta un reactor-mezclador donde la mezcla entra en contacto con un flujo de aire que garantiza las condiciones de medida del equipo, que requiere un flujo de 1200 ml·min⁻¹ para su adecuado funcionamiento. El sistema se mantiene en esta posición 20 minutos, con el fin de asegurar el correcto

funcionamiento y la homogeneidad y estabilidad en la mezcla de gases, comprobando este hecho a través de las medidas del equipo HORIBA. Para la relación inicial de mezcla y tras la dilución con aire que permite las condiciones de flujo del equipo, la mezcla final tiene un valor de 0,78 ppm de NOx, correspondientes a 0,78 ppm de NO, pues este compuesto en oscuridad no es capaz de generar NO₂.

Una vez estabilizado el sistema, se giran las válvulas de manera que el flujo inicial de mezcla 20:9 pase a través de nuestro sistema de reactores y comienza la iluminación UV, para la cual se emplea una lámpara Philips SOLARIUM HB175 con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno y un panel reflector en la parte trasera del sistema de reactores que garantiza la máxima iluminación en todo el reactor.



Figura 6.63: Esquema sistema de reacción para óxidos de nitrógeno con luz UV para seguimiento mediante HORIBA y/o FTIR

El sistema de reactores utilizado (Figura 6.64) consta de 2 reactores en serie, todos con filtros en la entrada y salida que evitan posibles fugas de partículas hacia las conexiones o el equipo de medida y unidos por conexiones de acero de 8 mm de diámetro. El primer reactor funciona como trampa de humedad para garantizar las mismas condiciones en todas las medidas, evitando posibles variaciones de humedad procedentes del aire y que esta pueda reaccionar con el óxido de nitrógeno, y está relleno de gel de sílice, el cual es inerte y no afecta a nuestro gas de estudio. A continuación, la mezcla de gases pasa a través de un segundo reactor donde según sea el estudio que estamos realizando, podemos encontrar el fotocatalizador a estudiar directamente, o bien mezclas con catalizador y carbono activo, con el fin de estudiar el comportamiento de estos en la degradación y adsorción del NO y NO₂.



Figura 6.64: Esquema del sistema de reactores utilizado en los estudios de NOx

El tiempo de reacción estudiado ha sido de 18 horas, con medida continua y detección de NO, NO₂ y NOx en HORIBA. En el caso de la adsorción de NO₂, transcurrido este tiempo, el fotocatalizador es situado entre 2 ventanas de CaF_2 para su estudio mediante FTIR. Todos los experimentos, por motivo de tiempo y debido al coste de los gases utilizados, han sido realizados un mínimo de dos veces, repitiendo el experimento nuevamente en caso de encontrar diferencias significativas entre ambos resultados para garantizar la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados.

Estos compuestos han sido los últimos estudiados en esta tesis por motivos de seguridad laboral, ya que se trata de compuestos altamente tóxicos y perjudiciales para la salud humana y el medioambiente, por lo que fue necesario dotar al laboratorio de los medios necesarios para su control. Además, estos experimentos han requerido de tiempos de exposición elevados, de modo que el gasto de los gases de ensayo también ha sido muy alto. Debido a estos hechos, por motivos de tiempo y economía, estos estudios se han realizado con solamente una selección de los catalizadores con los que se ha trabajado en esta tesis, manteniendo los catalizadores comerciales, descartando el Kemira ya que no ha dado resultado con el resto de compuestos estudiados, y en el caso de los catalizadores sintetizados para esta tesis, el estudio se ha reducido a tres: EST, FSO y HT-ET, o dos, EST y HT-ET según la molécula de estudio.

6.3.2. Eliminación fotocatalítica de NO

El primer estudio realizado ha sido la eliminación fotocatalítica de NO. Para ello, una vez estabilizado el sistema como se ha indicado en el apartado anterior, la mezcla de Aire:NO pasa a través de nuestro sistema de reactores a la vez que el catalizador es iluminado con luz UV, comenzando así la toma de medidas de la reacción fotocatalítica, que será seguida durante 18 horas para poder estudiar la desactivación del fotocatalizador ante este compuesto.

6.3.2.1. <u>Evolución general de la reacción fotocatalítica de NO</u>

Las siguientes figuras (Figura 6.65 - Figura 6.74) muestran los resultados obtenidos de la eliminación de NO con cada catalizador estudiado. En ellas se indica la evolución del NO, el NO₂ generado y la suma de NO y NO₂, representada como NOx.

6.3.2.1.1. P25

El primer catalizador estudiado es el P25. En este caso, se observa cómo inicialmente y durante la primera hora de reacción, la concentración de este compuesto es relativamente baja, alcanzando un punto en el cual se produce una interacción donde tiene lugar la desproporción del NO₂. Durante las 4 - 5 primeras horas se aprecia la desactivación del catalizador, momento a partir del cual se tiende a la estabilización de loa compuestos, generándose únicamente NO₂.



Figura 6.65: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador P25

6.3.2.1.2. EST

El catalizador sintetizado y calcinado EST (Figura 6.66) tiene un comportamiento muy diferente al mostrado por el comercial P25 (Figura 6.65). En este catalizador prácticamente la totalidad del NO es transformado desde el comienzo de la reacción en NO₂, manteniéndose además estable esta producción durante las 18 horas de estudio.



Figura 6.66: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador EST

6.3.2.1.3. FSO

El siguiente catalizador sintetizado y calcinado estudiado ha sido el modificado con surfactante FSO. En este caso, al igual que ocurrió con el catalizador EST, la evolución de la reacción es muy rápida hacia la producción de NO₂, aunque no se alcanza la misma concentración que con dicho catalizador, llegando a una rápida desactivación que permite un equilibrio entre el NO y el NO₂, de modo que se libera menos NO₂ que en el caso del EST, pero una mayor concentración de NO, aunque sigue siendo significativamente menor que en el caso del P25 (la mitad).



Figura 6.67: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador FSO

6.3.2.1.4. HT-ET

La evolución mostrada por el catalizador sintetizado y con tratamiento hidrotermal HT-ET muestra un comportamiento similar al mostrado por el P25 pero expandido en el tiempo. Es decir, en este catalizador también se puede observar la desproporción del NO₂ y la desactivación del catalizador pero esta es más lenta, alcanzando la desactivación del catalizador entre la séptima y la novena hora de estudio.



Figura 6.68: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador HT-ET

6.3.2.1.5. PC500

Por su parte, el catalizador PC500 presenta una evolución más lenta, alcanzando la desactivación a partir de las 12 horas de reacción. Además, en este catalizador se puede apreciar que en las últimas horas de estudio, la conversión de NO a NO_2 es mucho menor que en los catalizadores mostrados hasta el momento, alcanzando una concentración de NO superior a la de NO_2 durante el tiempo de estudio.



Figura 6.69: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador PC500

6.3.2.1.6. P90

El catalizador comercial P90 (Figura 6.70), el cual posee fase anatasa y rutilo en su composición, al igual que el P25, comienza la evolución de la degradación de NO de manera similar a dicho catalizador (Figura 6.65), llegando a la desactivación entorno a las 4 horas de reacción. Sin embargo, al contrario de lo mostrado en el P25, en este catalizador la conversión de NO a NO₂ es mucho menor, superando la concentración de NO a la producción de NO₂ desde la tercera hora de estudio e igualándose la concentración de ambos productos hacia el tiempo final de la reacción, con una concentración parecida a la observada con el PC500 (Figura 6.69).



Figura 6.70: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador P90

6.3.2.1.7. PC100-L

EL PC100-L es uno de los catalizadores que menor eliminación de NO a NO₂ presenta, siendo superior la concentración de NO liberado que la de NO₂ durante prácticamente la totalidad del estudio y mostrándose una desactivación del catalizador desde las primeras horas de reacción.



Figura 6.71: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador PC100-L

6.3.2.1.8. SA

El catalizador SA (Figura 6.72), pese a tratarse de un catalizador que presenta únicamente fase anatasa en su estructura cristalina, muestra un comportamiento similar al observado en los catalizadores sintetizados EST (Figura 6.66) y FSO (Figura 6.67), desactivándose rápidamente la superficie del catalizador de modo que desde las primeras horas de reacción la eliminación de NO a NO₂ es elevada y estable en el tiempo, aunque la concentración de NO₂ alcanzada en este caso es inferior a la mostrada por los catalizadores sintetizados.



Figura 6.72: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador SA

6.3.2.1.9. Kronos

De manera similar a la mostrada en el PC100-L (Figura 6.71), el catalizador Kronos (Figura 6.74) presenta muy poca eliminación de NO hacia NO₂ en este estudio, liberando una gran concentración de NO con respecto a NO₂ desde el inicio de la reacción y durante todo el tiempo de la misma.



Figura 6.73: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador Kronos

6.3.2.1.10. Hombikat

Por último, el catalizador Hombikat muestra una evolución lenta en el tiempo, como el PC500 (Figura 6.69), alcanzando la desactivación a partir de las 11 - 12 horas de reacción, aunque a diferencia de dicho catalizador, el Hombikat presenta una notable eliminación de NO hacia NO₂ durante todo el estudio.



Figura 6.74: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción e iluminación UV de NO sobre el catalizador Hombikat

6.3.2.2. <u>Eliminación de NOx en la degradación fotocatalítica de NO</u>

Para conocer mejor cómo funciona el mecanismo de degradación de cada fotocatalizador se ha realizado el estudio de eliminación de NOx que ha tenido lugar durante la reacción fotocatalítica de NO. Para ello, se ha tenido en cuenta el flujo de entrada inicial de NO $(F_{NO_{in}})$, el de salida de NO $(F_{NO_{out}})$ y la salida de NO₂ generado $(F_{NO_{2,out}})$, dividiendo este resultado por el peso de catalizador utilizado (w_{cat}) .
$$(NO_x)_{eliminado}(\mu mol \cdot g^{-1}) = \frac{\int_0^t F_{NO_{in}} \cdot dt - \int_0^t F_{NO_{out}} \cdot dt - \int_0^t F_{NO_{2,out}} \cdot dt}{W_{cat}}$$

Ecuación 6.1

En base a estos cálculos, la eliminación de NOx durante reacción fotocatalítica de NO ha sido graficada en las siguientes figuras (Figura 6.75 - Figura 6.84).

El catalizador comercial P25 muestra una notable eliminación en las primeras horas de estudio que se ve ralentizada al alcanzar la desactivación del mismo, sobre las 4 primeras horas de reacción, momento a partir del cual continua la eliminación de NOx pero a un ritmo mucho menor.



Figura 6.75: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador P25

6.3.2.2.2. EST

El catalizador sintetizado EST, que como se observa en la Figura 6.66 convierte prácticamente todo el NO en NO_2 desde el inicio de la reacción, muestra una eliminación de NOx estable y continua a lo largo de todo el estudio, alcanzando una eliminación final superior a la mostrada en el P25 (Figura 6.75).



Figura 6.76: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador EST

6.3.2.2.3. FSO

De igual modo a lo observado en el EST (Figura 6.76), el catalizador sintetizado FSO muestra también una eliminación de NOx estable y continua, alcanzando ambos catalizadores un resultado final muy similar.



Figura 6.77: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador FSO

6.3.2.2.4. HT-ET

Por su parte, el catalizador hidrotermal HT-ET presenta una eliminación muy elevada hasta su desactivación, siendo más del doble que la mostrada por el P25 (Figura 6.75), pero a partir de ese momento prácticamente no existe eliminación real en el resto de la reacción, sólo conversión de NO a NO₂.



Figura 6.78: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador HT-ET

6.3.2.2.5. PC500

Debido a que el PC500 es uno de los catalizadores que más tarda en mostrar su desactivación (Figura 6.69), se puede comprobar como la eliminación de NOx por parte de este catalizador es muy superior a la observada por la mayoría de catalizadores.



Figura 6.79: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador PC500

6.3.2.2.6. P90

El catalizador P90 muestra una evolución en la eliminación de NOx similar a la del P25 (Figura 6.75) o incluso el HT-ET (Figura 6.78), presentando una eliminación elevada en las primeras horas y manteniéndose con muy poca eliminación a partir de la desactivación del mismo.



Figura 6.80: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador P90

6.3.2.2.7. PC100-L

En este caso, el PC100-L, al tratarse de un catalizador que mostraba una menor generación de NO_2 desde el inicio (Figura 6.71), presenta una eliminación más escalonada debido a su desactivación parcial.



Figura 6.81: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador PC100-L

6.3.2.2.8. SA

El catalizador SA mostraba una tendencia a la conversión de NO a NO₂ desde el comienzo de la reacción (Figura 6.72), por lo que la eliminación de NOx en este caso muestra una tendencia lineal similar a la mostrada por los catalizadores EST y FSO (Figura 6.76 y Figura 6.77) aunque con una eliminación final algo inferior.



Figura 6.82: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador SA

6.3.2.2.9. Kronos

En el caso del Kronos, donde se observaba muy poca eliminación de NO hacia NO₂ (Figura 6.73), vemos que sin embargo sí existe una notable eliminación de NOx a lo largo de la reacción, donde además no se aprecia desactivación del catalizador.



Figura 6.83: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador Kronos

~ 273 ~

6.3.2.2.10. Hombikat

Por último, el catalizador Hombikat es el catalizador que mayor eliminación de NOx a partir de NO muestra entre todos los estudiados, lo que se corresponde con lo observado en la Figura 6.74, teniendo lugar la eliminación hasta la desactivación del catalizador sobre las 10-11 horas de reacción, momento a partir del cual se aprecia muy poca degradación.



Figura 6.84: Eliminación de NOx durante la reacción fotocatalítica de NO sobre el catalizador Hombikat

6.3.2.3. Porcentaje de eliminación de NO durante la reacción fotocatalítica

Teniendo en cuenta la concentración final de NO observada tras la desactivación parcial del catalizador, mostrada principalmente por la conversión total hacia NO_2 de la mayoría de los fotocatalizadores, se ha calculado el porcentaje de eliminación fotocatalítica de NO que ha tenido lugar en cada uno de ellos.

Como puede apreciarse en la Figura 6.85, el porcentaje de NO eliminado no coincide con la mayor o menor eliminación de NOx (apartado 6.3.2.2), ya que en este caso el NO puede estar siendo eliminado por conversión hacia NO₂, que es luego liberado sin llegar a ser eliminado fotocatalíticamente.



Figura 6.85: Porcentaje de eliminación de NO tras la desactivación parcial por la conversión a NO₂ en todos los catalizadores

De este gráfico puede deducirse que los catalizadores que presentan una menor conversión hacia NO₂ (PC100-L y Kronos) son también los que menor porcentaje de eliminación de NO muestran al final del estudio.

6.3.3. Adsorción de NO₂

Para poder diferenciar mejor el comportamiento de cada uno de los catalizadores estudiados en la degradación de NO, se decidió realizar estudios de adsorción de NO_2 , donde se observará la cantidad de NO_2 que está siendo adsorbida en la superficie en función de la concentración de entrada y salida de dicha molécula, así como la producción de NO que puede tener lugar debido a la desproporción del NO_2 en la superficie del catalizador.

Para ello, el NO producido (NOprod) ha sido calculado en función de:

$$(NO)_{prod}(\mu mol \cdot g^{-1}) = \frac{\int_0^t F_{NO_{out}} \cdot dt - \int_0^t F_{NO_{in}} \cdot dt}{w_{cat}}$$

Ecuación 6.2

Siendo $F_{NO_{out}}$ el flujo de NO a la salida y $F_{NO_{in}}$ el de entrada.

~ 275 ~

Por otro lado, la cantidad de NO₂ adsorbida ha sido calculada como la integral de la diferencia entre la cantidad de NO₂ en la entrada $(F_{NO_{2,in}})$ y salida $(F_{NO_{2,out}})$, en función del peso de catalizador utilizado:

$$(NO_2)_{ads}(\mu mol \cdot g^{-1}) = \frac{\int_0^t F_{NO_{2,in}} \cdot dt - \int_0^t F_{NO_{2,out}} \cdot dt}{W_{cat}}$$

Ecuación 6.3

Para poder llevar a cabo este experimento, el catalizador permaneció en oscuridad total durante todo el tiempo de estudio. Además, cabe indicar que debido a la similitud de los resultados se ha decidido prescindir de los resultados del catalizador FSO en este apartado de estudio.

6.3.3.1. <u>P25</u>

A través del estudio con el catalizador P25 (Figura 6.86) se comprueba cómo durante las primeras horas del experimento está teniendo lugar la desproporción del NO_2 en NO, como muestra el aumento en la señal de este último compuesto. Sin embargo, pasadas las 4 horas de experimento comienza la desactivación del catalizador, de manera que a partir de las 8 horas prácticamente no se adsorbe nada de NO_2 sobre el catalizador.



Figura 6.86: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador P25

Por otro lado, la Figura 6.87 muestra la cantidad de NO_2 adsorbido y de NO producido durante el estudio. Como puede apreciarse, en este caso se produce muy poca cantidad de NO, aumentando esta cantidad en las primeras 4 horas y permaneciendo estable esta cantidad a partir de las 6 horas. En cuanto al NO_2 adsorbido, continua existiendo adsorción hasta el final del experimento aunque a partir de la sexta hora este aumento es mucho menor.



Figura 6.87: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador P25

6.3.3.2. <u>EST</u>

En cuanto al EST, se puede apreciar que la adsorción del NO_2 en oscuridad tarda más en llegar a su máximo estable que en el caso de la reacción fotocatalítica de NO (Figura 6.66), alcanzándose en este caso a las 4 horas de estudio.



Figura 6.88: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador EST

Por otro lado, tal y como se indicó en el gráfico anterior, la adsorción de NO₂ sólo tiene lugar en las 4 primeras horas de estudio y en poca cantidad, coincidiendo también con la producción de NO debida a la escasa desproporción que tiene lugar.



Figura 6.89: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador EST

6.3.3.3. <u>HT-ET</u>

El catalizador sintetizado HT-ET tarda más en mostrar la desactivación parcial de la superficie en el estudio de adsorción de NO₂ (Figura 6.90) que en la degradación de NO (Figura 6.68), desactivándose el catalizador a las 12h de estudio.



Figura 6.90: Evolución de NO, NO2 y NOx durante la adsorción de NO2 sobre el catalizador HT-ET

Por otro lado, la Figura 6.91 muestra cómo con este catalizador se produce casi 4 veces más NO antes de la desactivación que en el P25 (Figura 6.87) y tras 12h de estudio se alcanza la adsorción máxima de NO₂.



Figura 6.91: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador HT-ET

6.3.3.4. <u>PC500</u>

Con el catalizador PC500 se aprecia una amplia desproporción del NO_2 hacia NO, alcanzando una liberación de esta molécula mayor que de NO_2 durante las primeras horas de estudio, alcanzando un máximo hacia las 4 horas.



Figura 6.92: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador PC500

Por otro lado, la Figura 6.93 muestra cómo es este catalizador se alcanza una amplia adsorción de NO_2 durante todo el tiempo de experimento, así como una producción de NO considerable (8 veces superior a la mostrada en el P25 (Figura 6.87) y casi 3 veces más que el HT-ET (Figura 6.91)).



Figura 6.93: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador PC500

6.3.3.5. <u>P90</u>

El catalizador comercial P90 muestra una mayor desproporción de NO_2 a NO que los otros catalizadores estudiados con fases anatasa y rutilo en su composición. En este caso, se aprecia una desactivación parcial del catalizador después de 10 horas de estudio, aunque continua existiendo adsorción y desproporción en menor medida.



Figura 6.94: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador P90

La Figura 6.95 muestra que en el catalizador P90 tanto la adsorción de NO_2 como la producción de NO tienen lugar durante todo el tiempo de estudio.



Figura 6.95: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador P90

6.3.3.6. <u>PC100-L</u>

El catalizador PC100-L muestra producción de NO debida probablemente a la desproporción del NO₂ adsorbido tras 2 horas de adsorción de NO₂ y se aprecia la desactivación parcial tras 10-11 horas de estudio.



Figura 6.96: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador PC100-L

La Figura 6.97 muestra que el PC100-L presenta una adsorción de NO₂ y producción de NO menor que otros catalizadores que poseen únicamente fase cristalina anatasa en su composición.



Figura 6.97: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador PC100-L

6.3.3.7. <u>SA</u>

El catalizador SA es el catalizador de solo fase anatasa que menor adsorción de NO_2 presenta, coincidiendo con lo mostrado en la degradación fotocatalítica de NO (Figura 6.72), alcanzando la desactivación parcial del catalizador a las 8 horas de estudio.



Figura 6.98: Evolución de NO, NO₂ y NOx durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador SA

Tal y como se observó con el EST (Figura 6.88), una vez alcanzada la desactivación del catalizador SA también se muestra una desorción del NO_2 de la superficie mientras que el NO es producido en poca cantidad desde el inicio del estudio.



Figura 6.99: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador SA

6.3.3.8. <u>Kronos</u>

Por su parte, el Kronos, como también se apreció con el PC500 (Figura 6.92), durante las primeras horas se aprecia una elevada desproporción de NO₂ hacia NO, alcanzando la desactivación a las 12 horas de estudio, igual que en la degradación fotocatalítica de NO (Figura 6.83).



Figura 6.100: Evolución de NO, NO2 y NOx durante la adsorción de NO2 sobre el catalizador Kronos

Este catalizador presenta una adsorción considerable de NO_2 durante todo el experimento, siendo menor el aumento tras la desactivación parcial del catalizador (12h), mientras que la producción de NO se ve ralentizada antes (9h).



Figura 6.101: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador Kronos

6.3.3.9. <u>Hombikat</u>

El último catalizador estudiado ha sido el Hombikat, el cual presenta una notable desproporción de NO_2 a NO tras las primeras horas de estudio y muestra una gran adsorción de las moléculas estudiadas y generadas en su superficie, lo que se demuestra al no alcanzar la desactivación del mismo a lo largo del tiempo de estudio.



Figura 6.102: Evolución de NO, NO2 y NOx durante la adsorción de NO2 sobre el catalizador Hombikat

La Figura 6.103 muestra cómo el catalizador Hombikat es el que presenta la mayor adsorción de NO_2 de todos los catalizadores estudiados, así como una producción de NO que no llega a presentar una notable desactivación parcial.



Figura 6.103: Evolución de la cantidad de NO₂ adsorbido y NO producido durante la adsorción de NO₂ sobre el catalizador Hombikat

6.3.4. Cantidad de NO₂ adsorbido

La cantidad de NO₂ que ha sido adsorbida durante las 18 horas de estudio se puede apreciar en la Figura 6.104. En el caso del catalizador sintetizado EST no se muestra la cantidad de NO₂ adsorbido porque tras 4 horas de estudio comienza la desorción del NO₂ de la superficie del catalizador, como indica la Figura 6.89.

Por otro lado, los catalizadores Hombikat y PC500 son los que mayor adsorción de esta molécula presentan, mientras que el SA es el que menos adsorción de NO_2 muestra, pues este catalizador posee un comportamiento similar al del catalizador EST, donde se puede comprobar que también comienza a tener lugar la desorción del NO_2 de la superficie del catalizador, aunque no llega a su completa eliminación (Figura 6.99).



Figura 6.104: Cantidad de NO₂ adsorbido durante el tiempo de estudio de adsorción de NO₂ con todos los catalizadores

6.3.5. Estudio FTIR tras la adsorción de NO₂

Para complementar los resultados de degradación de NOx en los estudios mediante HORIBA, se han realizado estudios de FTIR con los fotocatalizadores una vez ha terminado el tiempo de adsorción de NO₂. Para ello, una vez terminada esa primera parte del experimento, el catalizador fue retirado rápidamente y en oscuridad y situado entre 2 ventanas de CaF₂ e inmediatamente se realizó la medida de su espectro mediante FTIR, obteniendo bandas características ligeramente diferentes en función del catalizador utilizado. A continuación, esta muestra permaneció inamovible en el mismo porta-muestras y en oscuridad durante 1h para observar si existía evolución de las bandas generadas y, tras esta medida, la muestra volvió a permanecer en reposo durante una segunda hora más, volviendo a tomar una tercera medida de FTIR. Esta vez, en caso de no apreciar diferencias considerables en las bandas con respecto a las observadas tras la primera hora, la muestra se mantuvo nuevamente en las mismas condiciones ya indicadas un total de 24h, para comprobar si en todos los casos se llega a la misma evolución de los compuestos aunque en unos catalizadores esta sea más rápida que en otros.

En las siguientes figuras (Figura 6.105 - Figura 6.113) se muestran los espectros obtenidos con los catalizadores estudiados en el apartado 6.3.3.

6.3.5.1. <u>P25</u>

Tras las 18h de adsorción de NO₂ en el catalizador P25 se observan bandas en 1300, 1420, 1580 y 1630 cm⁻¹, esta última banda con un hombro en 1610 cm⁻¹. Las bandas de 1300 y 1420 cm⁻¹ han sido atribuidas a la formación de nitratos iónicos, la banda a 1580 cm⁻¹ se asocia a la presencia de nitratos bidentados y las bandas sobre 1610-1630 cm⁻¹ a la interacción directa del NO₂ con la superficie (Araña *et al.*, 2019). Una vez trascurrido el tiempo de reposo, en el caso del P25 estas bandas evolucionan de modo que aumenta la intensidad de las bandas a 1630 y 1420 cm⁻¹ y la banda sobre 1300 se ve desplazada hacia 1330 cm⁻¹, lo que implica que en reposo y en ausencia de atmósfera de NO, estas bandas poco a poco se van hidratando y descomponiendo hacia la formación de nitratos iónicos.



Figura 6.105: Espectro FTIR del catalizador P25 después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.2. <u>EST</u>

El catalizador sintetizado EST presenta inicialmente bandas sobre 1300, 1430, 1580 y 1630 cm⁻¹ tras la adsorción de NO₂. En este caso, las bandas formadas están menos definidas que en el P25 (Figura 6.105) y su evolución en reposo es mucho más rápida que en dicho catalizador, desapareciendo las bandas de 1580 y 1300 cm⁻¹, dando lugar a una banda de mayor intensidad en 1350 cm⁻¹ y aumentando las bandas de 1430 y 1630 cm⁻¹.



Figura 6.106: Espectro FTIR del catalizador EST después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.3. <u>HT-ET</u>

En el catalizador sintetizado y con tratamiento hidrotermal HT-ET, parte de las bandas generadas inicialmente son diferentes a las mostradas en la Figura 6.105 y Figura 6.106. En este caso, se aprecian bandas en 1250, 1290, 1450, 1580 y 1610 cm⁻¹. Las bandas presentes en 1250, 1290 y 1450 cm⁻¹ han sido atribuidas a la presencia de nitritos y la banda de 1610 cm⁻¹ muestra una mayor intensidad relativa y definición que con los catalizadores mencionados anteriormente.

Sin embargo, durante el reposo, al encontrar atmósfera de aire, estas bandas evolucionan rápidamente y, en tan solo 2 horas en las condiciones de estudio, las bandas de 1250, 1450 y 1610 cm⁻¹ han desaparecido, dando lugar a nuevas bandas a 1320, 1410 y 1630 cm⁻¹, mientras que la banda sobre 1580 cm⁻¹ ve disminuida su intensidad. Como puede apreciarse, las bandas iniciales evolucionan nuevamente hacia la generación de nitratos iónicos, al igual que en los catalizadores anteriores. Por esta razón, se ha propuesto que lo que está teniendo lugar realmente son bandas atribuidas a interacciones entre el NO₂ y los nitratos en la superficie, lo cual también explicaría el NO₂ que se ha visto adsorbido en los estudios de adsorción del NO₂ que no desproporciona. Estas especies deben ser estabilizadas con el NO que hay en la atmósfera que se produce durante la reacción, por lo que en ausencia de esta atmósfera de NO, estas especies se descomponen. Probablemente, el NO generado o el NO₂ están reaccionando con las vacantes de oxígeno de la superficie, estabilizando de esta forma estas especies.



Figura 6.107: Espectro FTIR del catalizador HT-ET después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.4. <u>PC500</u>

El catalizador comercial PC500 muestra un espectro inicial tras la adsorción de NO_2 similar al de HT-ET (Figura 6.107) pero con bandas más definidas e intensas. En este catalizador se observan las bandas atribuidas a la formación de nitritos (1250 y 1430 cm⁻¹) así como bandas de importante intensidad en 1300, 1580 y especialmente 1610 cm⁻¹. Tras 2h de reposo, estas bandas evolucionan, como ya hemos visto en los casos anteriores, hacia a formación de nitratos iónicos (1330 y 1400 cm⁻¹), y las bandas de 1580 y 1610 pierden intensidad hasta formar la banda de 1630 cm⁻¹.



Figura 6.108: Espectro FTIR del catalizador PC500 después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.5. <u>P90</u>

Tras la adsorción de NO₂, el catalizador P90 también presenta bandas bien definidas, con la presencia inicial de nitritos y con una evolución más rápida que en el caso del HT-ET o el PC500 (Figura 6.107 y Figura 6.108), teniendo una intensidad inicial similar a las bandas mostradas por estos catalizadores, de modo que en solo 1h de reposo las bandas ya han evolucionado en casi su totalidad hacia nitratos iónicos (1330 y 1410 cm⁻¹)



Figura 6.109: Espectro FTIR del catalizador P90 después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.6. <u>PC100-L</u>

Este catalizador muestra las mismas bandas iniciales que el PC500 o el P90 (Figura 6.108 y Figura 6.109), bien definidas como en el caso de estos catalizadores, aunque con una intensidad menor. En este caso, ha sido necesario tomar el espectro tras 24h de reposo para observar la evolución final hacia nitratos iónicos ya que, aunque estas bandas ya estaban presentes desde la primera hora de reposo, su definición e intensidad relativa era pequeña con respecto a las iniciales, lo que indicaba que aún no habían terminado de evolucionar.



Figura 6.110: Espectro FTIR del catalizador PC100-L después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.7. <u>SA</u>

El catalizador SA muestra bandas de poca intensidad y definición tras la adsorción de NO₂, precisando de observar la muestra tras 24h de reposo para poder apreciar la completa evolución de las bandas iniciales hacia las bandas propias de los nitratos iónicos.



Figura 6.111: Espectro FTIR del catalizador SA después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.8. <u>Kronos</u>

En el caso del catalizador Kronos, inicialmente se muestran las bandas características tras la adsorción de NO₂ que se apreciaban en otros catalizadores como el PC500 (Figura 6.108), destacando en este caso la intensidad relativa de la banda de nitritos sobre 1250 cm⁻¹. No obstante, tras el tiempo de reposo de 1 y 2h, aunque se aprecia la evolución de las bandas hacia la producción de nitratos iónicos, debido a la poca definición de las bandas en el tiempo de reposo 2h y a que la banda presente sobre 1610 cm⁻¹ no había evolucionado aún hacia 1630 cm⁻¹ como se ha apreciado en el resto de catalizadores estudiados, se decidió observar también el espectro tras 24h de reposo. Tras este tiempo, la evolución de las bandas hacia nitratos es mucho más clara, mostrando una amplia banda doble en 1350 y 1400 cm⁻¹, y desapareciendo las bandas de 1580 y 1610 cm⁻¹ para dar lugar a la banda característica del agua, de modo que con este catalizador, no se aprecia la formación de la banda de 1630 cm⁻¹.



Figura 6.112: Espectro FTIR del catalizador Kronos después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.5.9. <u>Hombikat</u>

Finalmente, el catalizador Hombikat presenta, tras la adsorción de NO_2 , bandas similares en definición e intensidad a las mostradas por el PC500 (Figura 6.108) con la formación inicial de nitritos, aunque la evolución de este catalizador es más lenta que en el caso del PC500, requiriendo del estudio tras 24h de reposo para observar la formación de las bandas de nitratos, así como la banda sobre 1630 cm⁻¹.



Figura 6.113: Espectro FTIR del catalizador Hombikat después de 18h de adsorción de NO₂ y evolución de las bandas formadas tras permanecer en reposo en las siguientes horas

6.3.6. Discusión de los resultados

En la mayoría de los catalizadores se puede observar una progresiva desactivación parcial en la eliminación de NO durante las cuatro primeras horas de reacción, observándose solamente en el caso del PC500 (Figura 6.69) y Hombikat (Figura 6.74) esta desactivación parcial una vez transcurridas 12 horas de reacción. Por otro lado, en todos los catalizadores se puede apreciar la eliminación de NOx en las horas de reacción en las que no ha tenido lugar la desactivación parcial de la eliminación de NO, mostrándose tras esas primeras horas de desactivación parcial de la eliminación de NO, la oxidación de NO exclusivamente a NO₂.

Los catalizadores que han presentado mayor porcentaje de conversión de NO a NO₂ tras la desactivación inicial han sido el EST, FSO, Hombikat y SA, mientras que en el Kronos, PC100-L, P90 y PC500 es donde este porcentaje de conversión es menor (Figura 6.85).

En base a los resultados obtenidos en estos estudios, se han propuesto los siguientes mecanismos para la eliminación de NOx.

En primer lugar, la interacción del NO_2 con la superficie del TiO_2 da lugar a la desproporción de esta molécula mediante las siguientes reacciones:

$$Ti^{4+} + NO_2 + O^{2-} \leftrightarrow Ti^{3+} + NO_3^{-}$$

Reacción 6.49

$$Ti^{3+} + NO_2 \rightarrow Ti^{4+} + NO_2^-$$

Reacción 6.50

 $NO_2 + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + NO$ Reacción 6.53

El resultado final es:

 $3NO_2 + O_b^= \rightarrow 2NO_3^- + NO$ Reacción 6.54

~ 294 ~

En este proceso también pueden tener lugar las reacciones:

$$2Ti^{4+} + NO + O^{2-} \leftrightarrow 2Ti^{3+} + NO_2$$

Reacción 6.55
$$Ti^{3+} + NO \rightarrow Ti^{4+} + NO^-$$

Reacción 6.56
$$Ti^{3+} + O_2 \rightarrow Ti^{4+} + O_2^-$$

Reacción 6.57

Por este motivo, en los estudios de adsorción de NO_2 se ha podido observar la formación de NO.

Por otro lado, la eliminación fotocatalítica de NO ha sido a su vez descrita mediante las siguientes reacciones:

a) Oxidación mediante radicales [•]*OH*:

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(h^+ + e^-)$$

Reacción 6.58

$$TiO_{2}(h^{+}) + H_{2}O_{ads} \rightarrow TiO_{2} + {}^{\bullet}OH_{ads} + H_{ads}^{+}$$

Reacción 6.59

$$TiO_2(h^+) + OH_{ads} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{ads}$$

Reacción 6.60

 $TiO_2(e^-) + O_{2,ads} \rightarrow TiO_2 + O_{2,ads}^{\bullet-}$ Reacción 6.61

 $NO_{ads} + {}^{\bullet}OH_{ads} \rightarrow HNO_{2,ads}$ Reacción 6.62

$$HNO_{2,ads} + {}^{\bullet}OH_{ads} \rightarrow NO_{2,ads} + H_2O_{ads}$$

Reacción 6.63

$$NO_{2,ads} + {}^{\bullet}OH_{ads} \rightarrow HNO_{3,ads} \leftrightarrow NO_{3,ads}^{-} + H_{ads}^{+}$$

Reacción 6.64

~ 295 ~

b) Oxidación con los huecos:

$$TiO_{2}(h^{+}) + NO_{ads} + H_{2}O_{ads} \rightarrow HNO_{2,ads} + H^{+}_{ads}$$

Reacción 6.65

$$TiO_2(h^+) + HNO_{2,ads} \rightarrow NO_{2,ads} + H^+_{ads}$$

Reacción 6.66

c) Oxidación con los oxígenos bridging:

$$TiO_2(h^+, O_b^{2-}) \rightarrow TiO_2(O_b^{\bullet})$$

Reacción 6.67

$$TiO_{2}(O_{b}^{\bullet}) + NO_{ads} + H_{2}O_{ads} \rightarrow TiO_{2}(\Box) + HNO_{2,ads} + OH_{ads}^{-}$$

Reacción 6.68

$$TiO_2(O_s^{\bullet}) + HNO_{2,ads} \rightarrow TiO_2(O_s) + NO_{2,ads} + H^+$$

Reacción 6.69

$$TiO_{2}(O_{b}^{\bullet}) + HNO_{2,ads} \rightarrow TiO_{2}(\Box) + HNO_{3,ads}^{-}$$

Reacción 6.70

$$TiO_2(O_b) + HNO_{3,ads}^- \rightarrow TiO_2(O_b^{\bullet}) + HNO_{3,ads}$$

Reacción 6.71

$$TiO_2(O_s) + HNO_{3,ads}^- \rightarrow TiO_2(O_s^{\bullet}) + HNO_{3,ads}$$

Reacción 6.72

$$TiO_{2}(O_{b}^{\bullet}) + NO_{2,ads} + H_{2}O_{ads} \rightarrow TiO_{2}(\Box) + HNO_{3,ads} + OH_{ads}^{-}$$

Reacción 6.73

$$TiO_2(O_b^{\bullet}) + NO_{2,ads} \rightarrow TiO_2(\Box) + NO_{3,ads}^{-}$$

Reacción 6.74

No obstante, también existe la reacción de NO con los radicales $O_2^{\bullet-}$, la cual en muchos estudios no se tienen en cuenta y que implica la formación de los siguientes compuestos:

d) Oxidación a través de los radicales $O_2^{\bullet-}$:

$$NO_{ads} + O_2^{\bullet-} \rightarrow ONOO_{ads}^{-}$$

Reacción 6.75
$$NO_{2,ads} + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2NOO_{ads}^{-}$$

Reacción 6.76

Posteriormente, estos compuestos pueden a su vez ser degradados de diversas maneras, como muestran los estudios de (Richeson *et al.*, 1998) que han mostrado diferentes procesos de descomposición del peroxinitrito y peroxinitrato del siguiente modo:

 $ONOO_{ads}^{-} \leftrightarrow [ONO^{\bullet} - O^{\bullet}]_{ads}^{\#} \leftrightarrow NO_{2,ads} + O_{ads}^{\bullet-}$ Reacción 6.77 $[ONOOH]_{ads} \rightarrow NO_{2,ads} + {}^{\bullet}OH_{ads}$

Reacción 6.78

 $ONOO_{ads}^- \rightarrow NO_{ads}^- + O_{2,ads}$ Reacción 6.79

 $O_2 NOO_{ads}^- \rightarrow NO_{2,ads}^- + O_{2,ads}$ Reacción 6.80

Además, se ha observado que la cantidad de NOx eliminados durante los estudios de eliminación fotocatalítica de NO (Figura 6.75 - Figura 6.84) coincide con el NO_2 adsorbido durante los estudios de adsorción de dicho compuesto (Figura 6.104). Por esta razón, a través de estos estudios se puede indicar que las reacciones de la Reacción 6.69 - Reacción 6.74 de eliminación fotocatalítica de NO_2 tampoco están teniendo lugar.

Por otro lado, tal y como se ha indicado anteriormente, durante las primeras horas de reacción está teniendo lugar un proceso de desactivación en la eliminación fotocatalítica del NO. Este período de desactivación se corresponde con el tiempo de eliminación de NOx, es decir, con el período de desproporción del NO₂. Por este

~ 297 ~

motivo, es posible indicar que los centros donde se está produciendo la desproporción del NO_2 deben ser los centros fotoactivos que con el tiempo se desactivan.

Otra relación que es interesante mencionar es la relación NO₂/NO observada. Como se ha indicado anteriormente, durante los estudios de adsorción de NO₂ se ha observado la formación de NO. A partir de este resultado, se ha realizado el siguiente gráfico donde se muestra la relación NO₂/NO obtenida por cada catalizador tras los estudios de adsorción del NO₂:



Figura 6.114: Relación entre NO producido y NO₂ adsorbido en los estudios de adsorción de NO₂ con todos los catalizadores

Como se puede apreciar, en los catalizadores HT-ET, SA, PC100-L, Kronos y Hombikat la relación NO₂/NO es aproximadamente 3, lo cual coincide con lo previsto mediante el proceso de desproporción indicado en la Reacción 6.54. Sin embargo, en el P25 la relación NO₂/NO es aproximadamente 5. En los estudios FTIR realizados (apartado 6.3.5), en este catalizador apenas se observaron las bandas atribuidas a la presencia de nitratos y nitritos que son generadas debido a la desproporción del NO₂, tal y como se aprecia en los otros catalizadores, sino que en este caso se observó la presencia de nitratos iónicos hidratados. Este hecho indica que en este catalizador la desproporción del NO₂ está teniendo lugar con el agua adsorbida (Reacción 6.81)

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO$$

Reacción 6.81

En este caso, el HNO no puede ser detectado por el equipo de quimioluminiscencia con el que se realiza el análisis de la evolución del NO (HORIBA) y por ello la relación NO₂/NO es aparentemente tan elevada.

Por otro lado, en los catalizadores PC500 y P90 la relación NO_2/NO es mucho menor que 3. En este caso, la reacción que tiene lugar sería la descrita de la interacción del NO_2 con la superficie del TiO₂:

$$2Ti^{3+} + NO_2 \leftrightarrow 2Ti^{4+} + NO + O^{2-}$$

Reacción 6.55

Como se puede observar, en esta reacción se produce una molécula de NO por una molécula de NO₂. Este hecho parece indicar que con estos catalizadores están teniendo lugar las reacciones señaladas por la Reacción 6.54 y Reacción 6.55 de manera conjunta.

Además, en estos dos catalizadores (PC500 y P90) se observa que, después de la desactivación inicial del NO, en los estudios de eliminación de NO el porcentaje de eliminación de NO a NO₂ es menor que en otros catalizadores.

Por otra parte, destaca el hecho de que con los catalizadores sintetizados y calcinados estudiados en este apartado de la tesis (EST y FSO) no tiene lugar la desproporción del NO₂.

Teniendo en cuenta estos hechos y analizando conjuntamente los espectros iniciales de los catalizadores estudiados en este trabajo (Figura 5.39 y Figura 5.40), se puede indicar que en los catalizadores FSO y EST una gran proporción de la superficie se encuentra reducida, o lo que es lo mismo, se puede decir que poseen un elevado número de vacantes de oxígeno superficial.

Sin embargo, en el caso del HT-ET, SA, Hombikat, PC100-L, Kronos o PC500 estas vacantes de oxígeno están también presentes pero se trataría de vacantes de oxígeno sub-superficiales por encontrarse únicamente en la fase anatasa, mientras que en el P25 y el P90 la presencia de estas vacantes sería escasa.

En relación a estas vacantes de oxígeno, hay estudios que indican que la adsorción disociativa de oxígeno sobre la superficie de TiO_2 requiere sitios de vacantes de oxígeno, indicando además que la cobertura de oxígeno es proporcional a la concentración de dichas vacantes ((Uner *et al.*, 2003); (Tan *et al.*, 2020)). En base a estos hechos, en aquellos catalizadores con mayor presencia de vacantes de oxígeno pueden tener lugar las reacciones que se detallan a continuación.

En primer lugar, el oxígeno puede reaccionar con las vacantes de oxígeno ([]) como muestran las reacciones de la Reacción 6.82 y Reacción 6.83:

$$\frac{1}{2}O_2 + \Box + e^- \rightarrow O^-$$

Reacción 6.82
$$O_2 + \Box + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$$

Reacción 6.83

A continuación, a partir de los $O_b^{\bullet-}$ generados pueden producirse las siguientes reacciones:

$$NO + O_2^{\bullet-} \rightarrow NO_2 + O_b^{\bullet-}$$

Reacción 6.84

$$O_b^{=} + h^+ \rightarrow O_b^{\bullet-}$$

Reacción 6.85

$$NO + O_b^{\bullet-} \rightarrow NO_2^- + \square$$

Reacción 6.86

$$NO_2^- + O_b^{\bullet-} \rightarrow NO_2 + O_b^{=}$$

Reacción 6.87

Las cuales son retroalimentadas, favoreciendo la producción de $O_b^{\bullet-}$ y con ello la producción de nitritos, coincidiendo con lo observado mediante FTIR en los catalizadores que presentan más vacantes de oxígeno.

Además, también puede tener lugar la siguiente reacción:

$$2Ti^{3+} + NO_2 \rightarrow 2Ti^{4+} + NO + O_b^=$$

Reacción 6.88

Esta Reacción 6.88 justifica que en los estudios realizados con el catalizador EST siempre se observe NO a pesar de no tener lugar la desproporción del NO₂, hecho que también puede tener lugar con las Reacciones Reacción 6.53, Reacción 6.54 y Reacción 6.55.

Continuando con los resultados observados a través de este estudio, tal y como como se ha indicado en sus correspondientes figuras, inicialmente en todos los catalizadores (menos en el EST) el NO es eliminado totalmente. Sin embargo, tras varias horas de reacción, una vez todos los centros de adsorción de NO₂ han sido neutralizados por la desproporción de esta molécula, en lo que se ha denominado como la desactivación inicial de eliminación de NO_x, en todos los casos estudiados, los catalizadores solo son capaces de convertir el NO a NO₂, aunque esta conversión disminuye en distinta proporción según el catalizador utilizado. Esto indica que los centros donde se adsorbe el NO₂ y desproporciona son los mismos centros fotoactivos que han sido desactivados por los nitratos y nitritos generados. La diferencia observada entre estos centros que han sido desactivados y los que continúan siendo activos puede ser debida a que los centros que se desactivan presenten una velocidad de reacción fotocatalítica más lenta que la velocidad de desproporción, o bien a diferencias en los centros de captura de electrones y huecos.

Teniendo en cuenta todos estos hechos, a continuación y a modo de resumen se va a proceder a la discusión de los resultados de la eliminación de NO descritos en las figuras Figura 6.83 a Figura 6.103:

En el catalizador comercial P25, después de que todos los centros donde se produce la desproporción del NO₂ mediante la Reacción 6.81 (2NO₂ + H₂O → HNO₃ + HNO) han sido neutralizados progresivamente, se producen sólo las reacciones de la Reacción 6.82 a la Reacción 6.87. La proporción en que se produce esta reacción es rápida inicialmente y luego se ralentiza pero no llega a detenerse. Es decir, parece que en este caso se están generando progresivamente

centros donde se produce esta reacción, o lo que es lo mismo, vacantes de oxígeno.

- En el catalizador sintetizado EST se observa que desde un principio se producen las reacciones de la Reacción 6.82 a la Reacción 6.87, no teniendo lugar la desproporción del NO₂. Estos resultados indican claramente que este catalizador está caracterizado por la presencia de una alta concentración de vacantes de oxígeno superficiales. La conversión de NO a NO₂ no tiene lugar al 100 % debido a que tiene lugar la Reacción 6.88. Esto ha sido comprobado mediante la realización de estudios de eliminación de NO con diferentes cantidades de catalizador, comprobando que nunca se llega a alcanzar la eliminación total de NO.
- En el FSO el comportamiento es similar al EST pero en este caso la Reacción
 6.88 tiene lugar en mayor extensión.
- En los catalizadores HT-ET, PC500 y P90, al igual que en el P25, después de que todos los centros donde se produce la desproporción del NO₂ mediante la Reacción 6.54 (3NO₂ + O⁼_b → 2NO⁻₃ + NO) progresivamente se producen sólo la Reacciones de la Reacción 6.82 a la Reacción 6.87. Sin embargo, en estos catalizadores esta reacción se va desactivando lentamente. Es decir, en este caso se van neutralizando progresivamente las vacantes de oxígeno generadas. Como se ha indicado anteriormente, las vacantes de oxígeno superficiales en la fase anatasa no son estables, por lo que se van desactivando.
- En el caso de los catalizadores PC100-L y SA, al igual que en los anteriores catalizadores, después de que todos los centros donde se produce la desproporción del NO₂ mediante la reacción 3NO₂ + O[±]_b → 2NO⁻₃ + NO son neutralizados sólo se producen las Reacciones Reacción 6.82 a la Reacción 6.87. Pero en este caso, al igual que ocurre en el catalizador EST, la proporción en que se produce esta reacción es más estable.
- Finalmente, en el catalizador Kronos se observa que el proceso de neutralización de los centros de desproporción es más lento, ya que después de 18 horas de estudio aún no se alcanza la neutralización total de estos centros.

6.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades (2002) Óxidos De Nitrógeno, Division de Toxicología ToxFAQs. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.pdf.

Araña, J. *et al.* (2004) «Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215(1-2), pp. 153-160. doi: 10.1016/j.molcata.2004.01.020.

Araña, J. *et al.* (2019) «Effect of NO₂ and NO₃-/HNO₃ adsorption on no photocatalytic conversion», *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, pp. 660-670. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.005.

Davydov, A. (2003) Molecular Spectroscopy of Catalyst Oxide Surfaces.

Davydov, A. A. (1990) No TitleInfrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides.

DeVore, T.C.; Ross, M. W. (2008) «Desortion of nitric acid from boehmite and gibbsite», *J. Phys. Chem. A*, pp. 6609-6620.

El-Alami, W., Sousa, D. G., *et al.* (2017) «Efect of Ti–F surface interaction on the photocatalytic degradation of phenol, aniline and formic acid», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348. doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.010.

El-Alami, W., Garzón Sousa, D., *et al.* (2017) «TiO₂ and F-TiO₂ photocatalytic deactivation in gas phase», *Chemical Physics Letters*, 684, pp. 164-170. doi: 10.1016/j.cplett.2017.06.056.

Farfán Arribas, E. y Madix, R. J. (2002) «Role of defects in the adsorption of aliphatic alcohols on the TiO₂ (110) surface», *J. Phys. Chem. B*, pp. 10680-10692.

Gao, F. *et al.* (2017) «A review on selective catalytic reduction of NOx by NH₃ over Mn–based catalysts at low temperatures: Catalysts, mechanisms, kinetics and DFT calculations», *Catalysts*. doi: 10.3390/catal7070199.

Gluhoi, A. C., Lin, S. D. y Nieuwenhuys, B. E. (2004) «The beneficial effect of

the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement», *Catalysis Today*, 90, pp. 175–181.

Henderson, M. A. *et al.* (2003) «Insights into Photoexcited Electron Scavenging Processes on TiO_2 Obtained from Studies of The Reaction of O_2 with OH Groups Adsorbed at Electronic Defects on TiO_2 », *J. Phys. Chem. B*, (107), pp. 534-545.

Laszlo, B. *et al.* (1998) «Kinetics and Mechanism of the Reaction of •NH₂ with O₂ in Aqueous Solutions», *J. Phys. Chem. A*, 102(44), pp. 8498–8504. doi: https://doi.org/10.1021/jp981529+.

Liquide, A. (2019a) *Fichas de datos de seguridad: Dióxido de Nitrógeno (NO*₂), *Air Liquide FDS 090-1*. Madrid. Disponible en: www.carlroth.de.

Liquide, A. (2019b) Fichas de datos de seguridad: Óxido Nítrico (NO), Air liquide FDS 088-1. Madrid. Disponible en: www.carlroth.de.

Ma, X. *et al.* (2013) «Relative photooxidation and photoreduction activities of the $\{100\}$, $\{101\}$ y $\{001\}$ Surfaces of Anatase TiO₂», *Langmuir*, (29), pp. 13647-13654.

Merck-Group (2018) Ficha de datos de seguridad Amoníaco, Toxicology.

Mikhaylov, R. *et al.* (2013) «FTIR and TPD study of the room temperature interaction of a NO-Oxygen Mixture and of NO2 with Titanium Dioxide», *J. Phys. Chem. C*, pp. 10345-10352.

Murakami, N. *et al.* (2009) «Shape-Controlled Antase Titanium(IV) Oxide Particles Preparaed by Hydrothermal Treatment of Peroxo Titanic Acid in the Presence of Polyvinyl Alcohol», *J. Phys. Chem. C*, (113), pp. 3062-3069.

Murcia, J. J. *et al.* (2013) «In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO₂», *Applied Catalysis B: Environmental*, (142-143), pp. 205-213.

Nakamura, R. y Nakato, Y. (2004) «Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements», *J. Am. Chem. Soc.*, 126(4), pp. 1290-1298.
Pilkenton, S., Hwang, S.-J. y Raftery, D. (1999) «Ethanol Photocatalysis on TiO₂-Coated Optical Microfiber, Supported Monolayer, and Powdered Catalysts: An in Situ NMR Study», *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(50), pp. 11152-11160. doi: 10.1021/jp9927092.

Pomalaza, G. *et al.* (2020) «Ethanol-to-butadiene: the reaction and its catalysts», *Catalysis Science & Technology*, 10, p. 4860.

PRTR-España (2021) *NOx Óxidos de Nitrógeno*. Disponible en: http://www.prtr-es.es/NOx-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html.

Pulluaim, R. (2016) *Amoníaco, ChemicalSafetyFacts.org*. Disponible en: https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/category/amoniaco/.

Richeson, C. E. *et al.* (1998) «The complex chemistry of peroxynitrite decomposition: New insights», *Journal of the American Chemical Society*, 120(29), pp. 7211-7219. doi: 10.1021/ja980871x.

Sigma-Aldrich (2019) Ficha de datos de seguridad Etanol.

Sola, A. C. *et al.* (2016) «Differences in the vapour phase photocatalytic degradation of ammonia and ethanol in the presence of water as a function of TiO_2 characteristics and the presence of O_2 », *Catalysis Today*, 266, pp. 53-61. doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.008.

Tan, X. *et al.* (2020) «Oxygen vacancies enhance photocatalytic removal of NO over an N-doped TiO₂ catalyst», *Catalysis Science & Technology*, 10(20), pp. 6923-6934. doi: 10.1039/D0CY01394C.

Topalian, Z. *et al.* (2013) «Adsorption and photo-oxidation of acetaldehyde on TiO₂ and sulfatedmodified TiO₂: Studies by in situ FTIR spectroscopy and micro-kinetic Modeling», *Journal of Catalysis*, 307, pp. 265-274.

Uner, D. *et al.* (2003) «Oxygen adsorption on Pt/TiO₂ catalysts», *Applied Catalysis A: General.* Elsevier, 251(2), pp. 225-234. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00317-X.

Vincent, G., Marquaire, P. M. y Zahraa, O. (2009) «Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modelling and pathways»,

Journal of Hazardous Materials. Elsevier, 161(2-3), pp. 1173-1181. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.069.

Vorontsov, A. V. y Dubovitskaya, V. P. (2004) «Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂», *Journal of Catalysis*, 221(1), pp. 102-109. doi: 10.1016/j.jcat.2003.09.011.

Wu, J. C. S. y Cheng, Y. (2006) «In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation», 237, pp. 393-404. doi: 10.1016/j.jcat.2005.11.023.

Yu, Z. y Chuang, S. S. C. (2007) «In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO_2 », 246, pp. 118-126. doi: 10.1016/j.jcat.2006.11.022.



Capítulo 7: Estudios de reactividad en fase líquida

7. ESTUD	DIOS DE REACTIVIDAD EN FASE LÍQUIDA
7.1. FE	NOL
7.1.1. fotocata	Degradación y mineralización de fenol y sus subproductos para cada lizador
7.1.2. minerali	Comparativa entre los porcentajes de degradación de fenol y ización de fenol y subproductos
7.1.3.	Estudio de los subproductos
7.1.4. las cons	Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de fenol y tantes de velocidad de la mineralización de fenol y subproductos
7.1.5. ácidos d	Relación entre la degradación y mineralización de fenol y los centros le Brönsted y Lewis
7.2. ÁC	TIDO FÓRMICO
7.2.1.	Adsorción de ácido fórmico para cada fotocatalizador
7.2.2.	Degradación de ácido fórmico para cada fotocatalizador
7.2.3. diferente	Comparativa de la degradación fotocatalítica del ácido fórmico con los es fotocatalizadores
7.2.4. fórmico	Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de ácido 367
7.2.5.	Discusión de resultados
7.3. RE	FERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 373

7. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD EN FASE LÍQUIDA

Con la finalidad de poder determinar el comportamiento o actividad de los fotocatalizadores ante diferentes contaminantes se van a utilizar reacciones fotocatalíticas con moléculas patrón o sonda que sirven de guía para predecir dicho comportamiento. Comparando los resultados obtenidos de la caracterización estructural y superficial (Capítulo 5), especialmente la distribución de los grupos hidroxilos superficiales y los centros ácidos de Brönsted y Lewis, con la degradación alcanzada para cada contaminante, se puede obtener información importante sobre la actividad de los fotocatalizadores. Asimismo, también se relacionarán los resultados obtenidos con los mostrados en el anterior capítulo (Capítulo 6), donde se ha observado el comportamiento de estos catalizadores en la fotodegradación de moléculas gaseosas, para conocer en mayor profundidad la actividad de los mismos.

Los estudios en fase acuosa realizados en esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo trabajando con fenol y ácido fórmico como moléculas sonda, utilizando el mismo tipo de reactor para ambos compuestos y siguiendo el protocolo de degradación detallado en el Capítulo 3. Estos dos contaminantes han sido escogidos para poder comparar la eficiencia de los fotocatalizadores a diferentes pH, ya que existen diversos estudios ((Wu *et al.*, 2001), (Lin *et al.*, 2011), (Turki *et al.*, 2014)) que indican que la mayor eficiencia de degradación para estos compuestos se ha obtenido a pH relativamente bajos, por lo que se ha optado por llevar a cabo la reacción a pH 5 en el caso del fenol y a pH 3 para el ácido fórmico. Finalmente, cabe indicar que los estudios han sido realizados utilizando la misma concentración de 0,51 mM para ambos contaminantes y que también en ambos casos se han replicado los experimentos un mínimo de 3 veces para garantizar la fiabilidad y reproducibilidad de los resultados.

7.1. FENOL

El fenol, también conocido como ácido carbólico, hidroxibenceno y 1,3,5ciclohexatrieno, entre otros nombres, es un sólido higroscópico que cristaliza como agujas y se encuentra de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH y tiene un punto de fusión de 41°C. Se trata de un compuesto poco soluble en agua pero que puede oxidarse bajo radiación lumínica adquiriendo una coloración rosada. Además, químicamente se comporta como un ácido débil que produce hidrógeno al disociarse.



Figura 7.1: Pictogramas de seguridad del fenol (ROTH, 2018)

Fórmula química	C ₆ H ₅ OH	Estructura Química
Masa Molecular	94,1 g·mol ⁻¹	ОН
Punto de ebullición	182°C	
Punto de fusión	41°C	
Densidad	$1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	

Tabla 7.1: Propiedades físico-químicas del fenol (ROTH, 2018)

Sus propiedades químicas están influenciadas por la presencia del grupo hidroxilo junto al anillo aromático, que dota a la molécula de una alta reactividad. Los átomos de hidrógeno en las posiciones orto- y para- con respecto al grupo hidroxilo son altamente reactivas con algunos compuestos, como por ejemplo con los halógenos, con los que forman mono-, di- y tri-halofenoles.

Desde un punto de vista físico, el fenol es altamente inflamable, corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con el fuego.

Entre los principales usos del fenol están la producción de resinas fenólicas (casi el 40% de su empleo se basa en la condensación con formaldehído para obtener el bisfenol A) y la manufactura del nylon y de otras fibras sintéticas. También es muy

~ 312 ~

utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica por tratarse de ser un potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante, además de servir para la producción de agroquímicos y en preparaciones médicas como enjuagues bucales o pastillas para el dolor de garganta (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008).

Al ser utilizado en un amplio rango de usos (agricultura, petroquímica, industrias textiles, plásticas y pesticidas, etc.), tanto el fenol como sus derivados suponen uno de los mayores contaminantes del medio acuático, donde su potencial riesgo mutagénico hace que sea altamente nocivo para mamíferos y la vida marina en general.

Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), para el ser humano, la exposición a fenol puede venir de diversas fuentes: A través del aire (en industrias que uses o manufacturen fenol), del agua (se ha detectado fenol en aguas de superficie, agua de lluvia, sedimentos, agua potable, agua subterránea, agua de escorrentía proveniente de industrias y áreas urbanas y en sitios de desechos peligrosos (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008)) y el principal peligro es en contacto con la piel por exposición con líquidos, vapores o residuos que contengan fenol, pues se trata de un producto altamente tóxico que se absorbe a través de la piel produciendo graves quemaduras y puede llegar a causar la muerte en caso de ingestión.

Debido a esta toxicidad el fenol y sus derivados son considerados Residuos Tóxicos y Peligrosos en la Comunidad Europea según la Directiva 84/449/CEE de 1984, a la que se acoge La Ley Básica española 20/1986 de 14 de Mayo y el Real Decreto 833/1988; que son complementados con la Directiva Comunitaria 91/689/CEE para esta clase de productos de entrada en vigor a partir del 12 de diciembre de 1993.

Debido a las características que presenta este producto y a su elevada toxicidad para el ser humano y el medioambiente, tanto el fenol como sus derivados han sido ampliamente estudiados en los últimos años en la búsqueda de un proceso de degradación que sea eficiente ((El-Alami *et al.*, 2017); (Murcia *et al.*, 2015); (Vione *et al.*, 2005)), pues a pesar de tratarse de un producto estable y soluble en agua, la reducción de estos compuestos a niveles seguros (0,1-1,0 mg·L⁻¹) no resulta sencillo (Kashif, Naeem; Ouyang, 2009).

El fenol se degrada principalmente en tres intermedios diferentes: hidroquinona, catecol y resorcinol, en función del tipo de radicales con los que se encuentre. A su vez, estos compuestos intermedios pueden volver a degradarse convirtiéndose en otros subproductos (ácidos orgánicos de cadena corta, como por ejemplo, ácido málico, oxálico, acético o fórmico) que finalmente se mineralizan en CO₂ y agua ((Ortega-Méndez *et al.*, 2015); (Jardim, Moraes y Takiyama, 1997); (Wu *et al.*, 2001)).



Figura 7.2: Mecanismos de degradación del fenol

Por este motivo, durante los estudios realizados en esta tesis se ha llevado a cabo el seguimiento tanto de la molécula inicial de fenol como de sus tres subproductos principales (hidroquinona, catecol y resorcinol), los cuales fueron cuantificados mediante HPLC. Asimismo, también ha sido cuantificada la mineralización ocurrida durante la degradación, cuyos resultados en este caso han sido medidos mediante TOC.

Como se ha indicado anteriormente, estos estudios han sido replicados un mínimo de 3 veces para garantizar la fiabilidad y reproducibilidad de los resultados, presentado en los siguientes gráficos el valor medio obtenido en cada caso.

7.1.1.Degradación y mineralización de fenol y sus subproductos para cada fotocatalizador

En este apartado se van a presentar los resultados de degradación del fenol y sus subproductos, así como la mineralización alcanzada en función de cada fotocatalizador.

7.1.1.1.<u>P25</u>

En el caso del fotocatalizador comercial P25, se observa una degradación progresiva y casi completa del fenol, quedando un remanente del 5% al terminar las 2h de reacción. En cuanto a la formación de subproductos, la degradación de fenol produce desde los primeros minutos de reacción una cantidad moderada de hidroquinona y de catecol. A partir de los primeros 15 minutos, la concentración de catecol va disminuyendo a la vez que aumenta de manera notable la concentración de hidroquinona, llegando a alcanzar un valor máximo de 7 ppm a la hora de reacción y disminuyendo su concentración hasta casi la mitad en la siguiente hora. Por otra parte, el equipo indica la generación de resorcinol en cantidad poco destacable.



Figura 7.3: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador P25 medida por concentración en HPLC

En lo relativo a los resultados de mineralización, con este catalizador, a pesar de haber alcanzado una degradación de fenol próxima al 95%, se logra solamente un 86% de mineralización debido a la generación de subproductos, principalmente hidroquinona, generados y que este fotocatalizador no es capaz de degradar en su totalidad, así como otros posibles subproductos propios de la degradación de fenol y que en las condiciones de este estudio no fueron detectables por mediante HPLC, como por ejemplo los ácidos malónico, málico, maleico, fumárico, hidroxiacético, .hidroximálico, 2-hidroxipropanoico, que fueron detectados en estudios de degradación de fenol (con concentraciones elevadas de este compuesto) sobre P25 en estudios como (Su *et al.*, 2006). No obstante, se aprecia una mineralización constante donde se mineraliza prácticamente la mitad de la concentración inicial en la primera hora de estudio.



Figura 7.4: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador P25 medida por TOC

7.1.1.2.<u>ET-700</u>

El fotocatalizador sintetizado y calcinado ET-700 muestra una degradación rápida de fenol, siendo esta superior al 50% en los primeros 15 minutos y alcanzando una degradación final superior al 98%.

En este catalizador se aprecia una producción de catecol e hidroquinona muy similares entre sí, y muy superiores a la mostrada por el catalizador comercial P25 en los primeros 15 minutos (Figura 7.3). Ambos subproductos alcanzan su concentración máxima a los 30 minutos de reacción y comienzan su degradación hasta quedar un remanente final de tan solo 1 ppm de cada compuesto. En cuanto a la producción de resorcinol, también se observa una cantidad muy pequeña y no destacable en comparación al resto de subproductos.

Según el mecanismo de degradación de fenol expuesto en la Figura 7.2, la degradación en este catalizador estaría teniendo lugar mediante radicales hidroxilo libres ($^{\circ}OH_{libres}$) e hidroxilos superficiales ($^{\circ}OH_{superficiales}$) a partes iguales.



Figura 7.5: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador ET-700 medida por concentración en HPLC

En cuanto a la mineralización alcanzada, esta es un poco menor a la alcanzada por el comercial P25 y ligeramente más lenta, con un resultado final de mineralización superior al 71%.



Figura 7.6: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador ET-700 medida por TOC

7.1.1.3.<u>EST</u>

El catalizador sintetizado EST muestra una evolución similar a la del ET-700 en la degradación de fenol (97%) y formación de subproductos. No obstante, este catalizador presenta una mayor producción inicial de hidroquinona que de catecol, con un máximo de ambos en la primera media hora de degradación. A partir de este momento, durante la siguiente media hora de estudio se observa una rápida degradación de hidroquinona, que luego permanece estable y vuelve a degradarse hacia el final del estudio, quedando un remanente próximo a los 3 ppm de concentración. Por otro lado, el catecol muestra una degradación menor tras llegar a su máxima concentración pero aumenta su velocidad aparente de degradación a partir de la hora de estudio, finalizando con solo 1,5 ppm de este subproducto. Finalmente y al igual que en los casos anteriores, la cantidad de resorcinol producida es casi despreciable.



Figura 7.7: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador EST medida por concentración en HPLC

Debido al tipo y a la cantidad de subproductos generados por el EST, la mineralización es un poco más lenta y algo menor a la mostrada por el ET-700, logrando un 65% de mineralización en el tiempo de estudio.



Figura 7.8: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador EST medida por TOC

7.1.1.4.<u>FSO</u>

El catalizador sintetizado y calcinado, modificado con surfactante y denominado FSO alcanza una degradación completa de fenol y prácticamente de subproductos.

Esta fotocatalizador es capaz de degradar casi el 50% del fenol inicial en los primeros 15 minutos de reacción y prácticamente el 100% a los 90 minutos. Además, produce tanto hidroquiona como catecol en cantidad considerable, con su concentración máxima a los 30 minutos, tiempo a partir del cual comienza su degradación, siendo completa al finalizar el tiempo de estudio. Por otro lado y al igual que lo observado en otros catalizadores similares, la cantidad de resorcinol generada es pequeña y se degrada al avanzar el tiempo de reacción pero queda un remanente en el tiempo de estudio.



Figura 7.9: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador FSO medida por concentración en HPLC

Por otro lado, debido a la importante degradación de fenol y subproductos alcanzada por el FSO, también se comprueba una mineralización muy importante, sobre el 95%, debido este pequeño remanente seguramente a la existencia de resorcinol o algún otro subproducto no detectable por el HPLC en las condiciones de estudio.



Figura 7.10: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador FSO medida por TOC

7.1.1.5.<u>FS300</u>

Al igual que se observó en el catalizador FSO (Figura 7.9), el fotocatalizador FS300 también alcanza una degradación de fenol del 100%, así como de catecol e hidroquinona. En este caso, la degradación de fenol es superior al 50% en los primeros 15 minutos de reacción. Por otro lado, este catalizador produce una concentración máxima de hidroquinona ligeramente inferior al FSO pero una mayor concentración de catecol que dicho catalizador en el mismo tiempo de estudio (30 minutos). Finalmente, se genera poca cantidad de resorcinol que también comienza a degradarse a partir de los 30 minutos, quedando una cantidad mínima al final del estudio.



Figura 7.11: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador FS300 medida por concentración en HPLC

La mineralización mostrada por este fotocatalizador es la mayor entre todos los catalizadores estudiados en esta tesis, llegando a una mineralización superior al 97%, no alcanzando la totalidad probablemente por la pequeña cantidad residual de resorcinol u otras sustancias no detectables por el HPLC como se comentó anteriormente.



Figura 7.12: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador FS300 medida por TOC

7.1.1.6.<u>Z-7950</u>

En el caso del fotocatalizador Z-7950, aunque la degradación final de fenol alcanzada es superior a la del comercial P25, no alcanza el valor observado en los otros fotocatalizadores modificados con surfactantes (FSO, Figura 7.9 y FS300, Figura 7.11), quedando en casi un 97% de degradación de fenol.

Por otro lado, este catalizador muestra un mecanismo de degradación diferente a lo observado hasta el momento, produciendo más cantidad de catecol que de hidroquinona durante toda la reacción y en una concentración elevada en comparación con otros catalizadores de estudio, siendo el que mayor concentración de catecol produce entre todos ellos, lo que indica una preferencia en la degradación mediante radicales hidroxilo libres (OH_{libres}). La generación de estos subproductos es rápida en los primeros 15 minutos de reacción, alcanzando el máximo a los 30 minutos de estudio y degradando a continuación aproximadamente a la mitad los subproductos generados, por lo que la concentración final de estos compuestos es importante en la muestra.

La generación de resorcinol, como en casos anteriores, es pequeña y también deja un pequeño remanente al final del tiempo de estudio.



Figura 7.13: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador Z-7950 medida por concentración en HPLC

Como puede observarse en la Figura 7.13, al terminar el tiempo de reacción aún queda una cantidad importante de subproductos sin degradar, lo que favorece la escasa mineralización que manifiesta el catalizador Z-7950, con menos de un 28% de mineralización final.



Figura 7.14: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador Z-7950 medida por TOC

7.1.1.7.<u>HT-ET</u>

El fotocatalizador sintetizado y con tratamiento hidrotermal HT-ET muestra una degradación de fenol mucho menor que la alcanzada por los catalizadores calcinados o aquellos que poseen fase rutilo y anatasa en sus fases cristalinas, logrando solo un 38% de degradación final.

En cuanto a la generación de subproductos, con este catalizador no se aprecian subproductos hasta pasados los primeros 15 minutos, aumentando la cantidad de hidroquinona generada durante el tiempo de estudio restante, mientras que el catecol aumenta su concentración la primera hora de reacción y luego se estabiliza. En este catalizador no se observa producción de resorcinol en ningún momento del estudio.



Figura 7.15: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-ET medida por concentración en HPLC

En cuanto a la mineralización, este fotocatalizador solo es capaz de mineralizar el 31% de la concentración inicial, lo que concuerda con la escasa degradación de fenol y subproductos mostrada por este fotocatalizador.



Figura 7.16: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-ET medida por TOC

7.1.1.8.<u>HT-FSO</u>

El fotocatalizador hidrotermal HT-FSO presenta una degradación de fenol inferior a la del hidrotermal sin modificar (HT-ET, Figura 7.15), con tan solo un 33% de degradación en las 2h de reacción.

En la generación y degradación de subproductos este fotocatalizador presenta resultados oscilantes a lo largo de la reacción, de modo que el catecol y la hidroquinona aparecen a partir del minuto 30 de reacción, se estabilizan durante la siguiente media hora, nuevamente aumenta su concentración hasta el minuto 90 de reacción y finalmente se estabiliza (catecol) o disminuye (hidroquinona) su concentración hasta el final de la reacción.

Por otro lado, el resorcinol aparece tras la primera hora de reacción y aumenta su concentración hasta el final del estudio, aunque la cantidad final generada sigue siendo pequeña en comparación con los otros subproductos y similar al máximo alcanzado por los catalizadores que presentan fase cristalina anatasa y rutilo en su composición.



Figura 7.17: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-FSO medida por concentración en HPLC

En cuanto a la mineralización, debido a la escasa degradación de fenol mostrada por este fotocatalizador, también es pequeña, con aproximadamente un 26% de mineralización final.



Figura 7.18: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-FSO medida por TOC

7.1.1.9.<u>HT-FS300</u>

Este fotocatalizador hidrotermal muestra una degradación algo superior a la que presenta el modificado con el otro surfactante, aunque no llega a mejorar los valores alcanzados por el hidrotermal sin modificar.

La degradación final de fenol con el HT-FS300 es algo inferior al 38% aunque, a diferencia de los otros hidrotermales, en este se aprecia generación de subproductos desde el inicio de la degradación de fenol. En este caso, la hidroquinona muestra un aumento constante hasta el final de la reacción, mientras que el catecol logra su concentración máxima en los primeros 15 minutos y a continuación permanece prácticamente constante el resto del tiempo de estudio.

El otro subproducto generado, el resorcinol, aparece tras la primera hora y aumenta su concentración hasta el final, siendo el catalizador que mayor concentración de este subproducto presenta entre todos los sintetizados.

~ 327 ~



Figura 7.19: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-FS300 medida por concentración en HPLC

La poca degradación de fenol y el aumento de la concentración de subproductos mostrados por este catalizador hasta el final de la reacción hacen que la mineralización final sea pequeña, llegando a un 27% de mineralización final.



Figura 7.20: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador HT-FS300 medida por TOC

7.1.1.10. <u>PC500</u>

El fotocatalizador comercial PC500 muestra una evolución en la degradación de fenol diferente a la observada en los otros fotocatalizadores, siendo muy poco efectivo en la degradación de este compuesto.

Por un lado, la degradación de fenol es lenta e inferior al 25% al final de la misma. La generación de hidroquinona está presente desde el inicio de la reacción, mostrando poca cantidad de este subproducto hasta la primera hora de reacción, momento a partir del cual vemos un aumento de este compuesto, coincidiendo con la aparición de una pequeña cantidad de catecol, que es eliminado de nuevo en la siguiente media hora, mientras que la hidroquinona continua siendo producida hasta el final del estudio.



Este catalizador tampoco muestra resorcinol en ningún momento de la reacción.

Figura 7.21: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador PC500 medida por concentración en HPLC

La mineralización mostrada por este catalizador es de las menores observada en este estudio, no llegando al 16%.



Figura 7.22: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador PC500 medida por TOC

7.1.1.11. <u>P90</u>

El fotocatalizador comercial P90, presenta una evolución en la degradación de fenol y particularmente en la generación de subproductos muy diferente.

En este caso, la degradación de fenol final (< 87%) es la menor mostrada entre los fotocatalizadores que presentan ambas fases, anatasa y rutilo, además de la que presenta una menor velocidad. Por otro lado, con este fotocatalizador se presenta una cantidad considerable de hidroquinona, alcanzando su máxima concentración en el minuto 90 de reacción, mientras que el catecol no es apreciable hasta la primera hora de reacción, siendo además producido en poca cantidad.

Sin embargo, lo que más destaca de este fotocatalizador en la gran producción de resorcinol, siendo el mayor subproducto de los generados, y el cual se produce en la primera media hora, alcanzando su concentración máxima en el minuto 60 y siendo en parte degradado durante el resto del estudio.

Esta diferencia en la formación de subproductos sugiere que este fotocatalizador está degradando el fenol por medio de los huecos (h^+), como se indica en la Figura 7.2.



Figura 7.23: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador P90 medida por concentración en HPLC

En este caso, el catalizador P90, pese a mostrar una degradación inferior a los otros catalizadores con ambas fases, su mineralización resulta ser más efectiva que la mostrada por el fotocatalizador EST (Figura 7.8), con un resultado final de un 68% de mineralización.



Figura 7.24: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador P90 medida por TOC

7.1.1.12. <u>PC100-L</u>

El catalizador comercial PC100-L es el que mayor degradación de fenol presenta entre los catalizadores que tienen solo fase anatasa, tanto los comerciales como los sintetizados con tratamiento hidrotermal, siendo solo superado por el Z-7950 (Figura 7.13).

En este caso, se logra aproximadamente un 43% de degradación de fenol. Se muestra generación de hidroquinona desde la primera media hora de reacción y su concentración va en aumento durante el resto del estudio. Por otro lado, también se genera catecol aunque este solo se aprecia a partir del minuto 90 de reacción y en poca concentración.

Finalmente, y como se observó con el P90 (Figura 7.23), este catalizador también produce una cantidad considerable de resorcinol, siendo el subproducto que mayor concentración presenta y aumentando notablemente hasta el final del estudio.



Figura 7.25: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador PC100-L medida por concentración en HPLC

En lo referente a la mineralización, es el catalizador comercial con solo fase anatasa que mejor resultado muestra, aunque es inferior a la observada con el HT-ET (Figura 7.16), siendo un poco menor del 28%.



Figura 7.26: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador PC100-L medida por TOC

7.1.1.13. <u>SA</u>

El fotocatalizador SA presenta un 38% de degradación de fenol, con generación de subproductos desde el inicio de la reacción, mostrando los 3 subproductos, destacando la generación de resorcinol desde el primer momento.

Con este fotocatalizador se produce catecol en poca concentración, hidroquinona, cuya concentración va en aumento durante toda la reacción y, principalmente, resorcinol, también en aumento durante todo el tiempo de estudio y siendo el catalizador que mayor concentración de este subproducto presenta entre todos los estudiados.

Al igual que en el caso del P90, esta evolución sugiere que en el SA el fenol también se está degradando principalmente por medio de los huecos (h⁺).



Figura 7.27: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador SA medida por concentración en HPLC

En cuanto a la mineralización observada en este fotocatalizador, debido a la gran generación de subproductos que no llegan a degradarse, así como a la escasa degradación de fenol, la mineralización final es ligeramente inferior al 27%.



Figura 7.28: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador SA medida por TOC

7.1.1.14. <u>Kronos</u>

El fotocatalizador comercial Kronos es el catalizador que menos degradación de fenol presenta entre todos los estudiados (con excepción del Kemira, como se verá en su correspondiente apartado), degradando menos del 20% de este compuesto.

Por otro lado, es capaz de degradar el fenol en los 3 subproductos estudiados y en proporción similar, siendo el resorcinol el que mayor concentración presenta en este caso. El catecol y la hidroquinona están presentes desde el inicio del estudio, permaneciendo el catecol prácticamente estable desde el minuto 15 de reacción mientras que la hidroquinona va en aumento en todo el estudio, aunque ambos subproductos se generan en poca cantidad. Sin embargo, el resorcinol aparece tras la primera hora de reacción, aumentando su concentración durante el resto de tiempo de reacción y duplicando la concentración de los otros subproductos.



Figura 7.29: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador Kronos medida por concentración en HPLC

Por su parte, con este fotocatalizador se produce muy poca mineralización, alcanzando aproximadamente un 18% al terminar la reacción.



Figura 7.30: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador Kronos medida por TOC

7.1.1.15. <u>Hombikat</u>

El Hombikat presenta aproximadamente un 25% de degradación de fenol en el tiempo de estudio realizado. En este caso, la producción de subproductos es pequeña, siendo la concentración de catecol superior a la de la hidroquinona en la mayor parte del estudio, manteniéndose en aumento durante toda la reacción, mientras que la hidroquinona supera la concentración de catecol después de la primera hora de reacción, mostrando su máximo en el tiempo 90 y siendo ligeramente degradada a continuación hasta el final del estudio. Con este fotocatalizador no se observa generación de resorcinol. La baja efectividad de este fotocatalizador con el fenol ya se había observado en estudios como (Emilio *et al.*, 2006), aunque en dicho estudio la evolución de los subproductos no sigue la misma evolución que la observada durante nuestra reacción.



Figura 7.31: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador Hombikat medida por concentración en HPLC

En cuanto a la mineralización, a pesar de mostrar una degradación de fenol superior al Kronos (Figura 7.31 y Figura 7.29), este es el catalizador que menor mineralización presenta entre todos los estudiados (con excepción del Kemira), con menos de un 15% de mineralización final.



Figura 7.32: Evolución de la mineralización obtenida durante la degradación del fenol y subproductos para el fotocatalizador Hombikat medida por TOC

7.1.1.16. <u>Kemira</u>

Con el fotocatalizador comercial Kemira, el único que presenta únicamente fase rutilo en su composición cristalina, no se aprecia degradación de fenol ni, por lo tanto, formación de subproductos ni mineralización, lo que indica que la presencia única de esta fase no es adecuada en la degradación de este tipo de contaminantes.



Figura 7.33: Evolución de la degradación de fenol y subproductos para el fotocatalizador Kemira medida por concentración en HPLC

7.1.2. Comparativa entre los porcentajes de degradación de fenol y mineralización de fenol y subproductos

Como puede observarse en la Figura 7.34, en rasgos generales los fotocatalizadores sintetizados y calcinados han logrado una degradación y mineralización del fenol mejores que la mayor parte de los fotocatalizadores comerciales. Entre ellos, los fotocatalizadores modificados con surfactantes FSO y FS300 muestran los mejores resultados, llegando a degradaciones del 100% y mineralizaciones por encima del 90%, lo que implica que estos fotocatalizadores son capaces de degradar a compuestos inorgánicos tanto el fenol inicial como los subproductos generados.

Sin embargo, catalizadores como el ET-700, EST, Z-7950 o el comercial P90 aunque alcanzan un elevado porcentaje de degradación de fenol, no llegan a degradar del todo los subproductos generados, pudiendo también haber generado otros subproductos no detectables en este estudio, lo que queda demostrado por el menor porcentaje de degradación que ofrecen.

Por otro lado, entre los fotocatalizadores comerciales, destaca la degradación obtenida por el P25 y el P90, que son los que poseen un cierto porcentaje de rutilo en su composición, mientras que los catalizadores comerciales que sólo presentan fase anatasa, así como los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal que también poseen únicamente esta fase presentan todos degradaciones inferiores al 50%. La única excepción es el fotocatalizador Z-7950, que siendo 100% anatasa presenta elevadas degradaciones, lo que nos lleva a suponer que en este caso el surfactante ha modificado la estructura cristalina de modo que las caras fotoactivas 001 (Roy, Sohn y Pradhan, 2013) sean las que se encuentran más presentes en el fotocatalizador, aunque una vez degradado el fenol no es capaz de continuar la degradación de los subproductos, siendo uno de los fotocatalizadores que presentan una mayor producción de catecol que de hidroquinona, lo que nos ofrece información sobre la diferencia de estructura que presenta este catalizador, capaz de degradar principalmente mediante radicales hidroxilo libres (Minero, Mariella, Maurino, Vione, *et al.*, 2000).

Finalmente, como se ha indicado en su apartado correspondiente, el catalizador Kemira, siendo 100% rutilo, no ha logrado degradación ninguna sobre el fenol, por lo que tampoco ha podido mineralizar los contaminantes y se muestra su espacio vacío en el gráfico.



Figura 7.34: Porcentajes de la degradación y de la mineralización de fenol y subproductos para cada fotocatalizador

7.1.3. Estudio de los subproductos

Con la finalidad de conocer el papel de los subproductos en el tipo de degradación que sigue cada fotocatalizador, así como su influencia en la mineralización, se ha estudiado el comportamiento de cada uno de ellos con respecto a los porcentajes de degradación y mineralización de fenol en base a la concentración presente de subproducto a los 30 minutos de reacción.

Si se comparan las concentraciones de cada subproducto obtenidas en los primeros 30 minutos de degradación de fenol no se puede apreciar una relación directa con la producción de éstos, aunque la producción de catecol e hidroquinona tienen una tendencia similar en tiempos de producción y degradación como se ha mostrado en los estudios individuales de cada fotocatalizador. Además, sólo dos fotocatalizadores muestran concentraciones notables de resorcinol durante la degradación.


Figura 7.35: Concentración de los subproductos de degradación del fenol a los 30 minutos de reacción para cada fotocatalizador

Al observar los resultados de la degradación de fenol durante 30 minutos (Figura 7.36), destaca el hecho de que algunos fotocatalizadores comerciales aún no han producido catecol a este tiempo, y otros no han alcanzado su valor máximo. Si se comparan con los resultados mostrados de manera individual, es importante destacar que el PC500 y el P90 muestran su máximo a los 60 minutos de degradación y es producido en poca cantidad, mientras que los catalizadores con tratamiento hidrotermal y el resto de fotocatalizadores comerciales con excepción del P25 una vez alcanzado el valor máximo de catecol no son capaces de degradar este subproducto, permaneciendo estable o incluso en aumento (Hombikat) durante el resto de la reacción.

No obstante parece que los fotocatalizadores sintetizados y calcinados, que son los que mejores resultados de degradación de fenol y mineralización presentan, son los que producen catecol en mayor cantidad y con mayor velocidad, a excepción de los catalizadores comerciales P25, que tiene un máximo de catecol a los 20 minutos de reacción y luego logra degradarlo, y el P90, que a los 60 minutos de reacción produce una ligera cantidad de este subproducto y permanece como un ligero remanente durante el resto de la reacción. Los fotocatalizadores que degradan el fenol generando mayores cantidades de catecol en los primeros 30 minutos son el ET-700 y el Z-7950, produciendo entre 5 y 6 veces más catecol que el catalizador comercial P25. Según algunos estudios como (Lv *et al.*, 2016) o (Minero, Mariella, Maurino y Pelizzetti, 2000), estos catalizadores podrían contar en su superficie con un mayor número de radicales ($^{\circ}OH_{libres}$).



Figura 7.36: Concentración de catecol a los 30 minutos de reacción frente a los porcentajes de la degradación y de la mineralización de fenol para cada fotocatalizador

En cuanto a la degradación fotocatalítica del fenol hacia el subproducto hidroquinona, diferentes estudios ((Minero, Mariella, Maurino, Vione, *et al.*, 2000), (Minero, Mariella, Maurino y Pelizzetti, 2000)) indican que se produce cuando la reacción tiene lugar mediante ($^{\circ}OH_{superficiales}$). Los resultados (Figura 7.37) muestran que a los 30 minutos de reacción todos los catalizadores sintetizados y calcinados alcanzan su concentración máxima de hidroquinona y comienzan su degradación. Sin embargo, aunque a los 30 minutos el P25 posee una concentración similar de este subproducto, no alcanza su máximo hasta los 60 minutos de reacción, tiempo en el que también alcanza su máximo el PC500. Otros catalizadores como el HT-FSO, el P90 y el Hombikat alcanzan su máxima concentración de hidroquinona a los 90 min de reacción y el resto de fotocatalizadores comerciales o sintetizados y con tratamiento hidrotermal la concentración de hidroquinona va en aumento durante toda la reacción.

También en este caso, los fotocatalizadores que presentaban una mayor degradación y mineralización son los que alcanzan mayores concentraciones de hidroquinona en menor tiempo, obteniendo incluso los mejores resultados de mineralización en aquellos fotocatalizadores cuya producción de hidroquinona en superior a la producción de catecol durante la degradación de fenol (FSO y FS300).



Figura 7.37: Concentración de hidroquinona a los 30 minutos de reacción frente a los porcentajes de la degradación y de la mineralización de fenol para cada fotocatalizador

En el caso del subproducto resorcinol, la producción cambia mucho con respecto a los otros subproductos del fenol (Figura 7.38). Este intermedio se produce cuando la degradación fotocatalítica del fenol tiene lugar mediante huecos (h^+) (Figura 7.2) (Lv *et al.*, 2016), por lo que en la mayor parte de los casos estudiados se produce en poca cantidad y a tiempos elevados de reacción.

Cabe indicar que así como en los 30 primeros minutos de reacción se mostraban producciones notables de catecol y/o hidroquinona (7-8 ppm) especialmente en los fotocatalizadores sintetizados y calcinados, este subproducto llega a concentraciones inferiores a 1 ppm en todos los casos donde hay producción, con excepción de 2 fotocatalizadores comerciales, el P90 y el SA, cuyos mecanismos de degradación se ve que son diferentes a los seguidos por el resto de catalizadores. Además, algunos

catalizadores como el HT-ET, el PC500 y el Hombikat no presentan ninguna producción de resorcinol en los 120 minutos de reacción.



Figura 7.38: Concentración de resorcinol a los 30 minutos de reacción frente a los porcentajes de la degradación y de la mineralización de fenol para cada fotocatalizador

7.1.4. Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de fenol y las constantes de velocidad de la mineralización de fenol y subproductos

El siguiente estudio realizado muestra una comparativa entre las constantes de velocidad de degradación obtenidas para cada fotocatalizador durante los primeros minutos de la reacción degradación del fenol, así como para el estudio de la mineralización alcanzada.

Todos los fotocatalizadores han mostrado una constante de velocidad aparente de orden 1, calculadas en base a la regresión lineal del logaritmo neperiano de la concentración de fenol con respecto al tiempo. A modo de ejemplo se presentan los resultados del cálculo realizado para el fotocatalizador comercial P25:



Figura 7.39: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad aparente a través de la regresión lineal del LN de la degradación del fenol con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO_2 (P25)

De igual manera, se han calculado las constantes de velocidad de la mineralización alcanzada durante la degradación de fenol para cada fotocatalizador. En este caso, las constantes de velocidad aparente han sido de orden 0, calculándose en función de la concentración de TOC frente al tiempo.



Figura 7.40: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad aparente a través de la regresión lineal de la concentración de TOC con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO₂ (P25)

En base a estos cálculos, a continuación se muestra la comparativa entre las constantes de degradación y mineralización aparentes de todos los fotocatalizadores estudiados (Figura 7.41).

En este estudio cabe destacar que aquellos fotocatalizadores que presentan una combinación de fase anatasa y rutilo en su estructura son los que muestran mayores constantes de velocidad de degradación y mineralización, salvo el Z-7950 que aun presentando solamente fase anatasa, logra una buena velocidad de degradación, aunque no de mineralización. Como ya se ha mencionado, el catalizador que posee únicamente fase rutilo (Kemira) no produce degradación del fenol.

Aquellos fotocatalizadores que sólo poseen fase anatasa (menos el Z-7950) tienen una constante de velocidad de degradación similar, aunque su constante de velocidad de mineralización es variable.

Por otro lado, no se aprecia una relación directa entre las velocidades de degradación y mineralización, mientras que la tendencia de los porcentajes de degradación y mineralización sí que son similares a las tendencias de sus constantes de velocidad.



Figura 7.41: Constantes de velocidad de degradación y mineralización aparentes para cada fotocatalizador

7.1.5. Relación entre la degradación y mineralización de fenol y los centros ácidos de Brönsted y Lewis

En este apartado se pretende investigar si existe alguna relación entre los efectos de degradación del fenol y los centros ácidos que posee cada fotocatalizador.

Si se comparan los resultados obtenidos en la adsorción de los centros ácidos (Figura 7.42) con los porcentajes de degradación y mineralización (Figura 7.34), se observa que aquellos fotocatalizadores que poseen una mayor intensidad en sus centros de Brönsted (PC500 y Kronos), son también los que muestran una menor degradación del fenol, incluyendo al fotocatalizador Kemira, que únicamente posee este tipo de centros ácidos y no es capaz de degradar el fenol.

Por otro lado, parece que los catalizadores que poseen una intensidad similar en todos sus centros ácidos se corresponden con los que logran mejores resultados de degradación fenólica, destacando en este caso que entre éstos, los fotocatalizadores que presentan mayor intensidad de centros de Brönsted coinciden con una menor mineralización aunque la degradación de fenol haya sido efectiva, como es el caso del EST, el P90 y especialmente el Z-7950.



Figura 7.42: Centros ácidos de Brönsted, Lewis y Ruptura obtenidos mediante adsorción de NH₃ sobre los fotocatalizadores

7.1.6. Discusión de resultados

En base a la eficiencia en la degradación de fenol, los fotocatalizadores estudiados quedan de la siguiente manera:

$$FS300 > FSO > ET-700 > EST > Z-7950 > P25 > P90 > PC100-L > HT-ET > SA > HT-FS300 > HT-FSO > Hombikat > PC500 > Kronos > Kemira$$

Si se descarta el catalizador Kemira, ya que no es capaz de interaccionar y degradar la molécula de fenol en las condiciones de este estudio, se puede apreciar que los catalizadores que menor eficiencia presentan en la degradación de este compuesto son el Kronos, PC500, Hombikat, sintetizados hidrotermales, SA y PC100-L, los cuales muestran constantes de velocidad 10 veces inferiores al fotocatalizador FS300, que es el que presenta mayor constante.

Por un lado, todos estos catalizadores coinciden con contar únicamente con fase anatasa en su estructura cristalina. Además, comparando estos resultados con los obtenidos en la degradación de etanol (Apartado 6.1), se observa que algunos de estos catalizadores, como el HT-ET y el PC100-L no presentan una interacción fuerte con el agua en este estudio (Figura 6.3 y 6.4), es decir, no se ven amplificadas sus bandas en gran medida en comparación con su hidroxilación superficial original, lo que puede estar interfiriendo en la generación de radicales libres ($^{\circ}OH_{libres}$).

Por otro lado, en todos estos catalizadores que presentan baja eficiencia, incluyendo al fotocatalizador comercial P90, ya que teniendo ambas fases cristalinas es el que menor eficiencia muestra en comparación con los demás con esta condición, en los estudios con amoníaco (Apartado 6.2) se ha observado que los centros ácidos de Brönsted no son fotoactivos (no presentan degradación en el tiempo de estudio). Además, la baja eficiencia del catalizador P90 puede estar relacionada con el hecho de que este no presenta interacción con el agua en los estudios realizados con etanol (Apartado 6.1) y NH₃ (Apartado 6.2).

Según la naturaleza de los intermedios dihidroxilados producidos en la degradación de fenol, en base al mecanismo mostrado en la Figura 7.2, se puede indicar que:

- En los catalizadores P25 y PC100-L la degradación del fenol tiene lugar principalmente por medio de los [•]OH_{superficiales}. En estos dos catalizadores se ha observado reactividad de las bandas de agua en los estudios en fase gas con etanol y amoníaco.
- En los catalizadores sintetizados y calcinados (ET-700, EST, FSO, FS300 y Z-7950) intervienen en la degradación del fenol tanto los ${}^{\circ}OH_{superficiales}$ como los ${}^{\circ}OH_{libres}$. En este caso, los ${}^{\circ}OH_{libres}$ se producirían a partir de la reacción de H₂O₂ con los electrones generados y a su vez, el H₂O₂ se genera a partir del $O_2^{\bullet-}$. Es decir, parece ser que en estos catalizadores la participación del radical $O_2^{\bullet-}$ es más eficiente que en otros casos. Además, estos catalizadores presentan una elevada concentración de vacantes de oxígeno, lo que favorece la formación de este radical. Por otro lado, esta mayor eficiencia también puede relacionarse con el hecho de que en estos catalizadores se ha observado reactividad de las bandas del agua en los estudios con NH₃ y etanol.
- El los catalizadores P90 y SA la degradación de fenol parece tener lugar mediante la interacción directa con los h⁺, ya que el principal o único intermedio observado en estos casos es el resorcinol. Este hecho puede indicar dificultades de interacción del agua en estos catalizadores. La presencia de resorcinol como intermedio de reacción se atribuye a la oxidación directa del fenol con los huecos como consecuencia de que el fenol oxidado por huecos es seguido posteriormente por el ataque electrofílico de la molécula de agua en la solución. A continuación, el intermedio puede sufrir una abstracción de un átomo de H por oxidantes (por ejemplo, O₂) para producir dihidroxilbenceno (Park y Choi, 2005). En las estructuras resonantes mostradas en el esquema de la Figura 7.43, se puede observar que el intermedio formado cuando el H₂O ataca a la posición metadel fenol es más estable. Por otro lado, las estructuras más inestables las proporciona principalmente la fórmula con un electrón desapareado en el carbono unido al átomo de oxígeno con carga parcial positiva, y estas estructuras resonantes existen cuando el H2O entra en la posición orto- o para- (Lv et al., 2016).

Esto indicaría una dificultad de estos catalizadores para formar radicales ${}^{\circ}OH$, lo que puede ser debido a la dificultad de estos catalizadores para interactuar con el agua, ya que en los estudios con etanol y NH₃ no se ha observado reactividad del agua con el P90, aunque sí mínima en el caso del SA.



Figura 7.43: Estructuras de resonancia de los radicales intermedios producidos atrás el ataque electrofílico de H_2O a las posiciones orto- (A), meta- (B) y para- (C) del fenol oxidado mediante huecos (Lv et al., 2016).

- En el resto de catalizadores que poseen solo fase anatasa, la eficiencia mostrada es muy inferior y el mecanismo es similar a los sintetizados y calcinados, en los que intervienen los $OH_{superficiales}$ y los OH_{libres} .

Finalmente, cabe destacar que los fotocatalizadores sintetizados para esta tesis y que tuvieron calcinación posterior han resultado ser los más eficientes tanto en la degradación como en la mineralización de fenol, superando a todos los catalizadores comerciales estudiados. Además, comparando solo aquellos fotocatalizadores que presentan únicamente fase anatasa, también los sintetizados en esta tesis y con tratamiento hidrotermal, especialmente con el HT-ET, han logrado superar en eficiencia de degradación de fenol a la mayor parte de los catalizadores comerciales.

7.2. ÁCIDO FÓRMICO

El ácido fórmico, también conocido como ácido amínico o ácido metanoico, es un ácido orgánico que posee un solo átomo de carbono y cuya fórmula química es CH₂O₂.

El grupo carboxilo de la molécula es el que le confiere propiedades ácidas, donde su base conjugada se ve estabilizada por dos estructuras de resonancia, favoreciendo su acidez. Se trata de un líquido incoloro y de olor irritante y penetrante. Su punto de ebullición es de 100,8°C y su punto de fusión es de 8,4°C, siendo completamente soluble en agua debido a que su cadena carbonatada es muy corta y fácilmente ionizable.

Este ácido se descompone al calentarlo con ácidos fuertes produciendo monóxido de carbono, es moderadamente ácido y reacciona violentamente en contacto con oxidantes y bases fuertes, generando riesgo de incendio y/o explosión. Además, puede atacar a algunos plásticos y metales.



Figura 7.44: Pictogramas de seguridad del ácido fórmico (PanReac-AppliChem, 2017)

Fórmula química	CH ₂ O ₂	Estructura Química
Masa Molecular	46,03 g·mol ⁻¹	
Punto de ebullición	100,8°C	
Punto de fusión	8,4°C	н_с_он
Densidad	$1,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	

Tabla 7.2: Propiedades físico-químicas del ácido fórmico (PanReac-AppliChem, 2017)

Este ácido es producido por algunas especies de hormigas y abejas, que lo inyectan a través de su picadura. También está presente en productos como la miel y liberado en la troposfera, siendo parcialmente responsable de la lluvia ácida.

En la industria, se utiliza en tintes y acabados textiles y de papeles, en el tratamiento de pieles y en la producción de otras sustancias químicas (Trenton, 2017).

Desde el punto de vista de los efectos que tiene sobre la salud, la exposición prolongada puede causar edema pulmonar, shock y muerte por fallo respiratorio. Su exposición puede causar dolor de cabeza, mareos y vómitos y su inhalación provoca irritación de nariz y garganta. Además, al tratarse de una sustancia corrosiva, puede causar daños en la piel, irritaciones y quemaduras, con posibilidad de daño ocular. Finalmente, también se ha indicado que puede causar daños de riñón (Trenton, 2017).

Se decidió estudiar este contaminante como molécula patrón en los estudios en fase acuosa porque diversos estudios indican que su degradación puede llevarse a cabo a través de la interacción del ácido fórmico en disolución con los radicales hidroxilo superficiales del fotocatalizador ($^{\circ}OH_{superficiales}$), por la reacción con radicales hidroxilo libres ($^{\circ}OH_{libres}$), o por huecos (h^+), de modo que puede ser comparado con los resultados obtenidos de la degradación de fenol.

Los diferentes mecanismos de degradación del ácido fórmico adsorbido (ads), presente en solución en la interfaz superficial del fotocatalizador (inter) o en solución acuosa (aqu) se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$HCOO_{(ads)/inter}^{-} + {}^{\bullet}OH_{superficiales} \rightarrow CO_2^{\bullet-} + H_2O_2^{\bullet-}$$

Reacción 7.1 $HCOO^{-}_{(ads)/inter} + h^{+} \rightarrow CO^{\bullet-}_{2} + H^{+}$

Reacción 7.2 $HCOO^{-}_{(aqu)} + {}^{\bullet}OH_{libres} \rightarrow CO^{\bullet-}_{2} + H_{2}O$

Reacción 7.3

7.2.1. Adsorción de ácido fórmico para cada fotocatalizador

En la realización de los estudios de degradación de ácido fórmico, para garantizar la condición de equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador, previamente a la reacción fotocatalítica propiamente dicha, la cual comienza en el momento en que la muestra es iluminada con luz UV, la suspensión del catalizador en el medio acuoso contaminante ha permanecido 30 minutos en agitación y aireación, manteniendo las condiciones del estudio, pero en completa oscuridad.

Se han tomado muestras al comienzo de la agitación y pasados los 30 minutos, justo antes de irradiar el reactor. La diferencia entre ambos valores nos indica si el catalizador por sí mismo ha sido capaz de adsorber parte del contaminante en su superficie, lo que puede darnos información sobre cómo actúa el fotocatalizador y los posibles mecanismos que tienen lugar durante la reacción.

Se comprueba que no existe una adsorción muy significativa de este compuesto (Figura 7.45), alcanzando un 6% de adsorción sobre el total en el mayor de los casos. Aparentemente, se produce mayor adsorción en aquellos catalizadores que solo poseen una de las fases cristalinas (anatasa o rutilo) aunque este hecho no se verifica en todos los fotocatalizadores. Asimismo, tampoco se observa una correlación destacable entre el área superficial y la adsorción de ácido fórmico.



Figura 7.45: Adsorción inicial de ácido fórmico en cada fotocatalizador

Los catalizadores sintetizados y calcinados, los sintetizados y con tratamiento hidrotermal y los comerciales SA, PC500 y PC100-L se han caracterizado por tener la línea base de sus espectros iniciales originales muy superior a la de los comerciales P25 y P90. Esto se ha atribuido a la presencia de trampas de electrones superficiales que están relacionadas con las vacantes de oxígeno, lo cual puede relacionarse con la mayor adsorción en los catalizadores SA, HT-FSO, PC500 y PC100-L. Por otro lado, se ha indicado que el formiato puede interaccionar con las vacantes de oxígeno, inhibiendo la adsorción de oxígeno y, de esta forma, el efecto de estas vacantes ((Henderson, 1997); (Aizawa *et al.*, 2005)). Sin embargo, en el ET-700 y el FSO no se observa esa interacción, lo que indica que existe algún impedimento en estos catalizadores. Por otro lado, en el P90 también se aprecia una mayor adsorción que en el P25, lo que puede ser debido a una menor competencia en este catalizador por la adsorción de agua.

$$2HCOO^- + \Box \rightarrow CO_2 + H_2CO + O_{lattice}^{2-}$$
 (Henderson, 1997)

Reacción 7.4

7.2.2. Degradación de ácido fórmico para cada fotocatalizador

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos de la degradación fotocatalítica del ácido fórmico con cada uno de los fotocatalizadores estudiados. Es importante destacar que debido a la rápida degradación del ácido fórmico con parte de

los fotocatalizadores, se decidió realizar la reacción con una duración de 20 minutos, extrayendo muestras cada 2 minutos, para poder conocer mejor las variaciones y la velocidad de degradación de cada uno.

7.2.2.1.<u>P25</u>

El catalizador comercial P25 muestra una degradación de ácido fórmico constante y uniforme a lo largo del tiempo de estudio, no mostrando un descenso rápido inicial ni final, alcanzando una degradación final próxima al 61%.



Figura 7.46: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador P25 medida mediante HPLC

7.2.2.2.<u>ET-700</u>

El catalizador sintetizado y calcinado ET-700 muestra una degradación mayor que el comercial P25, siendo mayor esta degradación durante los primeros minutos de reacción y estabilizándose próximo al final, alcanzando una degradación completa de este compuesto.



Figura 7.47: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador ET-700 medida mediante HPLC

7.2.2.3.<u>EST</u>

En el caso del catalizador que ha sido modificado con ácido sulfúrico durante la síntesis, esta modificación no ha favorecido la eficiencia de este catalizador en la degradación de ácido fórmico, degradando únicamente un 39% del compuesto a lo largo del tiempo de estudio.



Figura 7.48: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador EST medida mediante HPLC

7.2.2.4.<u>FSO</u>

De manera similar a cómo se observó en el catalizador ET-700 (Figura 7.47), con el modificado FSO también se logra un 100% de degradación, siendo estos los únicos fotocatalizadores estudiados que alcanzan la completa degradación del ácido fórmico. No obstante, en el caso del FSO la degradación es ligeramente más lenta, incrementándose la velocidad de reacción a partir del minuto 8 de reacción.



Figura 7.49: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador FSO medida mediante HPLC

7.2.2.5.<u>FS300</u>

Si comparamos los catalizadores calcinados y modificados con surfactantes, la adición con FS300 no sólo no mejora los resultados del catalizador sin modificar, sino que tampoco es capaz de igualar al modificado con FSO, logrando menos de un 40% de degradación final.



Figura 7.50: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador FS300 medida mediante HPLC 7.2.2.6.<u>Z-7950</u>

En el caso del Z-7950, esta modificación con surfactante da como resultado el catalizador con menor eficiencia de entre los sintetizados y calcinados, logrando una degradación 4 veces menor que el catalizador sin modificar (ET-700).



Figura 7.51: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador Z-7950 medida mediante HPLC

7.2.2.7.<u>HT-ET</u>

El fotocatalizador sintetizado y tratado hidrotermalmente HT-ET muestra la mayor eficiencia en cuanto a degradación de ácido fórmico entre todos los catalizadores, comerciales o sintetizados, que poseen únicamente fase anatasa en su composición cristalina, logrando casi un 63% de degradación en el tiempo establecido en este estudio, superando incluso la eficiencia mostrada por el catalizador P25 (Figura 7.46) en la degradación de este ácido.



Figura 7.52: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador HT-ET medida mediante HPLC

7.2.2.8.<u>HT-FSO</u>

En este caso, el catalizador hidrotermal modificado con FSO muestra una degradación similar a la del fotocatalizador sin modificar, quedando en un 61% la degradación al final del estudio.



Figura 7.53: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador HT-FSO medida mediante HPLC

7.2.2.9.<u>HT-FS300</u>

Lo mismo ocurre con el HT-FS300, que al igual que el HT-FSO, logra una degradación sobre el 61%, no alcanzándose en ambos casos la eficiencia del HT-ET.



Figura 7.54: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador HT-FS300 medida mediante HPLC

7.2.2.10. <u>PC500</u>

Por su parte, el catalizador comercial PC500 muestra el mejor resultado en degradación de este compuesto entre los fotocatalizadores comerciales que son 100% anatasa, llegando a una degradación de casi el 57%.



Figura 7.55: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador PC500 medida mediante HPLC 7.2.2.11. P90

El catalizador P90 muestra una eficiencia 1,25 veces superior al P25 (Figura 7.46), aunque no logra mejorar los resultados observados en los sintetizados ET-700 (Figura 7.47) ni FSO (Figura 7.49), quedando como el catalizador comercial que presenta mejor degradación de ácido fórmico con un 76,5%.



Figura 7.56: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador P90 medida mediante HPLC

7.2.2.12. <u>PC100-L</u>

El PC100-L muestra una degradación similar a la del PC500 (Figura 7.55), con una degradación un poco superior al 56% aunque aparentemente más rápida, ya que la adsorción inicial de este catalizador era inferior a la observada en el PC500 (Figura 7.45).



Figura 7.57: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador PC100-L medida mediante HPLC

7.2.2.13. <u>SA</u>

Pese a tratarse de ser el catalizador donde mayor adsorción inicial se aprecia (Figura 7.45), este hecho parece no haber ayudado a la degradación, sino más bien al contrario, mostrando una degradación final inferior al 32%.



Figura 7.58: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador SA medida mediante HPLC

7.2.2.14. <u>Kronos</u>

El fotocatalizador comercial Kronos muestra una degradación lenta, aumentando ligeramente en los últimos minutos de estudio, siendo el catalizador con solo fase anatasa que menor eficiencia presenta, menos del 21%, un resultado 3 veces menor que el alcanzado por el mejor catalizador con base única anatasa (HT-ET, Figura 7.52).



Figura 7.59: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador Kronos medida mediante HPLC

7.2.2.15. <u>Hombikat</u>

Por su parte, el Hombikat presenta una eficiencia similar a la mostrada por el Kronos, con un resultado final algo superior al 21% pero con una tendencia inicial más lenta durante los primeros minutos de reacción.



Figura 7.60: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador Hombikat medida mediante HPLC

7.2.2.16. <u>Kemira</u>

Finalmente, en el caso del catalizador Kemira, cuya base cristalina es únicamente el rutilo, al igual que se observó en la degradación de fenol (7.1.1.16) o en la reactividad en fase gas (Capítulo 6), esta fase cristalina no parece ser reactiva con los contaminantes estudiados en esta tesis, mostrando un resultado oscilante sin verdadera degradación de ácido fórmico, sino probablemente debido a un fenómeno de adsorción y desorción de dicho ácido en la superficie del catalizador.



Figura 7.61: Evolución de la degradación de ácido fórmico para el fotocatalizador Kemira medida mediante HPLC

7.2.3. Comparativa de la degradación fotocatalítica del ácido fórmico con los diferentes fotocatalizadores

Una vez vista la evolución individual de la reacción de degradación del ácido fórmico con cada fotocatalizador, vamos a comparar los resultados obtenidos del conjunto de catalizadores para intentar relacionar los resultados con sus propiedades estructurales y con los resultados obtenidos a través de los centros ácidos de Brönsted y Lewis.

En base a los porcentajes de degradación obtenidos en los 20 minutos de reacción, vemos cómo la mayor parte de los fotocatalizadores comerciales y los sintetizados con tratamiento hidrotermal han degradado cerca del 60% del ácido fórmico inicial. Esto podría indicar que al tratarse de un contaminante con una gran degradación mediante huecos (h⁺), aquellos fotocatalizadores que presentan mayor área superficial permiten degradarlo mejor. Sin embargo, esto no se corresponde con los resultados obtenidos mediante el fotocatalizador comercial P90, que en comparación con los hidrotermales u otros comerciales tiene un área inferior, ni con los fotocatalizadores sintetizados ET-700 y FSO, que han sido capaces de degradar el 100% del ácido fórmico durante el tiempo de degradación. Esto parece indicar que estos fotocatalizadores presentan algún tipo de sinergia en las características de su morfología que ayuda a la degradación.

Por otro lado, tampoco se observa ninguna relación directa entre el tamaño de partícula o la fase de cristalito utilizada, siendo solamente ligeramente mejor la degradación en los casos donde coexisten las fases anatasa y rutilo, y destacando como en los casos anteriores la nula efectividad de degradación del fotocatalizador Kemira que posee rutilo como única fase cristalina, lo cual coincide en lo mostrado por estudios como el de Hamandi et al. (Hamandi *et al.*, 2017).



Figura 7.62: Porcentaje de degradación de ácido fórmico obtenido para cada fotocatalizador

Una posible explicación a esta mejora en aquellos casos donde coexisten las fases de anatasa y rutilo puede ser la recombinación del par e^{-}/h^{+} , ya que esta recombinación es la etapa limitante en los procesos fotocatalíticos y para ralentizar la velocidad de esta reacción es necesaria la atracción y el movimiento de los electrones y los huecos en direcciones diferentes del semiconductor.

Se ha indicado que las caras de la fase anatasa tienen diferente energía potencial de la banda de conducción (Ma *et al.*, 2013). Por esta razón, los electrones y huecos generados migran a diferentes caras en función de la energía potencial de las mismas, permitiendo de esta forma su separación. Además, también se ha indicado que existen caras preferenciales de la anatasa para los procesos de foto-oxidación y caras preferenciales para los procesos de foto-reducción (Ma *et al.*, 2013).

Asimismo, en aquellos fotocatalizadores donde coexisten las fases anatasa y rutilo (P25, ET-700, FSO, etc.) puede favorecerse una mejor separación del par e^{-}/h^{+} al producirse una transferencia de los huecos de la fase anatasa a la rutilo debido a la baja difusividad de los electrones en la fase rutilo (89 veces más baja que en la anatasa) (Sun, Vorontsov y Smirniotis, 2003).

Finalmente, si comparamos estos resultados con los centros ácidos de Brönsted y Lewis (Figura 7.42) tampoco podemos destacar ninguna relación directa entre estos centros y la degradación de ácido fórmico, salvo quizás un leve empeoramiento de la degradación en aquellos casos donde proporcionalmente encontramos una diferencia notable con superioridad de centros de Brönsted con respecto a los otros centros (EST, Z-7950 y Kronos, por ejemplo). Asimismo, tampoco se muestra una correlación entre la adsorción inicial (Figura 7.45) y la degradación (Figura 7.62) de ácido fórmico.

7.2.4. Comparativa entre las constantes de velocidad de degradación de ácido fórmico

Tal y como se indicó en el apartado 7.1.4 para la degradación de fenol, en el caso del ácido fórmico también se ha realizado el estudio de las constantes de velocidad de degradación obtenidas para cada fotocatalizador durante los primeros minutos de la reacción degradación.

Nuevamente, en este caso todos los fotocatalizadores han mostrado una constante de velocidad aparente de orden 1, calculada en base a la regresión lineal del logaritmo neperiano de la concentración de ácido con respecto al tiempo, aunque muchos de ellos también mostraban un buen coeficiente de determinación en orden 0. Para poder comparar resultados se ha optado por estudiar todas las constantes en orden 1. A modo de ejemplo se presentan los resultados del cálculo realizado para el fotocatalizador comercial P25:



Figura 7.63: Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad aparente a través de la regresión lineal del LN de la degradación del ácido fórmico con respecto al tiempo para los fotocatalizadores con base de TiO₂ (P25)

En base a este cálculo, a continuación se muestra la comparativa entre las constantes de velocidad aparentes para cada uno de los fotocatalizadores.

Al observar las constantes de velocidad aparentes de los primeros minutos de reacción del ácido fórmico, comprobamos cómo la velocidad mostrada es bastante similar en todos los casos, destacando el ET-700 que desde el inicio de la reacción presenta una velocidad de degradación elevada, seguido del P90, que aunque no llega a degradar completamente el contaminante, tiene una velocidad constante y superior a la media. Destaca sin embargo el FSO, que aunque inicialmente su velocidad aparente es similar a la del resto de fotocatalizadores, es a partir de los 8 primeros minutos de reacción cuando su velocidad cambia, pasando a ser uno de los fotocatalizadores que es capaz de degradar la totalidad del ácido fórmico en el tiempo establecido.



Figura 7.64: Constantes de velocidad aparente de degradación de ácido fórmico para cada fotocatalizador

7.2.5. Discusión de resultados

Teniendo en cuenta los resultados de degradación de ácido fórmico, los fotocatalizadores quedarían clasificados de la siguiente manera:

$$\label{eq:eta-formula} \begin{split} \text{ET-700} = \text{FSO} > \text{P90} > \text{HT-ET} > \text{HT-FS300} > \text{HT-FSO} > \text{P25} > \text{PC500} > \text{PC100-L} > \\ \text{FS300} > \text{EST} > \text{SA} > \text{Z-7950} > \text{Hombikat} > \text{Kronos} > \text{Kemira} \end{split}$$

Estudios como el de (Dijkstra *et al.*, 2002) proponen el esquema de degradación fotocatalítica de ácido fórmico que se muestra a continuación, a través de las siguientes ecuaciones, donde se indica que esta da comienzo reaccionando con los radicales 'OH o directamente con los huecos (h^+).

Excitación en las bandas:

$$TiO_{2} + hv \rightarrow e_{bc}^{-} + h_{bv}^{+}$$

Reacción 7.5
$$e_{bc}^{-} + O_{2,ads} \leftrightarrow {}^{\bullet}O_{2,ads}^{-}$$

Reacción 7.6
$$e_{bc}^{-} + T \leftrightarrow T^{-}$$

Reacción 7.7

~ 369 ~

$$h_{bv}^{+} + OH_{ads}^{-} \leftrightarrow {}^{\bullet}OH_{ads}$$

Reacción 7.8
$$h_{bv}^{+} + H_2O_{ads} \leftrightarrow {}^{\bullet}OH_{ads} + H^{+}$$

Reacción 7.9

Recombinación directa e indirecta:

$$e_{bc}^{-1} + h_{bv}^{+} \rightarrow calor$$

Reacción 7.10
$$e_{bc}^{-1} + T \leftrightarrow T^{-}$$

Reacción 7.11
$$h_{bv}^{+} + T^{-} \rightarrow T$$

Reacción 7.12

Reacciones directa o mediante radicales:

~ 370 ~

Adsorción:

 $\Box_{O2} + O_2 \leftrightarrow O_{2,ads}$ Reacción 7.24 $\Box_{AF} + \text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOOH}_{ads}$ Reacción 7.25

La constante de degradación del ácido fórmico ($k_{acido fórmico}$) de los catalizadores hidrotermales es igual a la del P25 o el FSO, siendo por otro lado inferior a la del P90 y el ET-700 (Figura 7.64). En el apartado anterior donde se expusieron los resultados de los estudios con fenol (7.1.6), se determinó que la k_{fenol} del HT-ET era muy baja debido posiblemente a la baja interacción del agua con la superficie del catalizador. Teniendo esto en cuenta, el hecho de que la $k_{acido fórmico}$ del HT-ET sea similar a la del catalizador comercial P25 podría indicar que, en este caso, la degradación está teniendo lugar mediante la interacción del ácido fórmico con los huecos. Los estudios de FTIR realizados con el etanol (Apartado 6.1) y amoníaco (Apartado 6.2) con el P90 y el HT-ET muestran baja o nula interacción con el agua. Esto puede estar facilitando la reacción de la Reacción 7.14 con los huecos.

Por otro lado, los fotocatalizadores EST y SA se caracterizan por la presencia de trampas electrónicas superficiales (que se corresponden con la elevada posición de la línea base en los estudios de hidroxilación mediante FTIR, Capítulo 5, apartado 5.5.1). Este hecho puede implicar que la presencia de formiatos en la superficie está más favorecida y, por ello, también es más difícil que se lleve a cabo la reacción directa con los huecos ya que se neutralizarían las vacantes de oxígeno existentes. Además, la elevada formación de O_2^{*-} en estos catalizadores puede estar inhibiendo la Reacción 7.15 en estos catalizadores. En estos casos, la degradación del ácido fórmico estaría teniendo lugar por medio de los 'OH, siendo esta reacción más lenta que la directa con los huecos y, por lo tanto, produciéndose una menor degradación de ácido fórmico en el tiempo de estudio.

Como conclusión, con este estudio se propone que la degradación de ácido fórmico puede tener lugar, como indica el esquema propuesto por (Dijkstra *et al.*, 2002), por medio del ataque con los 'OH y con los h⁺, pero siendo la reacción con los 'OH más lenta que con los huecos.

Con esta molécula, en fase acuosa no se observa el efecto de la presencia de la combinación de las fases anatasa-rutilo. Esto puede ser debido a la Reacción 7.15, donde la alta producción de los radicales $O_2^{\bullet-}$ ralentice la reacción.

Por otro lado, como se ha indicado anteriormente, los formiatos tienden a reaccionar y neutralizar las vacantes de oxígeno superficiales de los catalizadores. Esta neutralización inhibiría la adsorción del oxígeno y de esta forma el efecto de las vacantes en los catalizadores sintetizados y calcinados. Sin embargo, en aquellos catalizadores como el ET-700 y FSO en los que la interacción es mínima sí se observa una mejora en la velocidad de degradación del ácido fórmico.

Finalmente, cabe destacar que los catalizadores comerciales Kronos y Hombikat son los menos eficientes en la degradación del ácido fórmico y que, al igual que en los otros contaminantes estudiados, el catalizador Kemira no muestra degradación de esta molécula.

7.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2008) *Resumen de Salud Pública. Fenol, División de Toxicología y Medicina Ambiental.* Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf.

Aizawa, M. *et al.* (2005) «Oxygen vacancy promoting catalytic dehydration of formic acid on TiO₂ (110) by in situ scanning tunneling microscopic observation», *Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), pp. 18831-18838. doi: 10.1021/jp0523773.

Dijkstra, M. F. J. *et al.* (2002) «Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst», *Chemical Engineering Science*, 57(22-23), pp. 4895-4907.

El-Alami, W. *et al.* (2017) «Efect of Ti–F surface interaction on the photocatalytic degradation of phenol, aniline and formic acid», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348. doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.010.

Emilio, C. A. *et al.* (2006) «Phenol photodegradation on platinized-TiO₂ photocatalysts related to charge-carrier dynamics», *Langmuir*. American Chemical Society, 22(8), pp. 3606-3613. doi: 10.1021/la051962s.

Hamandi, M. *et al.* (2017) «Influence of reduced graphene oxide on the synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic degradation of formic acid», *Molecular Catalysis*. Elsevier B.V., 432, pp. 125-130. doi: 10.1016/j.mcat.2017.01.003.

Henderson, M. A. (1997) «Complexity in the decomposition of formic acid on the TiO₂(110) surface», *Journal of Physical Chemistry B*, 101(2), pp. 221-229. doi: 10.1021/jp961494i.

Jardim, W. F., Moraes, S. G. y Takiyama, M. M. K. (1997) «Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates», *Water Research*. Elsevier Science Ltd, 31(7), pp. 1728-1732. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00349-1.

Kashif, Naeem; Ouyang, F. (2009) «Parameters effect on heterogeneous

photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂», *Journal of environmental sciences*, (21), pp. 527-533.

Lin, S. H. *et al.* (2011) «Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV irradiation», *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 92(12), pp. 3098-3104. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.07.024.

Lv, K. *et al.* (2016) «Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO2/UV system: Hydroxyl radical versus hole», *Applied Catalysis B: Environmental.* Elsevier B.V., 199, pp. 405-411. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.049.

Ma, X. *et al.* (2013) «Relative photooxidation and photoreduction activities of the {100}, {101}, and {001} Surfaces of Anatase TiO2», *Langmuir*, 29(44), pp. 13647-13654. doi: 10.1021/la403351v.

Minero, C., Mariella, G., Maurino, V. y Pelizzetti, E. (2000) «Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide–Fluoride System», *Langmuir*, 16(6), pp. 2632-2641. doi: 10.1021/la9903301.

Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Vione, D., *et al.* (2000) «Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system», *Langmuir*, 16(23), pp. 8964-8972. doi: 10.1021/la0005863.

Murcia, J. J. *et al.* (2015) «Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO₂ modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition», *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, pp. 305-312. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.040.

Ortega-Méndez, J. A. *et al.* (2015) «Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehydeand phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biologicaltreatments and advanced oxidation techniques», *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, pp. 63–73.

PanReac-AppliChem (2017) Ficha de datos de seguridad Ácido Fórmico.

Barcelona (España).

Park, H. y Choi, W. (2005) «Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates», *Catalysis Today*, 101(3-4 SPEC. ISS.), pp. 291-297. doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.014.

ROTH (2018) *Ficha de datos de seguridad Fenol, Roth.* Disponible en: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB_0183_ES_ES.pdf.

Roy, N., Sohn, Y. y Pradhan, D. (2013) «Synergy of Low-Energy {101} and High-Energy {001} TiO₂ Crystal Facets for Enhanced Photocatalysis», *ACS Nano*, 7(3), pp. 2532-2540.

Su, C. *et al.* (2006) «Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide», *Thin Solid Films*, 498, pp. 259-265.

Sun, B., Vorontsov, A. V. y Smirniotis, P. G. (2003) «Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation», *Langmuir*, 19(8), pp. 3151-3156. doi: 10.1021/la0264670.

Trenton, A. (2017) Programa Derecho a Saber Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas: Ácido fórmico, New Jersey Department of Health. Disponible en: http://nj.gov/health/workplacehealthandsafety/right-to-%0Awww.nj.gov/health/workplacehealthandsafety/right-to-%0Ahttps://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1114sp.pdf.

Turki, A. *et al.* (2014) «Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid - Adsorption isotherms and kinetics study», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier B.V., 279, pp. 8-16. doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.01.008.

Vione, D. *et al.* (2005) «Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst», *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(1-2), pp. 79-88. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.018.

Wu, C. *et al.* (2001) «Photosonochemical degradation of phenol in water», *Water Research.* Elsevier Ltd, 35(16), pp. 3927-3933. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00133-6.


Capítulo 8: Conclusiones Generales



8.	CONCLUSIONES	GENERALES		881
----	--------------	-----------	--	-----

8. CONCLUSIONES GENERALES

Tras la realización de esta Tesis Doctoral se han podido alcanzar tanto el objetivo general como los objetivos específicos propuestos, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- Se ha logrado sintetizar un catalizador base con la fase anatasa más estabilizada a través de la utilización de TBT como precursor en la síntesis, ya que este disminuye el efecto de rutilización al elevar la temperatura frente al precursor de isopropóxido de titanio, y utilizando etanol como solvente, ya que este compuesto logra este mismo efecto en comparación a la utilización de 2propanol.
- Puesto que el aumento de la temperatura de calcinación disminuye el porcentaje de anatasa y aumenta el tamaño de partícula, tras los estudios realizados se llega a una optimización del valor de la temperatura de calcinación de 700°C, temperatura a la cual se consigue un elevado porcentaje de anatasa incluso en grandes volúmenes de muestra.
- La adición de surfactantes fluorados logra una estabilización de la fase anatasa con temperaturas elevadas de calcinación, manteniendo un 100% de fase anatasa con calcinación a 700°C en el caso del catalizador sintetizado Z-7950.
- El tratamiento hidrotermal dota a los catalizadores obtenidos, tanto con la síntesis base como modificada con surfactantes, de un mayor área específica, menor tamaño de partícula y únicamente fase anatasa.
- La adición de surfactantes fluorados favorece una mayor cristalización de las partículas, tanto en los catalizadores calcinados como tratados hidrotermalmente, frente a los obtenidos con la síntesis sin modificar (ET-700 o HT-ET).
- Los catalizadores sintetizados y calcinados EST, ET-700, FSO y FS300 presentan las fases cristalinas anatasa y rutilo, estando en significativamente mayor proporción la primera. Los estudios FTIR realizados en estos catalizadores han mostrado que todos ellos presentan una alta concentración de trampas de electrones o vacantes de oxígeno (□). Por otro lado, el catalizador sintetizado y calcinado Z-7950 solo presenta la fase anatasa y la concentración

de (\Box), determinada en los estudios FTIR es menor. La mayor concentración de vacantes de oxígeno observada en los primeros catalizadores mencionados se atribuye a que estas se encuentran estabilizadas y presentes superficialmente en la fase rutilo de estos catalizadores. La presencia de estas (\Box) estables en la superficie de las fases rutilo de estos catalizadores explica por qué en estos materiales:

- Pueden tener lugar mecanismos diferentes de degradación en el etanol, facilitando la adsorción de intermedios como el acetaldehído.
- Se alcanza una mayor eficiencia en la degradación del amoníaco, ya que la presencia de altas concentraciones de (
) ha demostrado que da lugar a la obtención de productos en mayor grado de oxidación del amoníaco con estos materiales que con los otros estudiados.
- No tiene lugar la desproporción del NO₂, puesto que se encuentra inhibida la Reacción 6.49 inicial de interacción de esta molécula con los O⁼ superficiales para dar nitratos.
- □ Tienen una mayor velocidad de degradación del fenol que cualquiera de los catalizadores estudiados en esta Tesis Doctoral, incluso que el catalizador comercial P25, el cual es el catalizador de referencia en la mayoría de los estudios fotocatalíticos. Esto se debe a que una mayor presencia de (□) facilita la adsorción del oxígeno y con ello la captura de los electrones fotogenerados. Asimismo, los resultados obtenidos de estos estudios también indican que una excesiva concentración de estas vacantes de oxígeno puede ser no beneficiosa, de modo que los catalizadores ET-700, FSO y FS300, los cuales presentan una menor concentración de (□) que el EST, presentan mayores velocidades de degradación del fenol.
- Los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal HT-ET, HT-FSO y HT-FS300 presentan una mayor concentración de vacantes de oxígeno subsuperficiales (□_s) que los otros catalizadores comerciales estudiados en esta Tesis Doctoral que presentan solo fase anatasa en su estructura cristalina. Sin embargo, la alta concentración de (□_s) no mejora la degradación del fenol y

ácido fórmico en fase acuosa ni la del etanol, amoníaco o NO en fase gaseosa. Estos resultados demuestran cómo la fase rutilo es necesaria en los procesos de degradación en fase acuosa y cómo mejorando la capacidad de adsorción de oxígeno en esta fase se puede mejorar la eficiencia de este proceso.

- El estudio de las reacciones en fase gaseosa llevado a cabo ha permitido determinar que:
 - Los nitratos generados a partir de la oxidación fotocatalítica del NO son generados a partir de la desproporción del NO₂ y no a partir de la oxidación fotocatalítica de esta última molécula.
 - □ La desproporción del NO₂ mediante su reacción con los $O_b^=$ superficiales da lugar a vacantes de oxígeno superficiales (□).
 - Los catalizadores que solo presentan fase anatasa tienen una capacidad limitada para oxidar al amoníaco en fase gaseosa, lo que demuestra que la presencia de la fase rutilo también es determinante en determinados procesos en fase gaseosa. Es decir, a pesar de que se ha demostrado que en la fotocatálisis en fase gaseosa hay determinados procesos en los que la presencia de la fase rutilo no mejora la eficiencia, como por ejemplo la abstracción de protones, también pueden darse otros procesos, como la oxidación de nitrocompuestos, donde sí parece determinante la presencia de esta fase.
 - Las constantes de degradación del etanol y amoníaco no guardan ninguna correlación, incluso teniendo una primera etapa de degradación similar con abstracción de un protón. Este hecho indica que los centros de adsorción son determinantes en el proceso de degradación de las diferentes moléculas.
- Por otro lado, con este trabajo de investigación se han podido determinar propiedades específicas de algunos catalizadores comerciales estudiados como por ejemplo:

- El catalizador P25 presenta una interacción superficial con el agua diferente a los otros catalizadores estudiados en esta Tesis Doctoral. Este diferente modo de interacción es el que favorece la desproporción del NO₂ con el H₂O y no con los O⁼_b superficiales.
- El catalizador P90, a pesar de tener también la fase rutilo en su estructura cristalina, presenta velocidades de degradación muy inferiores a la de los otros catalizadores estudiados que presentan esta fase. Se ha determinado que en este catalizador la interacción del agua está limitada, lo que ha dado lugar a la baja eficiencia observada.
- Finalmente, en los estudios de degradación se ha mostrado que los catalizadores sintetizados para esta Tesis Doctoral han alcanzado los siguientes logros:
 - Los catalizadores sintetizados y calcinados han presentado los mejores resultados de degradación de fenol entre todos los catalizadores estudiados. Además, los catalizadores sintetizados y con tratamiento hidrotermal han resultado ser más eficientes en esta degradación que algunos catalizadores comerciales que también presentan solo fase anatasa.
 - Los catalizadores ET-700 y FSO son los que han mostrado mayores porcentajes de degradación de ácido fórmico, mientras que aquellos sintetizados y con tratamiento hidrotermal han presentado la mayor degradación entre los que presentan solo fase anatasa e incluso algunos de los sintetizados que poseen también fase rutilo.
 - El HT-FSO y el HT-FS300 han sido los catalizadores que han manifestado mayor adsorción inicial de etanol, así como mayor constante de velocidad, entre todos los catalizadores estudiados.



Anexo I: Divulgación Científica



ANEXO I: DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Este Anexo consta de la recopilación de la divulgación científica publicada sobre el trabajo de esta Tesis Doctoral y otras publicaciones relacionadas con el tema que se expone.

I. Asistencia a Congresos con póster y/o presentación oral

a) Pertenecientes a esta Tesis Doctoral:

- <u>D. Garzón Sousa</u>, J. Araña, O. González Díaz, E. Pulido Melián, M. Nereida Suárez, J. Pérez Peña, J. M. Doña Rodríguez (2018, Septiembre) Is TiO₂ efficient or appropiate for photocatalytic degradation of NO? 2018 Joint UK&Ireland/Spain Semiconductor Photochemistry Meeting, Canary Islands, Spain. (Participación oral)

- <u>**D. Garzón Sousa**</u>, C. Fernández Rodríguez and J. Araña, (2017, Julio) Enhancement of TiO_2 photocatalytic properties by fluorinated surfactants. 2nd International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCBE2), Canary Islands, Spain. (Póster)

- W. El-Alami, <u>**D. Garzón Sousa**</u>, J. M. Díaz González, J. Araña, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez and M. El-Azzouzi, (2017, Julio) TiO₂ deactivation process during ethanol photocatalytic degradation in gas phase. 2nd International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCBE2), Canary Islands, Spain. (Participación oral)

b) Relacionados con el tema:

O. González Díaz, E. Pulido Melián, M.N. Suárez Rodríguez, <u>D. Garzón</u>
 <u>Sousa</u>, J. Araña, J.M. Doña Rodríguez (2017, Octubre) La Fotocatálisis Heterogénea y
 sus Aplicaciones Medioambientales. Jornadas de XI Feria Internacional
 CANAGUA&ENERGIA, Canary Islands, Spain. (Presentación oral)

- J.M. Doña Rodríguez, C. Fernández Rodríguez, <u>**D. Garzón Sousa**</u>, C. Afonso Olivares, J. Araña, M.Z. Sosa and J.J. Santana Rodríguez., (2014, Octubre) Removal of Pharmaceuticalsfrom reclaimed waters using a photocatalytic reactor with TiO₂ supported on alumina foams. V-éme Workshop Euro-médirranéen "Eau, Sédiments, Catalyse et Environnement" Fès, Marruecos. (Presentación oral)

- C. Fernández Rodríguez, C. Afonso Olivares, **D. Garzón Sousa**, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, T. de la Torre, J.J. Malfeito, M.Z. Sosa and J.J. Santana Rodríguez., (2014, Septiembre) Removal of Pharmaceuticals in MBR Permeate using a photocatalytic reactor with TiO₂/Al₂O₃ filter. IWA The International Water Association. World Water Congress & Exhibition. Inspiring Change. Lisboa, Portugal. (Póster)

- C. Fernández Rodríguez, <u>**D. Garzón Sousa**</u>, C. Afonso Olivares, J.M. Doña Rodríguez, J. Araña, M.Z. Sosa Ferrera and J.J. Santana Rodríguez., (2014, Junio) Removal of Pharmaceuticals from Reclaimed Water Using a Photocatalytic Reactor with TiO₂ Supported on Alumina Foams. SPEA 8Th European Meeting on Solar Chemistry and photocatalysis Environmental Applications. Thessaloniki, Grecia. (Póster)

II. Artículos científicos

a) Pertenecientes a esta Tesis Doctoral:

- J. Araña*, <u>**D. Garzón Sousa***</u>, O. González Díaz, E. Pulido Melián, J.M. Doña Rodríguez, 2019, Effect of NO₂ and NO₃-/HNO₃ adsorption on NO photocatalytic conversion, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 244, Pages 660-670, ISSN 0926-3373, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.005.

- W. El-Alami, <u>**D. Garzón Sousa***</u>, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, M. El Azzouzi, J. Araña, 2017, Efect of Ti-F surface interaction on the photocatalytic degradation of phenol, aniline and formic acid, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 348, Pages 139-149, ISSN 1010-6030, http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.010.

W. El-Alami, <u>D. Garzón Sousa</u>, J.M. Díaz González, C. Fernández Rodríguez,
O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, M. El Azzouzi, J. Araña, 2017, TiO and F-TiO photocatalytic deactivation in gas phase, Chemical Physics Letters, Volume 684,
Pages 164-170, ISSN 0009-2614, http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.056. - A.C. Sola, <u>**D. Garzón Sousa**</u>, J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, 2016, Differences in the vapour phase photocatalytic degradation of ammonia and ethanol in the presence of water as a function of TiO₂ characteristics and the presence of O₂, Catalysis Today, Volume 266, Pages 53-61, ISSN 0920-5861, http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.008.

b) Relacionados con el tema:

- M. Gardon, C. Fernández-Rodríguez, <u>D. Garzón Sousa</u>, J.M. Doña-Rodríguez,
S. Dosta, J.M. Guilemany, 2014, Photocatalytic nanostructured anatase coatings obtained by Cold Gas Spray, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 23, 7, Pages 1135-1141, https://doi.org/10.1007/s11666-014-0087-0