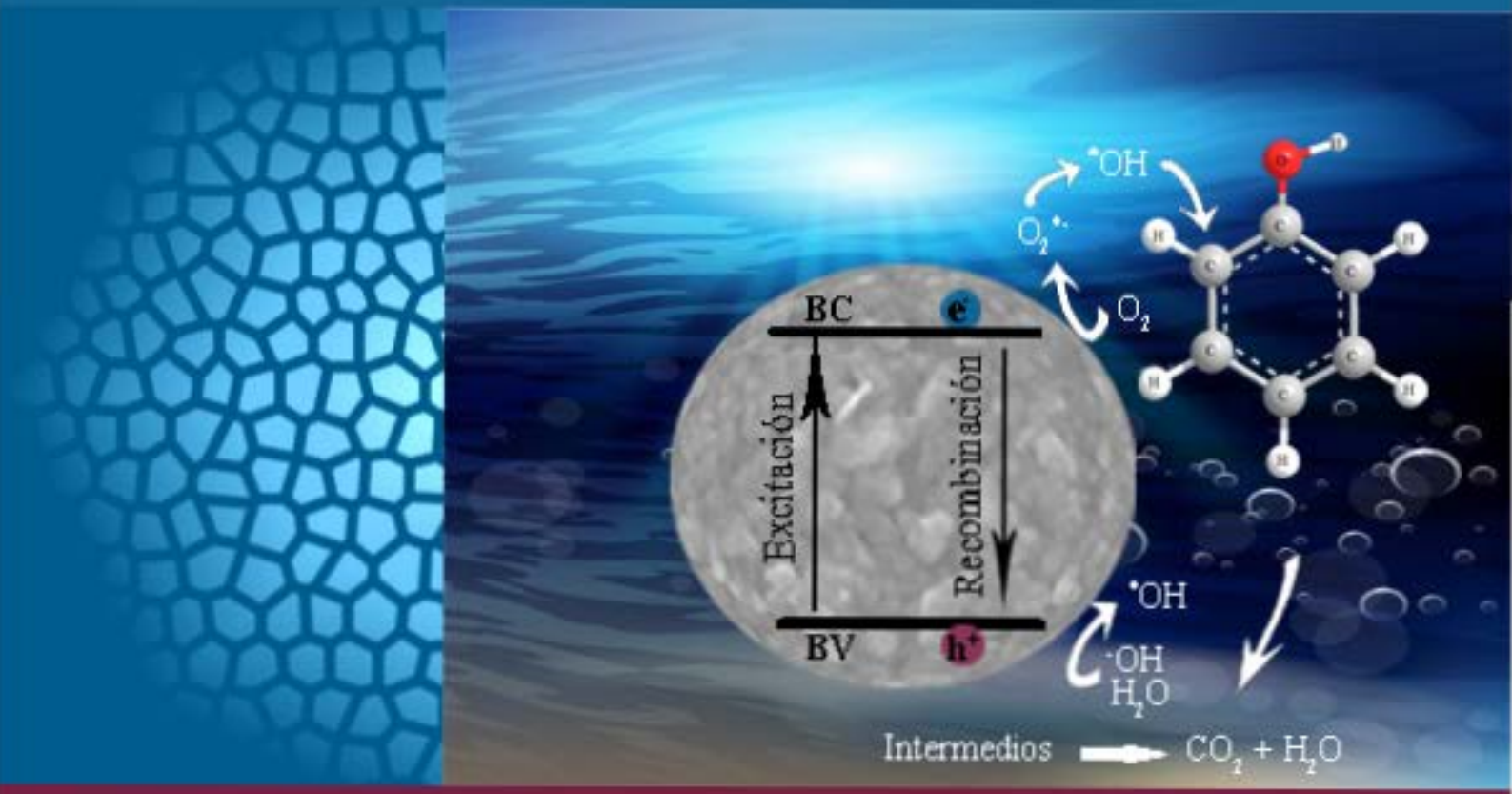
TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE
GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE NUEVOS FOTOCATALIZADORES Y ESTUDIO DE SU EFICIENCIA EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES FENÓLICOS



DENNIS ALEXANDER PORTILLO CARRIZO

Las Palmas de Gran Canaria, España, 2013

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento de Química

Programa de doctorado: Ingeniería Ambiental y Desalinización

Título de la Tesis

SÍNTESIS DE NUEVOS FOTOCATALIZADORES Y ESTUDIO DE SU EFICIENCIA EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES FENÓLICOS

Tesis Doctoral presentada por D. DENNIS PORTILLO

Dirigida por el Dr. D. **JOSÉ MIGUEL DOÑA RODRÍGUEZ**

Codirigida por el Dr. D. **FRANCISCO JAVIER ARAÑA MESA**

El Director	**El Codirector**	**El Doctorando**
JOSÉ MIGUEL DOÑA RODRÍGUEZ	*FRANCISCO JAVIER ARAÑA MESA*	*DENNIS PORTILLO*
(firma)	**(firma)**	**(firma)**

Las Palmas de Gran Canaria, a---------- de---------- de **2013**

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

SÍNTESIS DE NUEVOS FOTOCATALIZADORES Y ESTUDIO DE SU EFICIENCIA EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES FENÓLICOS

TESIS DOCTORAL

AGRADECIMIENTOS

Deseo Expresar mi agradecimiento a:

Dios

Mis Padres y mis hermanos, por haberme ayudado a lo largo de toda mi vida, y por haber permitido estar ausente de sus vidas por casi cinco años.

A mi esposa Leslie y a mis hijas Daniela y Alejandra, por estar siempre a mi lado dándome ese apoyo tan especial.

A Misión Ciencia Internacional, creada por mandato del Presidente Hugo Rafael Chávez Frías, y que a través del Fondo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación (Fonacit), y a la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho (Fundayacucho), pudo financiar mis estudios de doctorado.

A mi director y codirector de Tesis Doctoral, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa.

Al Dr. D. Oscar Manuel González Díaz (Director del CIDIA) y al Dr. D. Jesús Pérez Peña (Coordinador del Grupo FEAM), así como también, a todos mis compañeros del grupo de fotocatálisis de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (FEAM-CIDIA), y del instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE-CSIC).

A la memoria de Jorge Clemente Carrizo Carrizo

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN GENERAL 1

1.1.- El agua y su necesidad 1
1.1.1.- Distribución del agua en la Tierra 1
1.1.2.- Necesidad de reutilizar el agua 2

1.2.- Tipos de aguas residuales: origen y características 2
1.2.1.- Contaminación de origen urbano 2
1.2.2.- Contaminación de origen industrial 5
1.2.3.- Contaminación de tipo agropecuario 7

1.3.- Depuración de las aguas residuales 8
1.3.1.- Técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) 8
1.3.2.- Principio del proceso de oxidación fotocatalítica 12
1.3.3.- Factores que afectan el proceso de oxidación fotocatalítico 16

1.4.- Bibliografía 26

2.- MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA 35

2.1.- Materiales 35
2.1.1.- Reactivos de síntesis por el método de sol-gel 35
2.1.2.- Contaminantes: Fenol, hidroxifenoles, cresoles y aminofenoles 35
2.1.3.- Co-oxidante o coadyuvante en el proceso de oxidación, ácido y base 36
2.1.4.- Fotocatalizadores comerciales 36
2.1.5.- Reactivos utilizados en la preparación de la fase móvil para HPLC 36
2.1.6.- Bacterias Luminiscentes 37
2.1.7.- Agua MilliQ 37

2.2.- Técnicas analíticas empleadas y metodología 38
2.2.1.- Caracterización de los fotocatalizadores 38
2.2.2.- Reactores fotocatalíticos y metodología de los estudios de fotoactividad 43
2.2.3.- Seguimiento de concentración y la mineralización 48
2.2.4.- Pruebas de toxicidad 51

2.3.- Bibliografía 55

3.- OBJETIVOS 61

4.- SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NUEVOS CATALIZADORES 66

4.1.- Introducción 67

4.2.- Resultados y discusión 68

4.2.1.- Síntesis de catalizadores de TiO_2 por el método de Sol-Gel 68
4.2.2.- Caracterización del área superficial y fases cristalinas 72
4.2.3.- Estudios de caracterización mediante UV-Vis 75
4.2.4.- Estudios de caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión 77
4.2.5.- Estudios FTIR 79
4.2.6.- Estudios de degradación 86
4.2.7.- Estudios FTIR y de adsorción del fenol, catecol e hidroquinona 98
4.2.8.- Estudios de degradación a diferentes concentraciones 107
4.2.9.- Estudios FTIR de la interacción del fenol a diferentes concentraciones con y sin H_2O_2. 110
4.2.10.- Estudios de FTIR de la interacción del fenol+ H_2O_2 con P25 y TiO_2-750t 112
4.2.11.- Estudios de degradación fotocatalítica con H_2O_2 114
4.2.12.- Análisis de los centros ácidos de Lewis y Brönsted a distintos pH 118

4.3.- Conclusiones 127

4.4.- Bibliografía 128

5.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS DIHIDROXILADOS: CATECOL, RESORCINOL E HIDROQUINONA 139

5.1.- Introducción 139
5.1.1.- Nomenclatura de los Dihidroxibencenos 140
5.1.2.- Efecto de los Dihidroxibencenos en el hombre y los animales 141
5.1.3.- Niveles máximos permisibles 142
5.1.4.- Aplicaciones de los Dihidroxibencenos 143
5.1.5.- Antecedentes de estudios realizados 143

5.2.- Resultados y discusión 149
5.2.1.- Pruebas de fotólisis 149
5.2.2- Estudios de degradación del catecol 150
5.2.3- Estudios de degradación del resorcinol 163
5.2.4- Estudios de degradación de hidroquinona 173
5.2.5.- Comparación entre los resultados obtenidos del catecol, resorcinol e hidroquinona 184

5.3.- Conclusiones 192

5.4.-Bibliografía 193

6.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS FENÓLICOS: *o-, m- y p-cresol* 201

6.1.- Introducción 201
6.1.1.- Nomenclatura de los Cresoles 201
6.1.2.- Efecto de los Cresoles en el hombre y los animales 202
6.1.3.- Niveles máximos permisibles 203
6.1.4.- Aplicaciones de los Cresoles 204
6.1.5.- Antecedentes de estudios realizados 205

6.2.- Resultados y Discusión 209
6.2.1.- Pruebas de fotólisis 209
6.2.2- Estudios de degradación del *o-cresol* 210

6.2.3- Estudios de degradación del *m-cresol* 221
6.2.4- Estudios de degradación del *p-cresol* 233
6.2.5.- Comparación y resumen de los resultados obtenidos del *o-, m- y p-cresol* 244

6.3.- Conclusiones 250

6.4.- Bibliografía 251

7.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS FENÓLICOS: 2-, 3- Y 4-AMINOFENOL 261

7.1.- Introducción 261
7.1.1.- Nomenclatura de los Aminofenoles 262
7.1.2.- Efecto de los aminofenoles en el hombre y los animales 263
7.1.3.- Niveles de toxicidad aguda 264
7.1.4.- Aplicaciones de los Aminofenoles 265
7.1.5.- Antecedentes de estudios realizados 265

7.2.- Resultados y Discusión 267
7.2.1.- Pruebas de fotólisis 267
7.2.2- Estudios de degradación del 2-aminofenol 268
7.2.3.- Estudios de degradación del 3-aminofenol 279
7.2.4- Estudios de degradación del 4-aminofenol 289
7.2.5.- Comparación entre los resultados obtenidos del 2- , 3- y 4-aminofenol. 300

7.3.- Conclusiones 306

7.4.- Bibliografía 307

8.- CONCLUSIONES GENERALES 313

9.- CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS 318

Capítulo 1

Introducción

1.- INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.- El agua y su necesidad

1.1.1.- Distribución del agua en la Tierra

El agua es uno de los recursos más abundantes en la tierra que cubre las tres-cuartas partes de la superficie del planeta. El 97% del agua de la tierra se encuentra en forma de agua salada en los océanos, y el 3% es agua dulce contenida en los polos (en forma de hielo), aguas subterráneas, lagos y ríos, los cuales suministran más agua de la que los humanos y animales necesitan. Aproximadamente un 70% del 3% del agua dulce del mundo, está en forma de agua congelada en los glaciares, nieve perpetua, hielo y permacongelamiento. El 30% restante de toda el agua dulce está bajo tierra, la mayor parte en profundidad, en forma de acuíferos difíciles de alcanzar. Los lagos y ríos en conjunto contienen un poco más del 0,25% de toda el agua dulce; siendo los lagos los que aportan la mayor parte (El-Ghonemy, 2012; Mohamed et al., 2009; Soteris, 2005).

Los seres humanos han dependido de los ríos, lagos y reservorios de aguas subterráneas para cubrir los requerimientos de agua dulce en la vida domestica, agricultura e industria. Un 70% del total del agua que consumimos es usada para la agricultura, un 20% para las actividades industriales y solo un 10% de toda el agua consumida a nivel mundial es destinada para las necesidades del hogar (El-Ghonemy, 2012; Mohamed et al., 2009). Por otro lado, un crecimiento industrial acelerado y un elevado aumento de la población mundial, han dado lugar a un crecimiento importante en la demanda de agua dulce, tanto para cubrir las necesidades del hogar como las de los cultivos, necesario para producir cantidades adecuadas de alimentos. Además, el problema de la contaminación de los ríos y lagos, producto de los desechos industriales y las grandes cantidades de aguas residuales descargadas a los mismos ha empeorado la calidad de estas fuentes de agua dulce. En general, la demanda de agua se duplica cada 20 años, por lo que la situación de emergencia se acerca a valores alarmantes (El-Ghonemy, 2012; Mohamed et al., 2009; Soteris, 2005).

1.1.2.- Necesidad de reutilizar el agua

En las últimas décadas, la reutilización de aguas residuales se ha convertido en un medio importante para contrarrestar la disminución del suministro de agua en muchos países del mundo. El éxito de la recuperación y las prácticas de reutilización, requieren de una planificación cuidadosa, cálculos económicos, evaluaciones y consideraciones detalladas de tipo social. Sin embargo, la eficacia de los procesos dependerá de la profundidad de los estudios preliminares realizados para caracterizar adecuadamente las tecnologías necesarias y los esquemas de tratamiento a emplear. En cuanto a la salud pública es, por lo general, el principal obstáculo para la reutilización, basado en cálculos de la peligrosidad para la salud. A través de la gestión integrada de planificación de recursos, el uso de las aguas residuales tratadas puede proporcionar suficiente flexibilidad, como para permitir a las autoridades del agua, así como a los industriales, responder en un tiempo corto a las necesidades y aumentar en forma sostenible, y a largo plazo, la confiabilidad del suministro de agua. El agua reciclada puede ser adecuada para una gran variedad de aplicaciones, entre las cuales destacan: agua para la agricultura, usos residenciales, usos urbanos y recreativos, recarga de aguas subterráneas, aguas de baño, acuicultura industrial, agua de refrigeración y la producción de agua potable entre otras (Huertas et al., 2008).

1.2.- Tipos de aguas residuales: origen y características

Las aguas residuales se pueden clasificar como urbanas, industriales o agropecuarias, atendiendo al uso en el que se han empleado.

1.2.1.- Contaminación de origen urbano

Este tipo de aguas incluyen en general las aguas de uso doméstico, las cuales provienen de las zonas de vivienda y de servicios, como son las aguas de cocina, baño, lavado, fecales (aguas negras), comercios, etc., junto con las de escorrentía superficial y de drenaje (aguas blancas) de un municipio, que son las aguas pluviales, de limpieza pública, riego y otros servicios. En muchos casos, además de las aguas procedentes de actividades comerciales, se pueden incluir en los mismos colectores y pasar a formar parte del conjunto de aguas residuales urbanas las procedentes de industrias y actividades agrarias integradas en una aglomeración urbana.

Una vez utilizadas en viviendas, actividades comerciales y servicios de la población, se intenta descargar el agua a un cuerpo de agua receptor, pero el agua residual lleva consigo una serie de sustancias contaminantes que pueden variar las características del cuerpo de agua receptor, en general, por encina de su capacidad de autodepuración.

Los valores medios de la carga contaminante que llevan los efluentes urbanos o aguas residuales urbanas son los siguientes:

Aguas pluviales, de escorrentía y drenaje (aguas blancas)

Se caracterizan por su carácter intermitente de caudal y por una contaminación importante en los primeros minutos de producción (15-30 min) por arrastre de sustancias, entre las que cabe señalar procedentes de: deposición de contaminantes atmosféricos, arrastre de residuos y restos de basura de calles, contaminantes derivados del tráfico (hidrocarburos, plomo, etc.), contaminantes de zonas ajardinadas (biocidas, abonos, etc.) y contaminantes de las aguas de drenaje (fugas de alcantarillado, sales, etc.). Algunos valores medios de los parámetros característicos de esta agua son mostrados en la tabla 1.1.

Parámetro	**Concentración (mg/L)**
Sólidos en suspensión totales (SS)	230
Sólidos en suspensión volátiles (SSV)	40
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5)	25
Demanda química de oxígeno (DQO)	65
Nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_3$)	0,2
Nitratos (NO_3^-)	0,5
Nitrógeno orgánico (N-Orgánico)	1,4
Fosfatos totales (PO_4^{-3})	1,15

Tabla 1.1*: Valores medios de parámetros de calidad de agua para aguas blancas.*

En relación a los valores de los parámetros del conjunto de aguas blancas, es importante destacar la importancia de los sólidos en suspensión y materia oxidable.

Aguas de uso doméstico y comercial (aguas negras)

Se caracterizan por un caudal y contaminación mucho más regulares que las aguas blancas, así como unas cantidades volumétricas inferiores. Predominan los componentes de las aguas fecales y aguas de limpieza y uso alimentario. Entre las sustancias y especies presentes merecen señalarse como características: compuestos orgánicos naturales (proteínas, azucares, urea, grasas, acido acético y láctico, aceites vegetales y animales, etc.), sales (hidrogenocarbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, etc.), gases provenientes de la descomposición de la materia orgánica (metano, ácido sulfhídrico, etc.), bionutrientes (compuestos de nitrógeno y fósforo, este último proveniente en gran parte, de detergentes) y microorganismos (coliformes totales y fecales, estreptococos, virus, etc.). En la Tabla 1.2, se presentan concentraciones medias de aguas residuales urbanas de alto, medio y bajo grado de carga contaminante, en relación a sus parámetros más característicos; los valores de expresan en mg/L (ppm), salvo en el caso de microorganismos y pH.

Parámetro	Contaminación alta	Contaminación media	Contaminación baja
Sólidos totales	1000-1200	500-700	200-300
Volátiles	600-700	200-400	120-170
Fijos	300-600	150-300	80-130
Sólidos en suspensión	350-500	200-300	100
Volátiles	275-400	150-250	≅ 70
Fijos	75-100	≅ 50	≅ 30
Sólidos sedimentables	≅ 250	≅ 180	≅ 40
Volátiles	≅ 100	≅ 70	≅ 15
Fijos	≅ 150	≅ 110	≅ 25
Sólidos disueltos	500-850	200-500	100-200
Volátiles	300-325	100-200	50-100
Fijos	200-525	100-300	50-100
Demanda bioquímica de oxígeno	300	200	100
Demanda química de oxígeno	800-1000	450-500	160-250
Oxígeno disuelto	0	0,1	0,2
Aceites y grasas	150	100	50
Nitrógeno total	85-90	40-50	20-25
Nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$)	50	25-30	12-15
Nitrógeno orgánico	35	15-20	8-10
Nitritos	0,05-0,10	0-0,05	0
Nitratos	0,40	0,20	0,10
Fósforo total (como P)	17-20	7-10	2-6
P-Orgánico	5	3	2
P-Inorgánico	15	7	4
Cloruros	100-175	50-100	15-30
Alcalinidad ($CaCO_3$)	200	100	50
pH	6,9-7,5	6,9-7,5	6,9-7,5
Coliformes totales/100 mL	$>10^9$	10^8-10^9	$<10^8$

***Tabla 1.2**: Valores medios de parámetros de calidad de agua para aguas urbanas de carga alta, media y baja.*

Como se puede observar en la tabla, en la composición de aguas residuales urbanas destaca la presencia de materia en suspensión, materia orgánica y bionutrientes, especies que serán el principal objetivo en los procesos de tratamiento de las mismas; las tasas de emisión medias de estos componentes son:

- Materia en suspensión: 90-100 g/habitante-día.
- Materia orgánica, en suspensión y disuelta: 60-65 g/habitante-día.
- Nutrientes, compuestos de P y N: ≅ 10 g/habitante-día.

Del total de sólidos presentes en los vertidos urbanos, aproximadamente un 70% corresponde a sustancias de tipo orgánico (sólidos volátiles), con un contenido predominante de materia biodegradable (relación DBO/DQO > 0,25 en todos los casos).

Además, entre los contaminantes principales se encuentran:

- Bacterias y virus, principalmente de origen fecal
- Aceites y grasas, de aguas de cocina y lavado.
- Sales disueltas, especialmente cloruros, principal componente inorgánico de la orina.
- Trazas de elementos tóxicos, en general metales pesados.

1.2.2.- Contaminación de origen industrial

En las aguas residuales industriales se incluyen las que proceden de los vertidos originados en las etapas del proceso de producción, las procedentes de generación e intercambio de calor y cuantos otros tipos de aguas se viertan desde cada instalación. Se debe destacar que la composición de las mismas será específica según el tipo de industria y método de producción correspondientes, pero todas ellas tendrán también un componente urbano o doméstico.

La actividad industrial es, tal vez, la que más contamina las aguas, tanto cualitativamente como cuantitativamente. Algunas cifras, referente a cantidades de agua empleada por diferentes industrias en su producción, pueden dar idea de su importancia: 150 $m^3.t^{-1}$ de acero, 50-100 $m^3.t^{-1}$ de papel, 600 $m^3.t^{-1}$ de fertilizante y 130 $m^3.h^{-1}$ por Mw instalado.

Los diferentes usos del agua en la industria, originan una gran variedad de vertidos, incluso dentro de cada industria en particular. Estas aguas poseen una naturaleza muy específica, dependiendo del tipo de industria, siendo difícil generalizar y simplificar el problema. En general, y a diferencia de las aguas residuales urbanas, pueden contener material sintético no biodegradable, puede haber una gran variedad de

compuestos químicos presentes, muchos de ellos de elevada toxicidad, los valores de pH pueden ser muy variados y no contienen prácticamente ni bacterias ni virus. Es frecuente que tengan valores de materia en suspensión muy superiores a los de las aguas urbanas, y es posible que presenten carencia de nutrientes, temperaturas elevadas, elementos tóxicos disueltos de naturaleza orgánica e inorgánica (fenoles, metales pesados, disolventes, organoclorados, cianuros, pesticidas etc.), radioactividad (las procedentes de centrales nucleares y minería del uranio), etc.

En la Tabla 1.3, se muestran los contaminantes más importantes en diferentes tipos de industrias, con indicación de su consideración de contaminantes principales y secundarios.

Industria	**Contaminantes**											
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Acero	X	XX	XX	X	V	V	XX	XX	-	-	V	X
Alimentos	XX	X	XX	XX	XX	XX	V	-	V	-	-	V
Automóvil	-	-	XX	XX	XX	XX	XX	X	-	XX	-	X
Coque y gas	X	X	XX	XX	XX	XX	XX	-	-	-	XX	XX
Curtidos	X	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	V	-	-	X
Granja ganado	-	-	XX	XX	-	-	-	-	-	-	-	X
Minería	V	V	XX	XX	XX	XX	V	XX	-	-	V	XX
Papel	XX	X	X	X	XX	XX	-	V	X	-	XX	X
Petróleo	-	X	X	X	XX	XX	XX	V	X	-	X	X
Textil	XX	X	X	-	-	-	X	-	X	X	-	X

1. Color	7. Aceites y grasas	XX: Gran importancia
2. Calor	8. Metales pesados	X: Importancia media
3. Sólidos en suspensión	9. Tóxicos orgánicos	-: Sin importancia
4. Ácidos o bases	10. Detergentes	V: Variable en la industria
5. DQO	11. Fenoles	(puede contribuir)
6. DBO	12. Salinidad	

Tabla 1.3*: Contaminantes principales de diferentes tipos de industrias.*

A veces, y para comparar con vertidos urbanos o para diseñar plantas depuradores mixtas de aguas residuales urbanas e industriales, se establece la carga contaminante de las industrias en habitante equivalente/unidad de producto. La medida de habitante equivalente que permite una equiparación aproximada entre los distintos tipos de vertidos es el valor medio diario que se considera que un habitante emite en un vertido, considerando todos los usos urbanos del agua.

$$1 \text{ habitante equivalente (hb-eq)} = 60 \text{ g } O_2 \text{ (DBO).día}^{-1} \text{ o } 90 \text{ g SS.día}^{-1}$$

Para industrias con vertidos donde la materia orgánica es uno de los contaminantes principales, se utiliza la equivalencia en DBO (industrias alimentarias, químicas orgánicas etc.) y en el resto de industrias la equivalencia en sólidos en suspensión (cementeras, fertilizantes, vidrio, etc.). De esta forma, se determina el número de habitantes que ocasionaría una contaminación semejante a un vertido industrial.

1.2.3.- Contaminación de tipo agropecuario

Las aguas residuales agrarias o agropecuarias, son aguas que provienen de las actividades agrícolas y ganaderas. Se incluyen las aguas destinadas para riego (uso agrícola), los residuos líquidos del ganado (purines) y las aguas utilizadas en explotaciones ganaderas, sobre todo en operaciones de limpieza que pueden arrastrar el estiércol y los purines, aunque, debido a su alta contaminación, se intentan eliminar estos desechos como residuos.

Aguas agrícolas

Estas aguas poseen un carácter de contaminación difuso y por lo tanto de difícil tratamiento. Por otro lado, las aguas de escorrentía de esta actividad pueden llegar tanto a aguas subterráneas como superficiales. Hasta la aparición de los pesticidas sintéticos, los fertilizantes químicos y los métodos de cultivo intensivos, esta actividad no era excesivamente contaminante.

Aguas ganaderas

Estas aguas se refieren a los vertidos originados en la cría y aprovechamiento de animales estabulados. En el caso ganadero, los mayores problemas se centran en la ganadería estabulada de carácter intensivo, en buena parte los vertidos líquidos son mezclados con sólidos (estiércol, p.e.) y gestionados como residuos. Las aguas de limpieza y las pluviales pueden arrastrar parte del estiércol y purines, conteniendo una alta carga de contaminantes. Es importante evitar descargas directas de los efluentes ganaderos a corrientes de agua, debido a su alta capacidad contaminante.

Un aspecto particular e importante de la contaminación, común a ambos tipos de aguas agropecuarias, es la contaminación por nitratos. El uso de los mismos como fertilizantes químicos en cultivos (nitratos, sales de amonio), o la incorporación

indirecta a través de residuos animales (estiércol y purines), conduce por escorrentía superficial o por percolación en el terreno a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, respectivamente. Incluso, aunque no exista aplicación directa de fertilizantes, los cultivos intensivos pueden provocar la aparición de nitratos en el suelo, pues facilitan la oxidación del nitrógeno orgánico presente en el mismo a nitratos, por medio de la aireación y la humedad. Las explotaciones ganaderas, con grandes producciones de estiércol y purines, son también fuente de nitratos en aguas superficiales y subterráneas, por la oxidación de la materia nitrogenada de estos residuos (Orozco et al., 2003).

1.3.- Depuración de las aguas residuales

Durante el último siglo, el crecimiento continuo de la población y la creciente industrialización han provocado la degradación de diversos ecosistemas indispensables para el desarrollo del ser humano. En el caso de la calidad del agua de los océanos y ríos, la contaminación es causada principalmente por las descargas de aguas residuales domesticas e industriales carentes de un tratamiento adecuado (Chan et al., 2009; Oller et al., 2011). Estas aguas descargadas, pueden contener altos niveles de contaminantes inorgánicos que pueden ser fácilmente biodegradables, pero cuyo impacto sobre el ecosistema, ya sea por sólidos suspendidos totales (SST), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), puede ser de decenas de miles de mg/L. Para combatir este aumento de la carga sobre el medio ambiente acuático, se deben desarrollar y aprobar leyes por los distintos organismos gubernamentales que sean cada vez más estrictas en relación a los vertidos. Por otro lado, los sistemas de tratamiento desarrollados por la industria con frecuencia son considerados como una obligación reglamentaria, aumento de capital, aumento de gastos de funcionamiento, y beneficios económicos negativos. Sin embargo, el cumplimiento de las legislaciones ambientales no necesariamente debería conducir a la creación de gastos adicionales, sino que puede constituir una fuente secundaria de ingresos (Chan et al., 2009).

1.3.1.- Técnicas avanzadas de oxidación (TAOs)

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta principalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para lograr el grado de pureza requerido por la ley, o por el uso posterior del efluente tratado. En estos casos, y cada vez de forma más creciente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus (Doménech et al., 2001).

Las TAOs, son ampliamente reconocidas como tratamientos eficaces para aguas residuales recalcitrantes. Se basan en la degradación de contaminantes orgánicos mediante la formación de radicales hidroxilo (Neyens and Baeyens, 2003; Gonze et al., 2003; Sarria et al., 2004; García-Montaño et al., 2006), los cuales son muy reactivos y no selectivos (Pignatello et al., 2006; Comninellis et al., 2008; Shannon et al., 2008). Normalmente es usada la radiación UV para promover la formación de radicales hidroxilo. Esto se puede lograr por medio de varios métodos, incluyendo la fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO_2) (Egerton et al., 2006) o por reacción directa de H_2O_2 (Rosenfeldt y Linden, 2004). Otros sistemas, tales como O_3/H_2O_2 y UV/O_3 son también considerados TAOs cuando estos promueven la formación de radicales hidroxilo.

Algunas TAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

En la Tabla 1.4, se muestra una lista de las TAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

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_2O_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
Radiolisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

***Tabla 1.4**: Tecnologías avanzadas de oxidación.*

Las principales ventajas de las TAOs son las siguientes:

- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se logra la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no se generan lodos que a su vez requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para reducir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos que se pueden tratar luego por métodos más económicos, como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como proceso de postratamiento para mejorar las condiciones de las aguas, antes de descargarlas a un cuerpo de agua receptor. Por otro lado, la gran eficiencia de estas técnicas radica en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy alta debido a la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $^{\bullet}OH$. Esta especie, tiene propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos, y reaccionar 10^6-10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3. En la Tabla 1.5, se puede observar que después del flúor, el $^{\bullet}OH$ es el oxidante más enérgico, y en la Tabla 1.6, se muestra la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono.

Especie	**E^0 (V vs NHE, 25 ^oC)**
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

***Tabla 1.5**: Potencial redox de algunos agentes oxidantes.*

Compuesto	**$^{\bullet}OH$**	**O_3**
Alquenos clorados	10^9-10^{11}	10^{-1}-10^3
Fenoles	10^9-10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8-10^{10}	1-10^2
Cetonas	10^9-10^{10}	1
Alcoholes	10^8-10^9	10^{-2}-1
Alcanos	10^6-10^9	10^{-2}

***Tabla 1.6**: Constantes de velocidad (L/mol.s) del radical $^{\bullet}OH$ y O_3 para algunos compuestos orgánicos.*

En la actualidad, las TAOs tienen un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en

el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H_2O_2, UV/O_3, $UV/H_2O_2/O_3$, UV/Fenton y UV/TiO_2 están total o parcialmente comercializadas (Doménech et al., 2001).

Entre los procesos fotoquímicos, el de oxidación fotocatalítica heterogénea (HPO) empleando catalizadores tales como TiO_2, ZnO, etc., y luz UV, ha demostrado muy buenos resultados en la degradación de compuestos orgánicos resistentes, produciendo sustancias que son biológicamente degradables y menos tóxicas (Garcia et al., 2008; Vora et al., 2009). Este proceso se basa principalmente en la generación *in situ* de radicales hidroxilo bajo condiciones ambientales, las cuales son capaces de convertir un amplio espectro de compuestos orgánicos tóxicos, incluyendo los no biodegradables, en productos finales relativamente inocuos, tales como CO_2 y H_2O. En la oxidación fotocatalítica heterogénea, la acción combinada de un semiconductor fotocatalítico, una fuente de radiación suficientemente energética, y un agente oxidante, regulan la destrucción de los compuestos orgánicos recalcitrantes. Además, el proceso puede ser conducido por luz solar UV y visible. Cerca de la superficie de la tierra, el sol produce entre 0,2 - 0,3 mol de fotones m^{-2} h^{-1} en el intervalo de 300 - 400 nm, con un flujo típico UV de 20 - 30 W m^{-2}. Esto sugiere el uso de la luz solar como fuente de luz económica y ecológicamente sensible (Goslich et al., 1997).

1.3.2.- Principio del proceso de oxidación fotocatalítica

En el proceso de oxidación fotocatalítica, los contaminantes orgánicos son eliminados en presencia de un fotocatalizador semiconductor (ej. TiO_2, ZnO), una fuente de luz de suficiente energía, y un agente oxidante tal como el O_2 o aire. Como se puede observar en la figura 1.1, solo los fotones que tengan una energía superior a la energía del band-gap (ΔE) pueden lograr excitar los electrones de la banda de valencia, los cuales promueven las posibles reacciones con los contaminantes orgánicos. Por otro lado, la absorción de fotones con energías menores a la de ΔE, o longitudes de onda mayores, normalmente causan disipación de la energía en forma de calor.

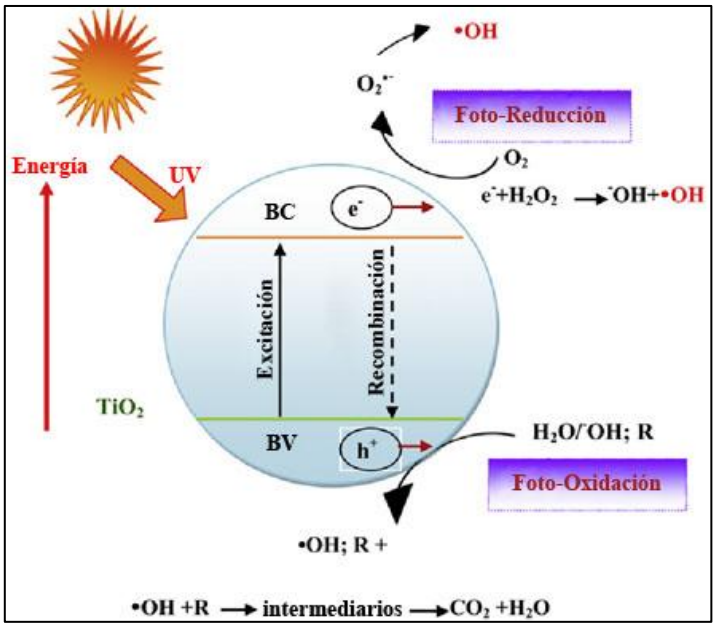


***Figura 1.1**: Diagrama esquemático del principio de la fotocatálisis (fuente: Ahmed et al., 2011).*

La iluminación de la superficie fotocatalítica con suficiente energía, conduce a la formación de un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia (BV), y un electrón (e^-) en la banda de conducción (BC). El hueco positivo oxida al contaminante directamente, o al agua para producir radicales hidroxilo $^\bullet OH$, mientras que el electrón en la BC reduce al oxígeno adsorbido sobre el fotocatalizador (TiO_2) o a otros agentes oxidantes. La activación de TiO_2 por luz UV se puede representar mediante las siguientes etapas:

$$TiO_2 + h\nu\,(\lambda < 387\ nm) \rightarrow e^- + h^+ \qquad (1.1)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \qquad (1.2)$$

En esta reacción, h^+ y e^- son poderosos agentes oxidantes y reductores respectivamente. La etapa de reacción oxidativa se puede expresar de la siguiente manera (Ahmed et al., 2011):

Reacción oxidativa:

$$h^+ + org\acute{a}nico\ (R) \rightarrow intermediarios \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1.3)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^\bullet OH + H^+ \qquad (1.4)$$

$$h^+ + {}^-OH \rightarrow {}^\bullet OH \qquad (1.5)$$

$$^{\bullet}OH + org\acute{a}nico\ (R) \rightarrow intermediarios \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1.6)$$

o por la reacción de foto-Kolbe (Krautler y Bar, 1978)

$$HCOO^-_{(a)} + h^+ \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(a)} \qquad (1.7)$$

mientras que la etapa de reacción reductiva se expresa de la siguiente forma (Wang y Hong, 1998):

$$O_2 + e^-_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \qquad (1.8)$$

$$^{\bullet}O_2^- + e^-_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^{-2} \qquad (1.9)$$

$$H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^-OH + O_2 \qquad (1.10)$$

La generación de $^{\bullet}$OH en los procesos de oxidación fotocatalíticos, se muestra en las reacciones anteriores. La presencia de O_2 puede prevenir la recombinación electrón-hueco. Además, los radicales $^{\bullet}$OH (oxidante primario) generados a partir de la oxidación del agua, que es adsorbida como anión $^-$OH, pueden atacar contaminantes como por ejemplo, orgánicos clorados, anilina y nitrofenoles, los cuales generan diferentes intermedios de reacción dependiendo de la naturaleza de los compuestos. Los intermedios resultantes también reaccionan con los radicales $^{\bullet}$OH para producir definitivamente productos de degradación tales como CO_2 y H_2O. En la degradación fotocatalítica de contaminantes, cuando el proceso de reducción de O_2 y el de oxidación de los contaminantes no avanza simultáneamente, ocurre una acumulación de e^- en la BC, provocando un aumento de la velocidad de recombinación e^- / h^+ (Ahmed et al., 2011; Hoffmann et al., 1995; Herrmann, 1999). Por lo tanto, es de suma importancia evitar la acumulación de e^- para obtener una oxidación fotocatalítica eficiente.

El proceso mencionado anteriormente constituye una primera aproximación al problema. El estudio de la dinámica de los mismos, ha recibido considerable atención en los últimos años con la llegada de las técnicas de laser resueltas en el tiempo. Básicamente involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso de muy corta duración (nanosegundos o femtosegundos), seguido de la observación de las especies transitorias generadas por técnicas de adsorción o fluorescencia. En la Tabla 1.7, se resume el conjunto de procesos primarios y los tiempos característicos

determinados en soluciones coloidales de TiO_2 de diámetro de partícula igual a 6 nm, en condiciones de baja intensidad de irradiación (menos de un par hueco-electrón por partícula). En el cuadro se pueden distinguir los huecos y los electrones (libres o atrapados), ya que poseen distinta reactividad.

	Proceso Primario		Tiempo característico[a]
1	Fotogeneración	$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+_{BV} + e^-_{BC}$	fs
2	Captura de los portadores de carga	$h^+_{BV} + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}^{\bullet+}$ (h^+_{cap}) $e^-_{BC} + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{III}OH\}^- (e^-_{cap})$	25 ns <30 ps
3	Recombinación de los portadores de carga	$e^-_{BC} + h^+_{BV} \rightarrow TiO_2$ $e^-_{BC} + h^+_{cap} \rightarrow TiO_2$ $e^-_{cap} + h^+_{BV} \rightarrow TiO_2$ $e^-_{cap} + h^+_{cap} \rightarrow TiO_2$	100 ns
4	Procesos de transferencia de carga	$h^+_{BV}, h^+_{cap} + D \rightarrow D^{\bullet+}$ $e^-_{BC}, e^-_{cap} + A \rightarrow A^{\bullet-}$ $\{>Ti^{IV}OH\}^{\bullet+} + D \rightarrow >Ti^{IV}OH + D^{\bullet+}$ $\{>Ti^{III}OH\}^- + A \rightarrow >Ti^{IV}OH + A^{\bullet-}$	

[a] *Determinado en soluciones coloidales de TiO_2: diámetro de partícula 6 nm, número de pares h^+/e^- por partícula y por pulso = 0,85, excitación a 335 nm, pH = 2,7*

***Tabla 1.7**: Proceso primario y tiempos característicos.*

Los primeros estudios acerca de la dinámica de las especies fotogeneradas, estuvieron limitados a sistemas ópticamente transparentes, en general, suspensiones de semiconductor obtenidas por la hidrólisis controlada de precursores inorgánicos u orgánicos, ejemplificados en el caso del TiO_2 por el $TiCl_4$ y el isopropóxido de titanio respectivamente. La extensión de las investigaciones a coloides policristalinos, utilizando soles de baja dispersión óptica, o técnicas de reflectancia difusa, ha revelado que la estructura del catalizador es un factor determinante de la dinámica de los procesos de recombinación y captura. En efecto, la morfología del catalizador afecta el número y la profundidad de las trampas superficiales, y por lo tanto, la persistencia de las especies capturadas y su reactividad en los procesos de transferencia de cargas interfaciales.

Debido a la gran diferencia entre las energías de la BV y la BC (band gap, aproximadamente 3 eV), el TiO_2 es activo solo en la región UV. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos, o recubriéndolo con colorantes que adsorben radiación de menor energía. En este último caso, la adsorción

de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado, que es a la vez, mejor donador y mejor aceptor de e^- que el estado fundamental. Generalmente se produce una cesión de e^- desde el estado singlete del colorante a la BC del semiconductor. La eficiencia de este proceso, depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de colorante sobre el semiconductor, ya que la transferencia de carga a la BC debe alcanzarse durante el tiempo de vida del estado excitado. La sensibilización de TiO_2, y otros semiconductores, se desarrolló fundamentalmente con la meta tecnológica de convertir luz solar en energía eléctrica en celdas fotoelectroquímicas, pero su utilización ha trascendido esta área y tiene también relevancia en fotocatálisis. Ambas aplicaciones aprovechan para distintos fines el electrón generado en la BC por fotoexcitación del colorante, para cerrar el circuito de una celda fotoelectroquímica o para ser transferido a un aceptor en disolución (Grela et al., 2001).

1.3.3.- Factores que afectan el proceso de oxidación fotocatalítico

La velocidad de oxidación y la eficiencia de un sistema fotocatalítico, dependen de un número de parámetros operacionales que rigen la cinética de la fotomineralización y la fotodesinfección en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Los parámetros más importantes se discuten a continuación.

1.3.3.1.- Efecto de la carga del fotocatalizador

La concentración de TiO_2 en los sistemas fotocatalíticos heterogéneos de tratamiento de agua, afecta de una forma general la velocidad de reacción de la fotocatálisis. Se ha determinado, que la cantidad de TiO_2 es directamente proporcional a la velocidad de reacción (Gaya y Abdullah, 2008). Esta dependencia lineal permanece hasta cierto punto, luego, la velocidad de reacción comienza a empeorar y se hace independiente de la concentración de TiO_2. Esto es atribuido, a la geometría y las condiciones de trabajo del fotoreactor, donde la reacción superficial se inicia con la absorción de fotones de luz (Bamba et al., 2008). Cuando la cantidad de TiO_2 sobrepasa el nivel de saturación (estado de alta turbidez), el coeficiente de absorción de fotones de luz normalmente disminuye radialmente. Sin embargo, dicha reducción de luz sobre la distancia radial no estaría correlacionada con la ley de Beer-Lamber, debido a la fuerte absorción y dispersión de fotones de luz por parte de las partículas de TiO_2 (Chen et al., 2007). Este exceso de partículas de TiO_2, puede crear un efecto de apantallamiento de

luz que reduce la eficiencia fotocatalítica y el área superficial de TiO_2 que ha sido expuesta a la iluminación de luz. Por lo tanto, cualquier fotoreactor seleccionado debe ser operado por debajo del nivel de saturación del fotocatalizador de TiO_2 usado, para prevenir el exceso de catalizador y asegurar de una manera eficiente la absorción de fotones. En este sentido, tanto la carga del fotocatalizador, como el efecto de apantallamiento, pueden ser considerados como una función de la longitud del paso óptico en el reactor.

1.3.3.2.- Efecto del pH

En los sistemas fotocatalíticos heterogéneos acuosos, el pH es uno de los parámetros operacionales más importante que afecta la carga de la partícula del catalizador, el tamaño de los agregados del catalizador, y las posiciones de la BV y BC. Debido a la naturaleza del catalizador de TiO_2 utilizado, cualquier variación en el pH de trabajo afectará el punto isoeléctrico o la carga superficial del fotocatalizador usado. Muchos trabajos han utilizado el punto de carga cero (PCC) del TiO_2 para estudiar el impacto del pH en el comportamiento de la oxidación fotocatalítica (Chong et al, 2009; Ochuma et al, 2007). El PCC es una condición donde la carga superficial de TiO_2 es cero o neutra, cuando el pH se encuentra en el rango de 4,5-7,0, dependiendo del catalizador utilizado. En el PCC de TiO_2, la interacción entre las partículas del fotocatalizador y el contaminante acuoso es mínima, debido a la ausencia de cualquier fuerza electrostática. Cuando se trabaja a pH < PCC (TiO_2), la superficie del catalizador se carga positivamente y se ejerce gradualmente una fuerza de atracción electrostática hacia los compuestos cargados negativamente. Tales atracciones polares, entre el TiO_2 y los compuestos aniónicos orgánicos cargados, pueden aumentar la adsorción en la superficie activada del TiO_2, para luego reaccionar fotocatalíticamente (Xu y Langford, 2000; Gogniat et al, 2006). Esto es de particular importancia, cuando los compuestos aniónicos orgánicos se encuentran presentes en bajas concentraciones. A pH > PCC (TiO_2), la superficie del catalizador se cargará negativamente, y los compuestos aniónicos acuosos se repelerán debido a las fuerzas de repulsión. Diferentes pH afectarán la densidad de carga superficial del catalizador de TiO_2, (Rincón y Pulgarin, 2004) de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$a\ pH < PCC:\ TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+ \qquad (1.11)$$

$$a\ pH > PCC:\ TiOH + {}^{-}OH \leftrightarrow TiO^{-} + H_2O \qquad (1.12)$$

La distribución de la densidad de carga superficial para catalizadores de tipo TiO_2 es altamente dependiente del pH de trabajo. Algunos investigadores han reportado que la distribución TiOH es > 80% a 3 < pH < 10; $TiO^{-} \geq 20$ % a pH > 10 y $TiOH_2^{+} \geq$ 20 % a pH < 3. Las constantes de equilibrio de estas reacciones a diferentes pH son $pKTiOH_2^{+}$ = 2,4 y pKTiOH = 8,0 (Kormann et al., 1991). Durante la reacción fotocatalítica, el pH inicial de operación generalmente disminuye cuando se forman los diversos intermedios, los cuales pueden contener diferentes grupos funcionales, y afectan el pH del agua (Stylidi et al., 2003).

El tamaño de partícula de un mismo fotocatalizador puede variar de 4 µm a 300 nm dependiendo de lo alejadas que estén las condiciones del PCC de TiO_2 (Malato et al., 2009). A pH = PCC, la carga neutra en la superficie de las partículas del fotocatalizador es incapaz de producir repulsiones interactivas para la separación solido-líquido. De tal forma, se induce a la agregación de las partículas del fotocatalizador, las cuales se hacen cada vez más grades, lo que provoca la sedimentación de las mismas (Blanco y Malato, 2001).

1.3.3.3.- Efecto de la temperatura

Muchos estudios se han realizado sobre la dependencia de las reacciones fotocatalíticas con la temperatura de reacción (Evgenidou et al, 2005). Aunque la energía térmica es inadecuada para activar la superficie de TiO_2, la comprensión respecto a dicha dependencia puede ser extrapolada cuando el proceso se opera bajo iluminación natural con luz solar. La mayoría de las investigaciones anteriores, indicaban que un aumento de la temperatura de la reacción fotocatalítica (>80 ^{o}C) promueve la recombinación de portadores de carga y desfavorece la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie de TiO_2 (Gaya y Abdullah, 2008). A temperaturas de reacción superiores a 80 ^{o}C, la reacción fotocatalítica es interpretada según el modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H), donde el mecanismo de adsorción de los reactantes es desfavorecido resultando un $KC << 1$. Esto reducirá la expresión L-H (ecuación 1.1), en la ecuación de velocidad aparente (ecuación 1.2).

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r\theta_x = \frac{k_r.KC}{1 + KC} \qquad (1.1)$$

$$r = k_{aparente}.C \qquad (1.2)$$

Todo esto reduce drásticamente la actividad fotocatalítica del TiO_2 cuando la temperatura de reacción aumenta. La desorción de los productos degradados en la superficie del TiO_2, es la etapa limitante cuando la temperatura aumenta. Por el contrario, temperaturas menores de 80 ^oC favorecen la adsorción, la cual es un fenómeno exotérmico espontaneo, θ_x se aproxima a la unidad y *KC* se hace >> 1, mejorando la adsorción de los productos de reacción. Una reacción adicional a temperatura cercana a cero, causará un incremento en la energía de activación aparente. Como consecuencia, la temperatura de reacción optima para la fotomineralización se ha reportado en el rango de 20-80 ^oC (Malato et al., 2009).

1.3.3.4.- Efecto de la concentración de oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto (OD) juega un rol importante en las reacciones fotocatalíticas de TiO_2, al asegurar suficientes eliminadores de electrones. Para lograr ese rol, el O_2 atrapa los electrones excitados que se encuentran en la BC y, de esta forma, evita la recombinación del par e^- / h^+ (Chong et al., 2009a). El O_2 no afecta la adsorción en la superficie del catalizador TiO_2, ya que la reacción de reducción se lleva a cabo en un sitio diferente a donde ocurre la de oxidación (Malato et al., 2009). Otros roles para el OD, pueden implicar la formación de especies de oxígeno reactivas (EOR), la estabilización de radicales intermediarios, mineralización y reacciones fotocatalíticas directas. La cantidad de OD total en un reactor, depende de ciertas consideraciones técnicas. Para un fotorreactor, el OD total no solo actúa como un capturador de e^-, sino, que proporciona suficiente fuerza para completar la suspensión de las partículas de TiO_2. Por otro lado, una suspensión de TiO_2 en un fotoreactor burbujeado con oxígeno puro generalmente es poco rentable, ya que la cantidad de OD que es soportado es una función de la geometría del fotoreactor. La diferencia entre los dos medios de burbujeo, aire y oxígeno, normalmente es insignificante, ya que la transferencia de masa de oxígeno cercana a la superficie es una etapa que depende de la velocidad (Habibi et al., 2005). Generalmente, la Ley de Henry puede dar una buena aproximación de la cantidad de OD en condiciones experimentales, siempre que la velocidad de burbujeo y la cantidad de gas retenido sean conocidas (Chong et al., 2009b). En esta ley de equilibrio, es necesario tener en cuenta la disminución de la solubilidad del oxígeno al

incrementar la temperatura de la reacción. Como se ha discutido, es preferible operar el fotoreactor bajo condiciones ambientales para prevenir los elevados costos de burbujeo de aire u oxígeno para incrementar la captura de e^-. La presencia de OD, también puede inducir el mecanismo de ruptura del anillo aromático de contaminantes orgánicos, que se encuentran presentes en la matrices de agua. La presión parcial de oxígeno, aplicada durante la reacción en un sistema de reactor cerrado, también es importante.

1.3.3.5.- Efecto de la concentración de los contaminantes y su carga

Algunos investigadores han reportado la dependencia de la velocidad de reacción fotocatalítica del TiO_2 con la concentración de contaminantes en el agua (Ochuma et al, 2007; Toor et al, 2006). Bajo condiciones de operación similares, una variación en la concentración inicial de los contaminantes del agua, se traducirá en diferente tiempo de irradiación, necesarios para alcanzar la mineralización o desinfección total. Debido a la naturaleza fotónica de la reacción fotocatalítica, una concentración excesivamente alta de sustratos orgánicos causa simultáneamente la saturación de la superficie de TiO_2 y la reducción de la eficiencia fotónica, conduciendo a la desactivación del fotocatalizador (Saquib y Muneer, 2003). Sin embargo, se sabe que no todos los sustratos orgánicos tendrán tal efecto en el tiempo de irradiación, ya que eso también depende de la naturaleza química de los compuestos para la reacción fotocatalítica del TiO_2.

Algunos sustratos orgánicos con capacidad de atraer electrones tales como, ácido benzoico y nitrobenceno han mostrado una fuerte adherencia, y son más susceptibles a la oxidación directa que aquellos con grupos donadores de electrones (Bhatkhnade et al., 2004). En la mayoría de los estudios realizados con TiO_2, se han utilizado como modelos una variedad de sustratos orgánicos con grupos sustituyentes diferentes, pero raramente han proporcionan información útil, y solo se limitan a probar la fotoeficiencia de un nuevo fotocatalizador. Este tipo de estudios, también se han llevado a cabo con aguas residuales reales (Marugán et al, 2007; Radjenovíc et al, 2009; Vilar et al, 2009).

Se ha observado que, debido a la persistencia de orgánicos disueltos en las aguas residuales reales, la cinética de fotomineralización ha sido lenta, y se han requerido tiempos de irradiación elevados para poder alcanzar una fotomineralización total. Una cinética lenta del tratamiento fotocatalítico de agua, como proceso independiente, significa un alto costo inicial en el volumen del reactor y es necesario disponer de un

espacio. Recientemente, esta tecnología fotocatalítica heterogénea ha sido acoplada con tratamientos biológicos para incrementar su viabilidad industrial (Parra et al., 2002). Tal acoplamiento, permite un tiempo de retención en las etapas del tratamiento biológico a ser reducido, donde los compuestos no biodegradables del agua residual se pueden convertir en compuestos biodegradables con la ayuda de un tratamiento fotocatalítico (Maness et al., 1999).

1.3.3.6.- Efecto de la longitud de onda de la luz

Los efectos fotoquímicos de las fuentes de luz con diferentes rangos de longitud de onda de emisión, tendrán una profunda consecuencia en la velocidad de reacción fotocatalítica, dependiendo del tipo de fotocatalizador utilizado (fase cristalina, proporción anatasa a rutilo, o cualquier estado de modificación del fotocatalizador). En tal sentido, usando el catalizador comercial Degusa P25, el cual tiene una relación cristalina de anatasa 70-80:20-30, solo sería suficiente una longitud de onda de $\lambda < 380$ nm para la activación fotónica (Herrmann, 1999; Bahnemann, 2004). Además, se ha determinado que el TiO_2 en la fase cristalina de rutilo, posee una energía bandgap de $E_B \sim 3{,}02$ eV, mientras que el TiO_2 en fase cristalina anatasa presenta un valor de 3,2 eV (Gaya y Abdullah, 2008). Esto significa que el TiO_2 en fase rutilo, puede ser activado con una longitud de onda de luz de hasta 400 nm.

Para la irradiación UV, su espectro electromagnético puede ser clasificado como UV-A, UV-B y UV-C, de acuerdo a su longitud de onda de emisión. El UV-A tiene un rango de longitud de onda de luz entre 315 y 400 nm (3,10-3,94 eV), mientras que el UV-B posee un rango comprendido entre 280-315 nm (3,94-4,43 eV), y el de germicidas UV-C que está comprendido entre 100 a 280 nm (4,43-12,4 eV) (Rincón y Pulgarin, 2005). En muchos estudios realizados, el UV-A proporciona fotones de luz suficientes para la activación fotónica del catalizador (Chin et al, 2006; Ochuma et al, 2007).

1.3.3.7.- Efecto de intensidad de la luz

La naturaleza fotónica de la reacción de fotocatálisis, muestra la dependencia de la velocidad fotocatalítica con la fuente de luz utilizada. Sin embargo, la intensidad de la luz es uno de los pocos parámetros que afectan al grado de reacción fotocatalítica sobre los sustratos orgánicos. Fujishima et al., (2000); determinaron que el inicio de la

reacción de fotocatálisis del TiO_2 no es un factor que dependa mayoritariamente de la intensidad de la luz, donde la energía de unos pocos fotones ($1\mu W.cm^{-1}$) pueda inducir suficientemente la reacción en la superficie. Para conseguir una velocidad de reacción fotocatalítica relativamente alta, particularmente en tratamientos de agua, se debe disponer de una intensidad de luz relativamente elevada para proporcionar adecuadamente suficientes fotones de energía a cada sitio activo del TiO_2. Sin embargo, cuando se usan las partículas de TiO_2 sin modificación, la reacción en la superficie es restringida a fotones con longitudes de onda más cortas que el borde de adsorción de aproximadamente 400 nm. Además, en muchos estudios han encontrado que la conversión orgánica en presencia de longitudes de onda UV ($\lambda < 400$ nm), correlaciona linealmente con la incidencia del flujo radiante. Esto fue evidenciado por Glatzmaier et al. (1990) y Glatzmaier (1991); los cuales observaron que la eliminación de dioxinas y bifenilos policlorados fue significativamente mayor en presencia de una elevada intensidad de fotones. Más tarde, descubrieron que la dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de radiación se comporta indiferentemente bajo diferentes condiciones de iluminación (Curcó et al, 2002; Qamar et al, 2006). La dependencia lineal de la velocidad de reacción fotocatalítica con el flujo de radiación (Φ) cambió a una dependencia de raíz cuadrada $(\Phi^{0,5})$ por encima de cierto valor umbral. Este cambio en la forma de dependencia fue postulado, debido a la cantidad disponible de h^+ fotogenerados durante la formación del par e^-/h^+. En los catalizadores de TiO_2 utilizados, la generación fotoinducida de h^+ en la BV es mucho menor que los e^- disponibles en la BC, en este caso, los h^+ fotogenerados son la etapa limitante de la velocidad (Malato et al, 2009). A altas intensidades, la dependencia de la velocidad de reacción fotocatalítica con el flujo de radiación se reduce a cero (Φ^0). Esto fue explicado, por el alcance de la superficie saturada del catalizador, limitando la transferencia de masa en la adsorción y desorción y, por lo tanto, previniendo el efecto de la intensidad de la luz.

1.3.3.8.- Adsorción

La adsorción de los sustratos en la superficie del fotocatalizador, es otro de los parámetros importantes. Debido a que se requiere adsorción en la superficie del fotocatalizador, para la interacción con los electrones excitados o los huecos fotogenerados, las diferencias en afinidad para la adsorción de diferentes compuestos

químicos, deberían dar lugar a una gran variedad de velocidades de reacción (Chun et al., 2001). Es por esto, que las isotermas de adsorción juegan un papel importante en los estudios de adsorción, ya que proporcionan una relación entre la concentración del sustrato en disolución, y la cantidad de sustrato adsorbido por el adsorbente cuando las dos fases se encuentran en equilibrio. El comportamiento que sigue la adsorción de un sustrato sobre la superficie de un fotocatalizador, puede ser estudiado mediante el uso de los modelos de adsorción. Los modelos de Langmuir y Freundlich, por ejemplo, son usados a nivel mundial debido a su simplicidad.

1.3.3.8.1- Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir, es usada a menudo para describir la máxima capacidad de adsorción de adsorbente. Este modelo se basa en que el adsorbato interactúa con la superficie del adsorbente, de tal manera que forma una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La isoterma de Langmuir se representa como:

$$qe = \frac{qm \times KL \times Ce}{1 + KL \times Ce} \qquad (1.3)$$

Donde:

- Ce = concentración del sustrato en el equilibrio ($mg.L^{-1}$)
- q_e = cantidad de sustrato adsorbida por el adsorbente en el equilibrio ($mg.g^{-1}$)
- KL = constante de adsorción en el equilibrio, la cual está relacionada con la afinidad de los sitios de enlace ($L.mg^{-1}$)
- q_m = cantidad máxima de adsorción de sustrato ($mg.g^{-1}$)

Estos parámetros se pueden determinar a partir de la forma lineal de la ecuación *1.3*, representando Ce/qe versus Ce (ecuación *1.4*).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{KL \times qm} + \frac{Ce}{qm} \qquad (1.4)$$

El tipo de isoterma de Langmuir se puede predecir si la adsorción es favorable o desfavorable en términos de parámetros de equilibrio o por medio de una constante adimensional llamada factor de separación RL (ecuación *1.5*).

$$RL = \frac{1}{1 + KL \times Co} \qquad (1.5)$$

Donde:

- RL = factor de separación según los criterios (Tabla 1.8)
- KL = constante de adsorción en el equilibrio, la cual está relacionada con la afinidad de los sitios de enlace ($L.mg^{-1}$)
- Co = es la concentración inicial

Valores de RL	Tipo de isoterma
$RL > 1$	No favorable
$RL = 1$	Lineal
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL = 0$	Irreversible

***Tabla 1.8**: Criterios para los valores de RL.*

1.3.3.8.2- Modelo de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich, se basa en la suposición que la adsorción se produce sobre una superficie heterogénea con una distribución exponencial de sitios y sus energías, los cuales pueden ser expresados en la siguiente ecuación:

$$qe = KF \times Ce^{1/n} \qquad (1.6)$$

Donde:

- Ce = concentración del sustrato en el equilibrio ($mg.L^{-1}$)
- q_e = cantidad de sustrato adsorbida por el adsorbente en el equilibrio ($mg.g^{-1}$)
- KF = constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente ($mg.g^{-1}$)
- n = energía de adsorción

Estos parámetros se pueden determinar a partir de la forma lineal de la ecuación *1.5*, representando gráficamente log qe versus log Ce (ecuación *1.6*) (Jiang et al., 2009).

$$\log qe = logKF + \frac{1}{n} Ce \qquad (1.7)$$

Por otro lado, Chen et al. (1999) y Coles (2008); introducen el concepto de constante unificada de Freundlich, K_u, donde se incorporan ambos parámetros empíricos

de la isoterma de Freundlich. Coles introduce la constante unificada de Freundlich para mejorar los resultados en la estimación del transporte de contaminantes en medios naturales cuando se usan adsorbentes como el PAC (Powder Activated Carbon). De acuerdo con estos autores la constante unificada de Freundlich puede ser estimada mediante:

$$K_u = \frac{K_F}{C_e^{\left(\frac{n-1}{n}\right)}} \qquad (1.8)$$

A partir de la concentración de equilibrio en la disolución del sustrato en estudio.
O bien, mediante:

$$K_u = \frac{K_F^n}{q_e^{n-1}} \qquad (1.9)$$

A partir de la cantidad adsorbida por unidad de masa de fotocatalizador.

En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha utilizado la ecuación (*1.8*).

1.4.- Bibliografía

Abdel N., Al-Homaidan A.A., Ibraheem I.B.M., 2012, "Microalgae and wastewater treatment", Saudi J. Biol. Sci., 19, 257–275.

Ahmadun F., Pendashteh A., Abdullah L., Biak D., Madaeni S., Abidin Z., 2009, "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", Journal of Hazardous Materials, J. Hazard. Mat., 170, 530–551.

Bahnemann D., 2004, Photocatalytic water treatment: solar energy applications", Sol. Energy, 77, 445-459.

Bamba D., Atheba P., Robert D., Trokourey A., Dongui B., 2008, "Photocatalytic degradation of the diuron pesticide", Environ. Chem. Lett., 6, 163-167.

Bhatkhnade D. S., Kamble S. P., Sawant S. B., Pangarkar V. G., 2004, "Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light", Chem. Eng. J., 102, 283-290.

Blanco J., Malato S., de las Nieves J., Fernández, P., 2001, "Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles", European patent application EP-1-101-737-A1, European Patent Office Bulletin 21.

Chan Y. J., Chong M. F., Law C. L., Hassell D.G., 2009, "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater", Chem. Eng. J., 155, 1-18.

Chen Z., Xing B., McGill W. B., 1999, A Unified Sorption Variable for Environmental Applications of the Freundlich Equation, J. Environ. Qual., 28, 1422-1428.

Chin S. S., Chiang K., Fane A. G., 2006, "The stability of polymeric membranes in TiO_2 photocatalysis process", J. Memb. Sci., 275, 202-211.

Chong M. N., Lei S., Jin B., Saint C., Chow C. W. K., 2009a, "Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst", Sep. Purif. Technol., 67, 355-363.

Chong M. N., Jin B., Zhu H. Y., Chow C. W. K., Saint C., 2009b, "Application of H titanate nanofibers for degradation of Congo red in an annular slurry photoreactor", Chem. Eng. J., 150, 49-54.

Chun Hu, Yizhong W., Hongxiao T., 2001, "Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO_2/SiO_2 photocatalyst", Appl. Catal. B-Environ., 35, 95-105.

Coles, C.A., May 2008, Estimating Retardation from the Freundlich Isotherm for Modeling Contamiant Transport, Proc. International Conference on Waste Engineering and Management, Hong Kong SAR, 28-30,

Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poulios I., Mantzavinos D., 2008, "Advanced Oxidation Processes for water treatment: advances and trends for R&D", J. Chem. Technol. Biotechnol, 83, 769-76.

Curcó D., Giménez J., Addarak A., Cervera-March S., Esplugas S., 2002, "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants", Catal. Today, 76, 177-188.

Doménech Xavier, Jardim Wilson F., Litter Marta I., 2001, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED, Capitulo 1, Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes, Buenos Aires, Argentina, 3-26.

Egerton T. A., Christensen P. A., Kosa S. A. M., Onoka B., Harper J.C., Tinlin J.R., 2006, "Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment", Int. J. Env. Pollution., 27 (1-3), 2-19.

El-Ghonemy A.M.K., 2012, "Water desalination systems powered by renawable energy sources: Review", Renew. Sust. Energ. Rev., 16, 1537-1556.

Evgenidou E., Fytianos K., Poulios I., 2005, "Semiconductorsensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO_2 and ZnO as catalysts", Appl. Catal. B: Environ., 59, 81-89.

Garcia A., Arques A., Vicente R., Domenech A., Amat A. M., 2008, "Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of TiO_2 solar photocatalysis", J. Sol. Energy Eng., 130, 041011-041015.

García-Montaño J., Ruiz N., Muñoz I., Doménech X., García-Hortal J. A., Torrades F., 2006, "Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal", J. Hazard. Mater., A138, 218-225.

Gaya U. I., Abdullah A. H., 2008. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems", J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 9, 1-12.

Glatzmaier G. C., Nix R. G., Mehos M. S., 1990, "Solar destruction of hazardous chemicals", J. Environ. Sci. Health A, 25, 571-581.

Glatzmaier G. C., 1991, "Innovative solar technologies for treatment of concentrated organic wastes", Sol. Energy Mater., 24, 672.

Gogniat G., Thyssen M., Denis M., Pulgarin C., Dukan S., 2006, "The bactericidal effect of TiO_2 photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity", FEMS Microbiol. Lett., 258, 18-24.

Gonze E, Commenges N, Gonthier Y, Bernis A., 2003, "High frequency ultrasound as a pre-or post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment", J Chem. Eng., 92, 215-225.

Goslich R., Dillert R., Bahnemann D., 1997, “Solar water treatment principles and reactors”, Water Sci. Technol., 35 (4), 137-148.

Grela M., Loeb B., Restrepo G., Lagorio M., Román E., 2001, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED, Capitulo 5, Los Mecanismos de destrucción de Contaminantes Orgánicos, Buenos Aires, Argentina, 103-105.

Habibi M. H., Hassanzadeh A., Mahdavi S., 2005, “The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions”, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 172, 89-96.

Herrmann J.M., 1999, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, Catal. Today, 53, 115-129.

Ho G., 1996, “Localized treatment and reuse of wastewater: science, technology and management”, Desalination, 106, 291-294.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., 1995, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, Chem. Rev., 95, 69-96.

Huertas E., Salgot M., Hollender J., Weber S., Dott W., Khan S., Schäfer A., Messalem R., Bis B., Aharoni A., Chikurel H., 2008, “Key Objectives for water reuse concepts”, Desalination, 218, 120-131.

Jiang Y., Pang H., Liao B., 2009, “Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse”, J. Hazard. Mater., 164, 1-9.

Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffman M. R., 1991, “Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions”, Environ. Sci. Technol., 25, 494-500.
Krautler B., Bard A. J., 1978, “Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - new Kolbe reaction pathway”, J. Am. Chem. Soc., 100, 2239.

Madaeni S. S., 1999, “The application of membrane technology for water disinfection”, Wat. Res., 33, 2, 301-308.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W., 2009, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends”, Catal. Today, 147, 1-59.

Maness P. C., Smolinski S., Blake D. M., Huang Z., Wolfrum E. J., Jacoby W. A., 1999, “Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism”, Appl. Environ. Microbiol., 65, 4094-4098.

Marugán J., Aguado J., Gernjak W., Malato S., 2007, “Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silicasupported titania at pilot-plant scale”, Catal. Today, 129, 59-68.

Mohamed A. Eltawil, Zhao Z., Liqiang Y., 2009, "A review of renewable energy technologies integrated with desalination systems", Renew. Sust. Energ. Rev., 13, 2245-2262.

Neyens E, Baeyens J., 2003, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", J Hazard Mater., 98, 33-50.

Ochuma I. J., Fishwick R. P., Wood J., Winterbottom J. M., 2007, "Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor", Appl. Catal. B: Environ., 73, 259-268.

Oller I., Malato S., Sánchez J.A., 2011, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review", Sci. Total Environ., 409, 4141–4166.

Orozco Carmen; Pérez Antonio; González M[a] Nieves; Rodríguez Francisco; Alfayate José, 2003, Contaminación Ambiental-Una Visión desde la Química, Madrid, España, Thomson, 246-260.

Parra S., Malato S., Pulgarin C., 2002, "New integrated photocatalyticebiological flow system using supported TiO_2 and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon", Appl. Catal. B: Environ., 36, 131-144.

Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., 2006, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 36, 1-84.

Qamar M., Muneer M., Bahnemann D., 2006, "Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide", J. Environ. Manage., 80, 99-106.

Radjenovíc J., Sirtori C., Petrovíc M., Barceló D., Malato S., 2009, "Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products", Appl. Catal. B: Environ., 89, 255-264.

Rincón A. G., Pulgarin C., 2004, "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H_2O_2 on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO_2-implications in solar water disinfection", Appl. Catal. B: Environ., 51, 283-302.

Rincón A. G., Pulgarin C., 2005, "Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO_2 photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater", Catal. Today, 101, 331-344.

Rosenfeldt E. J., Linden K. G., 2004, "Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes", Env. Scien. & Technology, 38 (20), 5476-5483.

Saquib M., Muneer M., 2003, "TiO_2-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions", Dyes Pigm., 56, 37-49.

Sarria V, Péringer P, Cáceres J, Blanco J, Malato S, Pulgarín C., 2004, "Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO_2 and iron (III) catalyst with H_2O_2 and O_2 as electron acceptors", Sol Energy, 29, 853-60.

Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J., Mayes A.M., 2008, "Science and technology for water purification in the coming decades", Nature, 452, 301-310.

Soteris A. Kalogirou, 2005, "Seawater desalination using renewable energy sources", Prog. Energ. Combust., 31, 242-281.

Stylidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E., 2003, "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions", Appl. Catal. B: Environ., 40, 271-286.

Toor A. P., Verma A., Jotshi C. K., Bajpai P. K., Singh V., 2006, "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO_2 in a shallow pond slurry reactor", Dyes Pigm., 68, 53-60.

Vilar V. J. P., Maldonado M. I., Oller I., Malato S., Boaventura R. A. R., 2009, "Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant", Water Res., 43 (16), 4050-4062.

Vora J. J., Chauhan S. K., Parmar K. C., Vasava S. B., Sharma S., Bhutadiya L. S., 2009, "Kinetic study of application of ZnO as a photocatalyst in heterogeneous medium", E-J. Chem., 6 (2), 531-536.

Yongbing Wang., Chia Swee Hong, 1999, "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO_2 suspensions", wat. res., 33, 9, 2031-2036.

Xu Y., Langford C. H., 2000, "Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO_2-photocatalyzed degradation if acetophenone under different light intensity. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 133, 67-71.

Capítulo 2

Materiales, Técnicas Analíticas y Metodología

2.- MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA

2.1.- Materiales

2.1.1.- Reactivos de síntesis por el método de sol-gel

En la Tabla 2.1, se muestran los reactivos utilizados para la síntesis del fotocatalizador de TiO_2 por el método de sol-gel.

Compuesto	% de pureza	Marca
Tetrabutóxido de titanio (TBT)	97,0 %	Aldrich
Etanol absoluto	99,9 %	Scharlau
Ácido cítrico anhidro	99,5 %	Panreac

***Tabla 2.1**: Reactivos utilizados en la síntesis del catalizador por el método de sol-gel.*

2.1.2.- Contaminantes: Fenol, hidroxifenoles, cresoles y aminofenoles

Para llevar a cabo todos los experimentos de esta investigación y conducir satisfactoriamente a la culminación de esta Tesis Doctoral, se utilizaron como contaminantes el fenol y algunos de sus derivados, los cuales se encuentran presentes en aguas residuales de la industria de la refinería (6-500 $mg.L^{-1}$), del coque (28-3900 $mg.L^{-1}$), del carbón (9-6800 $mg.L^{-1}$), y de la petroquímica (2,8-1220 $mg.L^{-1}$) entre otras (Busca et al., 2008). En la Tabla 2.2, se presentan los nombres de los contaminantes utilizados, el porcentaje de pureza, y la marca del reactivo.

Contaminantes	% de pureza	Marca
Fenol	≥ 99,0 %	Sigma P-3653
2-hidroxifenol	≥ 98,0 %	Panreac
3-hidroxifenol	≥ 99,0 %	Aldrich
4-hidroxifenol	≥ 99,0 %	Aldrich
o-cresol	≥ 99,5 %	Fluka 60990
m-cresol	≥ 99,0 %	Fluka 00656
p-cresol	≥ 99,0 %	Fluka 61030
2-aminofnol	≥ 99,0 %	Merck
3-aminofenol	≥ 99,0 %	Merck
4-aminofenol	≥ 99,0 %	Aldrich

***Tabla 2.2**: Reactivos utilizados como contaminantes en los experimentos.*

El fenol fue utilizado como sustrato de prueba para caracterizar la fotoeficiencia de los diferentes catalizadores sintetizados. Una vez determinado experimentalmente el fotocatalizador más eficiente de las síntesis realizadas, se sometió a pruebas adicionales

de fotoeficiencia utilizando los siguientes derivados del fenol: 2-, 3- y 4-dihidroxifenol; o-, m- y *p-cresol*; y 2-, 3-, y 4-aminofenol.

2.1.3.- Co-oxidante o coadyuvante en el proceso de oxidación, ácido y base

El reactivo utilizado como co-oxidante o coadyuvante para el proceso de oxidación fue el peróxido de hidrógeno. Para el ajuste del pH de todos los experimentos se utilizó ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. En la Tabla 2.3, se muestra los porcentajes de pureza y marca.

Reactivo	% de pureza	Marca
Peróxido de hidrógeno	30,0 %	Scharlau
Ácido sulfúrico	98,0 %	Panreac
Hidróxido de sodio	96,0 %	Panreac

***Tabla 2.3**: Co-oxidante y ajustadores de pH en los experimentos.*

2.1.4.- Fotocatalizadores comerciales

Para comparar la fotoactividad de todos los catalizadores sintetizados, en especial la de TiO_2-750 (Araña et al., 2010), se utilizaron dos catalizadores comerciales. En la Tabla 2.4, se muestran los catalizadores comerciales utilizados, porcentaje de pureza y marca.

Fotocatalizador	% de pureza	Marca
TiO_2 P25-Evonik (P25)	≥ 99,5 %	P25-Huls AG, D-60287 Frankfurt/M
Hombikat - UV 100	≥ 99,0 %	Sacheleben Chemie

***Tabla 2.4**: Catalizadores comerciales utilizados en los experimentos.*

2.1.5.- Reactivos utilizados en la preparación de la fase móvil para HPLC

Las concentraciones de los diferentes contaminantes utilizados en esta investigación, fueron determinadas mediante la técnica de HPLC. En la Tabla 2.5, se muestran los diferentes reactivos, pureza y marca, utilizados en la preparación de las fases móviles utilizadas en HPLC.

Reactivo	% de pureza	Marca
Acetonitrilo	≥ 99,9 %	Scharlau
Ácido o-fosfórico	≥ 85,0 %	Panreac
Fosfato diácido de potasio	≥ 99,0 %	Panreac

***Tabla 2.5**: Reactivos utilizados en la preparación de las diferentes fases móviles.*

2.1.6.- Bacterias Luminiscentes

El método de inhibición de la luminiscencia, mediante el uso de fotobacterias *Vibrio fischeri*, es muy útil para estimar la toxicidad de diferentes efluentes y compuestos químicos, mediante la medición de la inhibición de la bioluminiscencia de acuerdo a la toxicidad del contaminante al que son expuestas. (Dutka et al., 1991).

En esta tesis Doctoral, se utilizaron bacterias pertenecientes a la especia marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Los "kits" suministrados, se conocen comercialmente como BioTiox^{TM}Kit, y son suministradas por la casa ABOATOX (referencia: BO1243-500), e incluyen las soluciones reconstituyentes de NaCl al 2% y 20%. Estos bacterias se encuentran en forma liofilizadas, y son preservadas a una temperatura de -18 ºC. De acuerdo a la hoja informativa B006 1/92 ZH 1/346 de la Asociación Profesional de la Industria Química, las bacterias de *Vibrio fischeri* son consideradas inocuas para los animales y los seres humanos.

2.1.7.- Agua MilliQ

El agua utilizada a escala de laboratorio y planta piloto solar, para preparar todas las soluciones utilizadas en los experimentos, fue agua MilliQ, con una resistividad de 18,2 MΩ.cm^{-1} a 25 ºC. Esta agua es proporcionada por un equipo de destilación Integral Milli-Q 3/5/10/15 System Millipore de osmosis inversa, con un tanque de 60L (TANKPE060), y está provisto de una unidad absorbente de materia orgánica que opera con un filtro de carbón activado en una columna de relleno, y de eliminación de microorganismos mediante la aplicación de radiación ultravioleta de 254 nm. El agua producida, se hace pasar finalmente por un filtro de 0,22 µm en la línea de dispensación.

2.2.- Técnicas analíticas empleadas y metodología

En esta sección se describirán las diferentes técnicas analíticas que condujeron a la realización de este trabajo de investigación, así como los procedimientos experimentales realizados.

2.2.1.- Caracterización de los fotocatalizadores

2.2.1.1.- Medidas de superficie específica de los fotocatalizadores por el método BET

El método BET (Brunauer-Emmett-Teller), sirve para determinar la superficie específica de óxidos y minerales. Se realiza generalmente mediante la adsorción de N_2, y se basa en la medición tanto volumétrica como gravimétricamente de la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por sólido a analizar (Brunauer et al., 1938). Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica y la molécula sonda utilizada para medirla, el método BET es reconocido mundialmente como estándar.

En este trabajo de investigación, se ha utilizado el método BET para medir el área específica de las muestras de fotocatalizador. Para tal fin, se utilizó un analizador Micromeritics modelo Gemini III 2375 (Figura 2.1) (Lowell y Shields, 1984).

Primeramente, las muestras son pesadas con exactitud, y luego desgasificadas a 150 ºC durante dos horas bajo vacío y en corriente de N_2 seco. Finalmente, los valores son obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del N_2 líquido (-196 ^{o}C).

Figura 2.1*: Analizador Micromeritics Gemini III 2375.*

2.2.1.2.- Difracción de rayos X (DRX) de los fotocatalizadores

Prácticamente todo lo que se conoce sobre estructura cristalina se ha obtenido de los estudios de DRX. Esta técnica es la más exacta para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Debido a que los rayos X son dispersados por los electrones, es posible construir un mapa de contorno de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción, utilizando un procedimiento matemático complejo. Dichas densidades electrónicas son máximas cerca del centro del átomo, de esta forma, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por consiguiente, los parámetros geométricos de la molécula (Chang, 2007).

En este trabajo de investigación, se utilizó la técnica de DRX para caracterizar la estructura de los diferentes catalizadores sintetizados (Cheetham y Day, 1987; Imelik y Vedrine, 1994). Los difractogramas fueron obtenidos de un difractómetro Siemens modelo D-501, empleando la radiación Kα del Cu (λ=1,5418 Å) con filtro de Ni y monocromador de grafito. Para la obtención de los difractogramas, se realizó un barrido de forma continua entre los ángulos 2θ, 10º y 80º, tomando datos a intervalos de 0,05º con una permanencia de un segundo por cada ángulo. Por otro lado, los DRX con temperatura programada se llevaron a cabo en un difractómetro Philips modelo X´Pert Pro, equipado con una cámara de calentamiento Anton Parr HTK 1200. El programa utilizado fue de 10 ºC.min^{-1} hasta 800 ºC, registrando los difractogramas cada 50 ºC con un intervalo angular que iba de 20º a 40º, con 0,05º de paso por segundo. La identificación de las distintas fases cristalinas de cada muestra se llevó a cabo mediante las fichas JCPDS (*Joint Comitee for Powder Diffraction Standard Data Cards*). El tamaño de los cristales de las muestras, se puede determinar mediante la anchura del pico tomada a la mitad de la altura del mismo, la cual disminuye al aumentar el tamaño del cristal. Los picos fueron ajustados a la función de Voigt (Sánchez et al., 2006), y luego se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \cos\theta \cdot L} \qquad (2.1)$$

donde L es el ancho de pico a la mitad de la altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X, 0,15406 nm, y θ el ángulo de difracción.

2.2.1.3.- Espectrofotometría UV/Vis: determinación del band-gap

Para la obtención de los espectros de reflectancia difusa se utilizó un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 5, equipado con una esfera integradora la cual usa como material de referencia el Teflón o Politetrafluoroetileno (PTFE). El PTFE se considera que es una sustancia de referencia muy importante, debido a su alta reflectancia para cualquier ángulo de incidencia de la radiación que le impacta. Mediante el modelo de Kubelka-Munk [$F(R_\infty)$] (Kubelka y Munk, 1931; Mark, 1967; Weckhuysen y Schoonheydt, 1999), se pueden determinar las medidas de reflectancia difusa, que relaciona el porcentaje de reflectancia del material (R), con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \qquad (2.2)$$

Partiendo de los espectros de reflectancia difusa, expresados por la función de Kubelka-Munk (Wendlandt y Hecht, 1966; Kottim, 1969), se determinó el ancho de la banda de energías prohibidas (*band gap*) de todas las muestras, mediante el uso del método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas (Tandon y Gupta, 1970), para lo cual, se representó la función $(F(R).E)^{1/2}$ *vs E (h.v)*, energía de la radiación). Finalmente, por medio de la extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada nula, se obtuvo una estimación del valor del band gap.

2.2.1.4.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En este trabajo de investigación, se utilizo la técnica de TEM para realizar el estudio de los fotocatalizadores. Para ello, se utilizó un microscopio marca Philips modelo CM200. Este microscopio de encuentra equipado con un cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan la muestra, el cual trabaja con un voltaje de aceleración de 200 kV y tiene una resolución estructural nominal de 0,21 nm. Luego, estos electrones se dispersan y se enfocan con un lente de objetivo, se amplifican mediante un lente amplificador (proyector) y finalmente producen la imagen deseada (Poole y Owens, 2007). Para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas del aire, el equipo dispone de un sistema de vació que representa una de las partes fundamentales del sistema.

Para preparar las muestras de fotocatalizadores, se suspendieron pequeñas porciones de las muestras en etanol agitando vigorosamente. Seguidamente, pequeñas gotas fueron depositadas en rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito, las cuales se dejaban secar a unos 50 ^{o}C durante 5 minutos. Posteriormente, las microestructuras de las muestras fueron analizadas a escala de algunas decenas de nanómetros (Buseck et al., 1988; Edington, 1974; Hirsch et al., 1977).

2.2.1.5.- Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica, es especialmente útil para determinar los tipos de enlaces presentes en una molécula, al utilizar la región de los grupos funcionales, y para saber si dos sustancias son idénticas o diferentes, al utilizar la región de la huella dactilar. Normalmente se pueden recorrer intervalos de frecuencia entre 700 a 5000 cm^{-1}, que corresponden a energías de 2 a 12 $kcal.mol^{-1}$ aproximadamente. Esta cantidad de energía es suficiente para afectar las vibraciones de los enlaces (movimientos como alargamiento o flexión de los enlaces), pero es mucho menor que la energía necesaria para romperlos (Hart et al., 2007).

En este trabajo de investigación, las interacciones de las moléculas de fenol, dihidroxibencenos, cresoles y aminofenoles, con la superficie de todos los fotocatalizadores estudiados, fueron determinadas con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca UNICAM, modelo RS/1 en la región comprendida entre 1000 y 4000 cm^{-1} fundamentalmente. Para tal fin, se utilizó una resolución de 2 cm^{-1} y una velocidad de movimiento de espejos de 10 y 6,2 kHz.

Para el estudio de las interacciones de las moléculas de fenol, cresoles, hidroxifenoles y aminofenoles, con la superficie de todos los fotocatalizadores estudiados, se utilizó un espectrofotómetro FT-IR marca Thermo modelo Nicolet iS10, en la región de frecuencias comprendidas entre 1000 y 4000 cm^{-1}.

Las disoluciones de fotocatalizadores, se mantuvieron en oscuridad y agitación a pH = 5 durante 24 horas, para asegurar la adsorción en el equilibrio de todos los contaminantes en estudio. Después de esta etapa, las soluciones de fotocatalizador más contaminantes fueron filtradas por gravedad y secadas a temperatura ambiente. Posteriormente, cada muestra fue colocada entre dos ventanas de CaF_2 para la obtención de los espectros de transmisión en el infrarrojo. Para evitar errores, el espectro del agua

se sustrajo de todos los espectros tomados. Finalmente, para tener una referencia, se tomó un espectro de transmisión del contaminante puro y del catalizador a las mismas condiciones experimentales.

2.2.1.6.- Determinación del punto de carga cero (punto isoeléctrico)

Para la determinación del potencial zeta se utilizó un ZETAPHOREMETER IV, este equipo calcula el potencial zeta de las partículas coloidales, determinando la velocidad en la cual las partículas se mueven en un campo eléctrico conocido.

Cuando las partículas están en fase líquida o gaseosa, y se aplica un voltaje entre los electrodos, un campo eléctrico uniforme aparece y dependiendo de sus respectivas cargas, las partículas se mueven hacia el cátodo o ánodo. La velocidad de estas partículas es directamente proporcional al potencial zeta. Esta relación se puede observar en la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon_r \xi f(ka)}{3\eta} \qquad (2.3)$$

donde f (ka) es la función de Henry y puede tomar dos valores:

- 1 cuando la constante dieléctrica de la fase no acuosa es baja (aproximación de Huckel)
- 1,5 para fase acuosa con baja concentración de electrolitos (aproximación de Smoluchowski)

U_E es la velocidad de partícula coloidal, ε_r es la constante dieléctrica en la disolución, η es la viscosidad de la disolución, y ξ es el potencial zeta.

Dependiendo de la fuerza iónica y la adsorción del ion en el fotocatalizador, el punto isoeléctrico (ICP) puede cambiar a valores altos o bajos (Kosmulski, 2003). A concentraciones de electrolitos < 0,1 mol.dm^{-3}, el IEP es insensible a la fuerza iónica. Para los experimentos se eligieron dos solventes, agua pura y disolución de $NaNO_3$ 0,001 M. Cuando el solvente es agua, el pH es ajustado con NaOH y HCl, y cuando el disolvente es la disolución de $NaNO_3$ el pH se debe ajustar con NaOH o HNO_3.

2.2.1.7.- Estudios de sedimentación de los catalizadores mediante Turbidimetría

La turbidimetría se puede utilizar para determinar la velocidad de sedimentación de partículas de distintos tamaños (Hochgesang, 1964).

En este trabajo de investigación, la sedimentación de los catalizadores P25 y TiO_2-750_t fue determinada con un turbidimetro modelo TB1 VELP Scientifica, mostrado en la figura 2.2. Para ello, se utilizó una probeta graduada cuyas dimensiones eran 18 cm de altura y 3,5 cm de diámetro, con capacidad de 100 mL. El procedimiento fue realizado, preparando tres tipos de suspensiones para cada fotocatalizador (P25 y TiO_2-750_t). La primera suspensión fue realizada con agua Milli-Q a pH natural, la segunda suspensión fue preparada con 50 ppm de una disolución de fenol llevada previamente a mineralización total, y la tercera a pH en el punto isoeléctrico [(6,5 para P25 y 7,0 para TiO_2-750t)]. Todas las suspensiones fueron preparadas agregando 1 $g.L^{-1}$ de fotocatalizador. Luego, se agregó la suspensión a la probeta y, seguidamente, se inició el proceso de extracción de 10 mL de muestra, tomada a la mitad de la altura de la superficie libre de la suspensión y a intervalos de 60 min. Finalmente, las muestras fueron analizadas para determinar el grado de turbidez.

Figura 2.2: *Turbidimetro TB1 de VELP Scientifica.*

2.2.2.- Reactores fotocatalíticos y metodología de los estudios de fotoactividad

En este trabajo de investigación, se utilizaron dos tipos de reactores fotocatalíticos, los cuales se describen a continuación:

- El primero es un fotorreactor discontinuo, provisto de aireación y agitación, además, contiene un sistema de iluminación externa a escala de laboratorio.
- El segundo es un fotorreactor a escala de planta piloto solar, que contiene colectores cilindro-parabólicos (CPC).

  Seguidamente, se describen los dos tipos de fotorreactores con más detalle.

2.2.2.1.- A escala de laboratorio

Para realizar los experimentos a escala de laboratorio, se utilizó un fotorreactor de vidrio PYREX con capacidad de 250 mL el cual se muestra en la figura 2.3. La iluminación con radiación UV, se realizó con un sistema de lámparas marca Philips modelo SOLARIUM HB175, el cual se compone de 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno, ver figura 2.4A. El espectro de irradiancia de la lámpara, mostrado en la figura 2.4B, emite un rango de radiación entre 300 y 400 nm, con un máximo en 365 nm que corresponde a un valor aproximado de 9 $mW.cm^{-2}$. En la parte posterior al fotoreactor, se colocó un panel con papel de aluminio, el cual actuaba como reflector de la radiación, garantizando de esta forma un mayor aprovechamiento de los fotones reflejados, y una mayor eficiencia cuántica de la radiación. Delante del fotoreactor se encontraba la lámpara descrita anteriormente. En la Figura 2.5, se muestran las partes del sistema fotocatalítico completo.

***Figura 2.3**: Reactor fotocatalítico.*

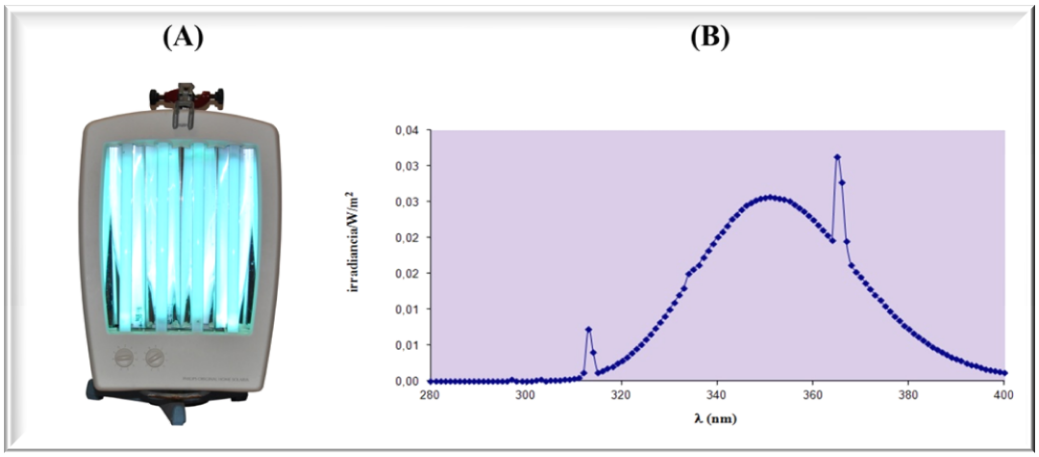


***Figura 2.4**: (A) Lámparas Philips SOLARIUM HB 175 y (b) Espectro de irradiancia de la lámpara.*

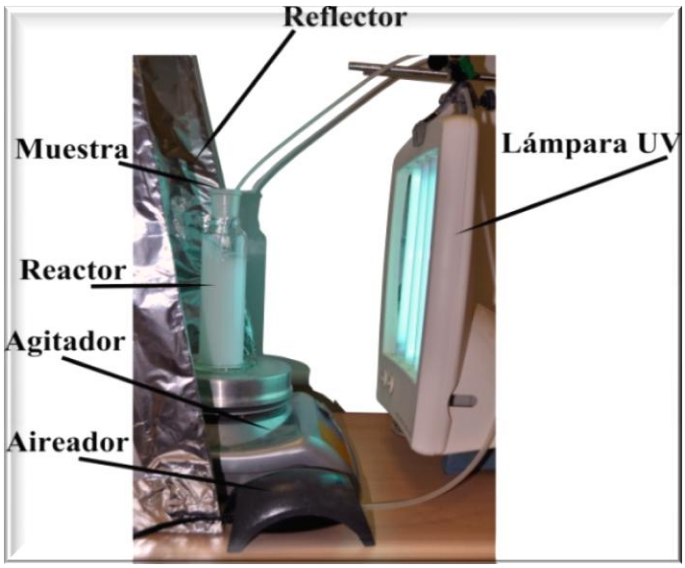


***Figura 2.5**: Sistema fotocatalítico.*

Metodología de los estudios de fotoactividad a escala de Laboratorio

Para realizar los estudios de fotoactividad a escala de Laboratorio, el pH de todas las suspensiones (catalizador más contaminante) fue ajustado a 5 en la mayoría de los casos, utilizando HCl o NaOH según las necesidades del caso. El pH-metro utilizado fue un CRISON modelo BASIC 20 con el mostrado en la figura 2.6.

***Figura 2.6**: pH-metro CRISON.*

Antes de iniciar la reacción de fotocatálisis, la suspensión ajustada a pH = 5 se mantenía con burbujeo de aire y agitación por espacio de 20 - 30 minutos. Esto garantizaba el equilibrio de adsorción catalizador-contaminante, y aseguraba la saturación de la suspensión con el oxígeno del aire. El aire fue suministrado por un compresor marca Tetratec® APS 50 de 50 Hz / 2,0 W a una velocidad de flujo de 400

$mL.min^{-1}$, que se mantuvo durante toda la reacción. Por su parte, la agitación fue proporcionada por un agitador marca *OVAN* modelo MBG05E que mantuvo la suspensión a 750 rpm durante toda la reacción. Una vez transcurridos los 20 - 30 minutos, se tomó una muestra de la suspensión la cual nos proporcionó la concentración inicial para el experimento. Seguidamente, se procedió a encender la lámpara UV y simultáneamente se cronometró el tiempo de reacción. Los tiempos entre una toma de alícuota y otra, se determinaron en función de la concentración inicial de contaminante y la cinética de la fotodegradación. Luego, en cada intervalo de tiempo prefijado, se procedió a extraer una alícuota de la suspensión, y a controlar todo el proceso de la fotodegradación. El proceso de extracción de las alícuotas fue realizado por medio de una jeringa y, posteriormente, la alícuota fue filtrada a través de un filtro de PTFE marca Millipore de 0,22 µm de tamaño de poro, con el fin de retirar el fotocatalizador y permitir luego el análisis por la técnica de HPLC.

2.2.2.2.- A escala de planta piloto solar

En este trabajo de investigación, se utilizó una Planta Piloto Solar SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25, ver figura 2.7.

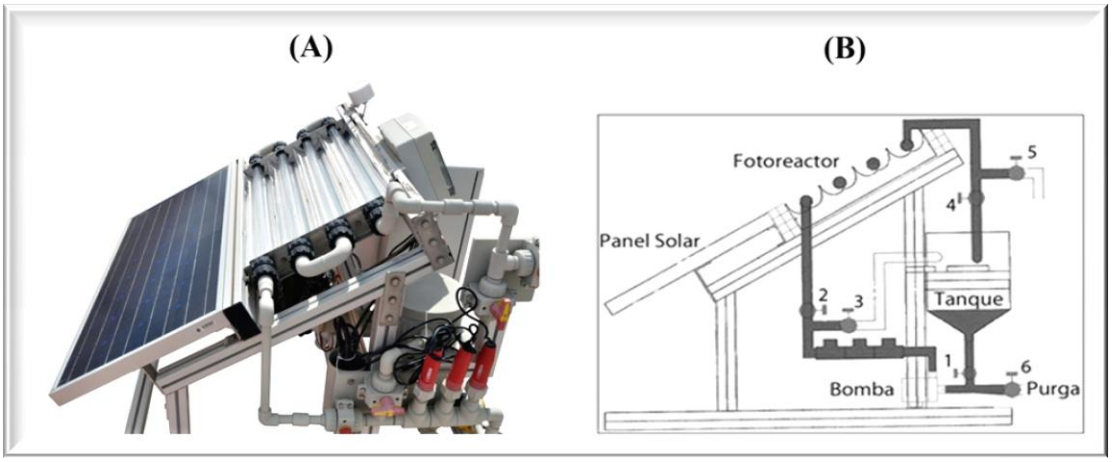


***Figura 2.7*: (A) Fotoreactor a escala Planta Piloto Solar y (B) Esquema hidráulico del modulo fotorreactor solar CPC con las válvulas (1, 2, 3, 4, 5 y 6) usado a escala de Planta Piloto Solar.**

Esta planta, se compone de un fotorreactor de 0,25 m^2 que posee 4 tubos de borosilicato de 32 mm de diámetro, 1,4 mm de espesor y 750 mm de largo con sus respectivos espejos de CPC de aluminio anodizado. Los tubos se encuentran conectados en serie mediante codos y en forma de flujo paralelo. La superficie del fotorreactor, se encuentra ajustada con una inclinación que coincide con la latitud geográfica del lugar, de tal forma, que reciba perpendicularmente el máximo tiempo de incidencia de la

radiación solar. En nuestro caso, la planta se encuentra inclinada unos 28° con respecto a la horizontal, y orientada hacia el sur. Aunque la geometría del fotorreactor induciría a pensar en un modelo de flujo en pistón, el hecho de la continua recirculación lo convierte en un fotorreactor discontinuo de mezcla completa.

El parámetro a determinar en los experimentos, sería el tiempo de permanencia en el fotorreactor solar, sin embargo, como este tiempo depende de los períodos de insolación, el parámetro es mejor transformarlo en energía radiante acumulada. El volumen de muestra irradiado es de 1,8 L, y el rango de volumen de trabajo puede variar de 4 a 6 L. La muestra a tratar se dispone en un tanque de polipropileno (PP), que posee 7 L de capacidad y actúa en forma de tanque agitado continuamente. La Planta solar de 5 L (volumen de trabajo), posee una bomba impulsora de arrastre electromagnético PANWORLD 5PX-D conectada a 12 V DC y 7,5 W, con un caudal máximo de 480 $L.h^{-1}$ y un caudal de trabajo entre 300 y 400 $L.h^{-1}$. Todas las tuberías, codos y válvulas son también de PP. Por otro lado, la planta también dispone de unos electrodos de medición de pH, de oxigeno disuelto y de potencial redox. Además, tiene acoplado un radiómetro UV ACADUS 85-PLS ajustado con la misma inclinación que el fotorreactor, y posee un sensor ultravioleta montado sobre una pieza de teflón (fotodiodo de Si de espectrometría de precisión, con filtro de banda ancha y pico de medición a 330 nm, con un rango de respuesta entre 290 y 370 nm). La radiación instantánea UV se mide en unidades de potencia por unidad de superficie ($W.m^{-2}$), y se integra automáticamente por el LS-3200 para indicar la energía total acumulada recibida por la superficie iluminada del fotorreactor (0,25 m^2) en W.h. La relación entre el tiempo de reacción (*t*), el volumen total del reactor (*V*), el valor promedio del flujo de irrandiancia instantánea ($\bar{\Phi}_{i,UV}$), la superficie del colector (*A*) y la energía acumulada *E(t)* es la siguiente:

$$E(t) = E(t_0) + \Delta t \,.\, \bar{\Phi}_{i,UV} \frac{A}{V} \qquad (2.4)$$

Metodología de los estudios de fotoactividad a escala de Planta Piloto Solar

Para realizar los estudios de fotoactividad a escala de Planta piloto Solar, el pH de la suspensión (catalizador más contaminante) fue ajustado a 5. En esta etapa de la investigación, solo se utilizó Fenol como contaminante. Primeramente, se prepararon 5 litros de una disolución de Fenol de concentración 0,53 mM junto con el fotocatalizador (P25 o TiO_2-750) a una relación de 2 $g.L^{-1}$y, seguidamente, se ajustó el valor de pH a 5.

Posteriormente, la suspensión fue descargada en el tanque de la Planta Piloto Solar, y puesta en circulación dentro el sistema del fotorreactor durante 30 minutos. Esta fase asegura el equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Mientras esto ocurría, los colectores permanecen cubiertos con una plancha plástica. Cuando transcurrieron los 30 min, requeridos para alcanzar el equilibrio de adsorción, la cubierta plástica fue retirada y seguidamente se tomaron muestras a intervalos de tiempo predeterminados, registrándose el valor de la energía acumulada en cada toma de muestra. Las muestras fueron extraídas y analizadas de la misma forma que en escala de Laboratorio.

2.2.3.- Seguimiento de concentración y la mineralización

2.2.3.1.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)

La cromatografía liquida de alta resolución (HPLC), es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada en la actualidad, debido a su sensibilidad, a su adecuación para realizar determinaciones cuantitativas exactas y a su gran aplicabilidad a diferentes tipos de sustancias. Se compone de dos fases, una móvil y otra estacionaria. La fase móvil, está compuesta por un disolvente líquido que contiene la muestra como mezcla de solutos, y la fase estacionaria es el elemento esencial para la separación. La HPLC, se compone de un sistema de bombeo, un sistema de inyección de muestra, detector, y la columna (Skoog et al., 2008).

En este trabajo de investigación, para determinar la concentración de cada uno de los contaminantes estudiados durante el proceso de degradación fotocatalítico, tanto a escala de laboratorio como a escala de Planta Solar, se utilizó la técnica de cromatografía líquida de alta resolución. Para tal fin, se usó un HPLC-UV marca VARIAN con un auto muestreador, una bomba, y un detector de Ultravioleta-Visible, todos de la marca Varian, ver figura 2.8.

***Figura 2.8**: Cromatógrafo Líquidos de Alta Resolución (HPLC).*

El equipo se compone de un automuestreador modelo *ProStar* 410, una bomba ternaria modelo 9010 acoplada a un módulo de detección modelo *ProStar* con Diode Array, el cual permite hacer espectros UV-Vis a medida que transcurre el análisis cromatográfico. La columna cromatográfica utilizada para la separación de todos los compuestos es una C18 en fase reversa, marca Supelco modelo DISCOVERY, con un tamaño de partícula de 5 μm, cuyas dimensiones son 25 cm de longitud y 4,6 mm de diámetro interno. El control y la adquisición de datos se llevó a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Star Work-Station. Las condiciones óptimas de detección así como las fases móviles utilizadas son específicas para cada familia de contaminante dependiendo de las características del mismo. En la Tabla 2.6, se muestran las condiciones experimentales del método de detección para cada uno de los contaminantes estudiados en esta Tesis Doctoral.

En todos los casos, la velocidad de flujo utilizada en los análisis fue de 1 $mL.min^{-1}$, y el volumen de muestra inyectado fue de 50 μL, el cual es superior al volumen de carga del *loop* del puerto de inyección (20 μL) que realmente entra en la columna.

Contaminante	**Fase móvil (% v/v)**	**λ (nm)**
Fenol	Acetonitrilo/Agua (20/80)	270
hidroxifenoles	Acetonitrilo/Agua (20/80)	270
Cresoles	Acetonitrilo/Agua (30/70)	270
Aminofenoles	KH_2PO_4 (25 mM) + H_3PO_4 hasta pH = 3	236
H_2O_2	Acetonitrilo/Agua (20/80)	210

***Tabla 2.6:** Condiciones experimentales de los contaminantes en HPLC.*

2.2.3.2.- Metodología de los estudios de adsorción

Para la realización de los estudios de adsorción de los contaminantes sobre los fotocatalizadores, y determinar las concentraciones en el equilibrio de adsorción, se procedió de la siguiente manera:

En primer lugar, las suspensiones fueron preparadas mezclando 2 $g.L^{-1}$ del fotocatalizador con concentraciones variables de los contaminantes. Seguidamente se ajustó el pH a 5 manteniendo la suspensión en agitación. Posteriormente, los recipientes fueron tapados con papel de aluminio y puestos en agitación a 750 rpm por espacio de 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción (Kusvuran et al., 2005; Matos et al., 1998; Robert et al., 2000). Una vez finalizado el tiempo de agitación de la suspensión en oscuridad, se tomaron las correspondientes alícuotas utilizando una jeringa y, posteriormente, fue filtrada a través de un filtro de PTFE marca Millipore de 0,22 µm de tamaño de poro, con el fin de retirar el fotocatalizador y permitir luego el análisis por la técnica de HPLC en las mismas condiciones que en los estudios de cinética.

2.2.3.3.- Analizador de carbono orgánico total (TOC)

La concentración de materia orgánica total, se llevó a cabo mediante un analizador de carbono orgánico total (TOC), que está basado en el método de combustión y análisis del gas mediante detector de infrarrojo. El TOC es un parámetro que proporciona información precisa en tiempo real sobre el contenido de materia orgánica en la muestra, presentando una mayor reproducibilidad y tiempos de análisis más cortos (2-4 min) que las técnicas tradicionales de DQO o DBO_5 (Rodríguez, 2003).

En este trabajo de investigación, para hacer seguimiento de la mineralización en los experimentos realizados, se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo TOC-V_{SCN}, el cual permitió cuantificar la materia orgánica (Carbono Orgánico Total) presente en la muestra a lo largo de su fotodegradación, ver figura 2.8.

El equipo posee un detector IR, el cual se encuentra conectado a un registrador y analizador automático, capaz de medir el carbono que contiene una muestra que ha sido sometida previamente a un proceso de combustión catalítica (680ºC) utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina.

***Figura 2.8**: Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu TOC-V_{SCN}).*

Para medir el TOC de todas las muestras, y determinar la concentración de carbono orgánico total remanente, se utilizaba una curva de calibración, recientemente preparada, y acorde a los valores que se querían medir. La muestra, contenida en tubos de ensayo, era directamente aspirada y analizada por el equipo. Las unidades de los valores reportados fueron en $mg.L^{-1}$ (ppm), expresadas como carbono orgánico total.

2.2.4.- Pruebas de toxicidad

Para la medición de la bioluminiscencia emitida por las bacterias, se utilizó un Luminómetro OPTOCOMP I de mGm Instruments. Este equipo se compone de un contador de fotones ultra rápido, con un rango espectral de 300 a 600 nm. La señal emitida por las bacterias puede ser registrada como unidades relativas de luz (RLU), o bien, como porcentaje de inhibición (% I) dependiendo del método de medida escogido en el equipo. Acoplado a este equipo, se encuentra un termoblock BEROTZA, capaz de mantener la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15º C durante el ensayo (ver figura 2.9).

En los últimos años se ha utilizado el bioensayo de toxicidad, distribuido comercialmente como Microtox® para evaluar la toxicidad de muestras medioambientales. Este bioensayo, utiliza un cultivo estandarizado de la bacteria *Vibrio fischeri* (Photobacterium phosphoreum), cuya emisión de luz puede medirse, lo cual permite determinar de manera inmediata si las muestras contienen sustancias tóxicas, debido a que la bioluminiscencia se vincula directamente a la vitalidad y estado

metabólico de la célula (Martínez et al., 2006). Un agente tóxico causará cambios en la pared celular, membranas, transporte de electrones, enzimas y constituyentes citoplásmicos, lo que se refleja rápidamente en una reducción de la emisión lumínica de la bacteria. El ensayo fue diseñado inicialmente para evaluar la toxicidad aguda de muestras de agua y aguas residuales, así como extractos (Bulich, 1979). Este ensayo, basado en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina, permite determinar el grado de toxicidad de muestras contaminadas. La toxicidad se puede expresar como la concentración de un contaminante que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC_{50}) (Onorati et al., 2004).

En este trabajo de Tesis Doctoral, las pruebas de toxicidad se llevaron a cabo utilizando el programa "screening", con el cual se realizó un muestreo rápido de las muestras, y se determinó simplemente cuales eran tóxicas o no. De esta forma, se pudo determinar, en el caso de muestras tóxicas, su porcentaje de inhibición de *Vibrio fischeri*. Con este ensayo, las muestras no toxicas deben producir un porcentaje de inhibición inferior al 10%, y los porcentajes de inhibición superiores al 25% indicarán la presencia de muestras tóxicas, siendo proporcional la toxicidad al porcentaje de inhibición obtenido. Por otro lado, valores de señal donde se muestre "off line" indicarán que dicha muestra presenta valores de luminiscencia superiores al control o blanco, lo cual indicaría que estamos en presencia de una muestra no tóxica.

Figura 2.9: *Luminómetro optocomp I y Thermoblock Bertoza.*

2.2.4.1.- Metodología para determinar la toxicidad de una muestra

La metodología seguida para este ensayo, se basó en la normativa UNE_EN_ISO 11348-3: 1998. Para iniciar esta metodología, el pH de las muestras debe estar comprendido entre 6 - 8,5. Normalmente no es necesario el ajuste del pH, sin embargo, de no estar comprendido entre los valores aceptables, se debe ajustar a 7 ± 0,2 utilizando para ello ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, con el cuidado de no diluir mucho la muestra. Posterior a la verificación o ajuste del pH, se realizó el siguiente procedimiento:

Primeramente se encendió el Peltier, y tras 15 minutos, una vez alcanzada una temperatura de 15 ^{o}C, se pipetearon 900 µL de cada muestra en los tubos contenidos en la hilera 1b, ver tabla 2.7, y luego se añadieron 100 µL de NaCl al 20%, con la finalidad de ajustar la salinidad al 2%. Las muestras se dejaron atemperando incubándolas durante 1 hora en la fila 1b del Peltier.

	I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**...**	**N**
Hilera 1a	Control-1 Alicuota+NaCl	Blanco-1 ClNa					
Hilera 2a	Control-2 Alicuota+NaCl	Blanco-2 ClNa					
Hilera 3a	Control-3 Alicuota+NaCl	Blanco-3 ClNa					
Hilera 1b	Muestra-1	Muestra-2	Muestra-3	Muestra-4	Muestra-5	Muestra-...	Muestra-N
Hilera 2b	Alícuota+ Muestra-1	Alícuota+ Muestra-2	Alícuota+ Muestra-3	Alícuota+ Muestra-4	Alícuota+ Muestra-5	Alícuota+ Muestra-...	Alícuota+ Muestra-N
Hilera 3b	Alícuota+ Muestra-1	Alícuota+ Muestra-2	Alícuota+ Muestra-3	Alícuota+ Muestra-4	Alícuota+ Muestra-5	Alícuota+ Muestra-...	Alícuota+ Muestra-N

***Tabla 2.7**: Posición en el Pertier de los controles, blancos y muestras a analizar.*

30 minutos antes de finalizar la hora de incubación de las muestras, se preparó la disolución de bacterias, para ello, se resuspendieron las bacterias liofilizadas en una disolución de NaCl al 2 %, y seguidamente se dejó atemperando esta disolución durante 30 minutos en el Peltier. Una vez finalizado el tiempo de incubación, se realizó un chequeo de la luminiscencia de la disolución de bacterias resuspendidas, para lo cual se utilizó el Luminómetro, y la medida debió estar alrededor de 10.000 unidades de luz relativa (RUL). Cuando los valores de luminiscencia eran superiores a 10.000 RLU, la muestra de bacterias era diluida hasta conseguir dicho valor. Una vez logrado el valor óptimo de luminiscencia, se procedió a pipetear 100 µL de las bacterias en los tubos de las muestras de control de la columna I, y en cada uno de los tubos de las dos alícuotas

de las muestras problema ubicadas en las filas 2b y 3b del Peltier. A continuación, se realizaron mediciones en el luminómetro de cada uno de los tubos, los controles y las alícuotas, y dichas mediciones estuvieron alrededor de 8000 RLU. Posteriormente, se pipetearon 100 µL de NaCl al 2% en cada tubo de los blancos de la columna II. Tras esto, se procedió a pipetear, con una cadencia de 15 segundos, 100 µL de NaCl al 2% en cada una de las muestras de control (I-1a, I-2a y I-3a) y en los blancos (II-1a, II-2a y II-3a), y 100 µL de cada muestras problema (fila 1b) en cada uno de sus dos tubos de alícuotas (tubos en las filas 2b y 3b), en el orden: muestra 1: I-2b, I-3b; muestra 2: II-2b, II-3b....muestra N: N-2b, N-3b. Después de este procedimiento, los tubos se dejaron atemperando 15 minutos desde que se pipeteo en el primer control, para luego medir los valores de RLU. Se realizó un chequeo de los controles a los cuatro minutos, y el valor de RLU fue muy parecido al de los 15. Finalmente, se inició el protocolo 2 de medida del porcentaje de inhibición y, a los 15 minutos, se introdujeron los tubos en el luminómetro, en el mismo orden en que se pipetearon y con la misma cadencia de 15 segundos. El luminómetro, a través del programa OPTOCOM, nos dio directamente el valor del porcentaje de inhibición y el coeficiente de variación de los blancos, controles y cada una de las alícuotas de las muestras problema.

2.3.- Bibliografía

Ahmed S., Rasul M. G., Brown R., Hashib M.A., 2011, "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review", J. Environ. Manage, 92, 311-330.

Brunauer S., Emmett P., Teller E., 1938, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 2, 309-319.

Bulich A. A., 1979, Use of luminescent bacteria for determining toxicity in aquatic environments. In: Marking LL, Kimerle RA (eds.), Aquatic Toxicology. SPT 667. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PS, 98-106.

Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., 2008, "Review, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments", J. Hazard Mater., 160, 265-288.

Buseck P., Cowley J., Eyring L., 1988, High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Science Publications, Oxford, USA, 645.

Chang R., 2007, Química, 9na edic., McGraw-Hill, Delegación Álbaro Obregón, México D. F., 469-471.

Cheetham A. K., Day P., 1987, Solid State Chemistry: Techniques, Clarendon Press, Oxford, 416.

Dutka B. J., Kwan K. K., Rao S. S., Jurkovic A., McInnis R., 1991, "Use of bioassays to avaluate river water and sediment quality", Environ. Toxicol. Water Qual., 6, 309-327.

Edington J. W., 1974, Practical Electron Microscopy in Material Science, Macmillan, Cambridge, USA, 344.

Hart H., Craine L. E., Hart D. J., Hadad C. M., 2007, Química Orgánica, 12^{a} ed., Madrid, España, McGraw-Hill, 369-373.

Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J., 1977, Electron Microscopy of Thin Crystals, 2º edition., Krieger, New York, USA, 563.

Hochgesang F. P., 1964, Nephelometry and Turbidimetry, , P. J. Elving and E. B. Sandell (eds.), Treatise on Analytical Chemistry, chap. 63 in I. M. Kolthoff pt I, vol 5, New York, USA, Wiley-Interscience.

Imelik B., Vedrine C. (eds), 1994, Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials, Plenum Press, New York, 740.

Kottim G., 1969, Reflectance Spectroscopy, Springer Verlag, New York, ISBN 019 850778x.

Kubelka P., Munk, F., 1931, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys., 12, 593-601.

Kusvuran E., Samil A., Atanur O. M., Erbatur O., 2005, "Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO_2/UV", Appl. Catal. B-Environ., 58, 211-216.

Lowell S., Shields J. E., 1998, Powder Surface Area and Porosity, Third Edition, Boundary Row, London, Chapman and Hall, 22-27.

Mark P., 1967, "Electronic Surface States of Ionic Lattices", Catal. Rev., 1, 165-206.

Martínez M. C., Campisi T., Días A., Lo Re R., Obispo R., Postman J. F., Riba I., Sneekes A. C., Buceta J. L., Del Valls T. A., 2006, "Interlaboratory assessment of marine bioassays to evaluate the environmental quality of coastal sediments in Spain. II. Bioluminescence inhibition test for rapid sediment toxicity assessment", Cien. Mar., 32, 129-38.

Matos J., Laine J., Hermann J. M., 1998, "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon", Appl. Catal. B-Environ., 18, 281-291.

Onorati F., Mecozzi M., 2004, "Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments", Chemosphere, 54, 79-687.

Poole Charles P. Jr., Owens F. J., 2007, Introducción a la nanotecnología, Reverté, Barcelona, España, 51-52.

Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J. V., 2000, "Chemisorption of phenols and acids on TiO_2 surface", Appl. Surf. Sci., 167, 51-58.

Rodríguez F. J, 2003, Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización, Ediciones Días de Santos S. A., Madrid, España, 231.

Sánchez B. F., Ortiz A. L., Cumbrera F. L., 2006, "Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry", Acta Materialia, 54, 1-10.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., 2008, Fundamentos de Química Analítica, octava edición, Paraninfo, Madrid, España, 985-993.

Tandon S. P., Gupta J. P., 1970, "Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique", Phys. Stat. Sol., 38, 363-367.

Weckhuysen B. M., Schoonheydt R.A., 1999, "Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts", Catal. Today, 49, 441-451.

Wendlandt W. W., Hecht H. G., 1966, Reflectance Spectroscopy, Wiley Interscience, New York, USA., 298.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3.- OBJETIVOS

Los estudios fotocatalíticos realizados en las últimas décadas han puesto de manifiesto que el catalizador P25 es el que mejor eficiencia ha presentado en la mayoría de las aplicaciones llevadas a cabo, siendo siempre el semiconductor de referencia. Sin embargo, este catalizador está lejos de ser la respuesta a los problemas de contaminación acuosa que presenta la sociedad actual. Por ello se necesita encontrar y producir nuevos catalizadores y profundizar en el conocimiento de las propiedades que hacen que mejore o empeore su rendimiento. Teniendo en cuenta estos antecedentes el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es:

"Sintetizar nuevos catalizadores que mejoren la actividad fotocatalítica del catalizador comercial P25-Evonik"

Para abordar este objetivo se realizará en primer lugar una profunda revisión bibliográfica de los diferentes métodos desarrollados en las diferentes investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, combinando métodos, precursores y reactivos. Una vez seleccionado el mejor método se evaluará la temperatura de calcinación óptima. Para llevar a cabo la selección del mejor catalizador se evaluará la eficiencia mediante la degradación del fenol. De esta forma el segundo objetivo es:

"**Estudiar la eficiencia de los nuevos catalizadores en la degradación y mineralización del fenol"**

Como se ha indicado anteriormente tan importante es determinar las propiedades de los catalizadores con mejores eficiencias como las de aquellos cuyo comportamiento fotocatalíticos es peor, pues puede ayudar a optimizar el procedimiento de síntesis. Por tanto el tercer objetivo es:

"**Caracterizar estructural, química y superficialmente los nuevos catalizadores sintetizados y relacionar sus propiedades con los resultados de fotoactividad"**

Los amplios estudios fotocatalíticos llevados a cabo han puesto de manifiesto que se han sintetizado algunos catalizadores que presentan mejor eficiencia que el P25 para determinados compuestos pero no para todos. Como ocurre en cualquier proceso catalítico es difícil encontrar un catalizador universal capaz de actuar de forma eficiente con todos los sustratos. Como es difícil en una tesis doctoral abordar el estudio de todas

las familias de compuestos orgánicos utilizados hoy en día a nivel industrial o doméstico en la presente Tesis se ha emprendido el siguiente objetivo:

"Estudiar la eficiencia fotocatalítica del catalizador sintetizado con mayor eficiencia en la degradación de compuestos fenólicos y compararla con la del P25-Evonix"

De esta forma los compuestos fenólicos que se estudiarán son tres familias de isómeros: dihidroxibencenos (catecol, resorcinol e hidroquinona), cresoles (*o-cresol*, *m-cresol* y *p-cresol*) y aminofenoles (2-aminofenol, 3-aminofenol y 4-aminofenol). Estos estudios serán realizados comparando los siguientes parámetros:

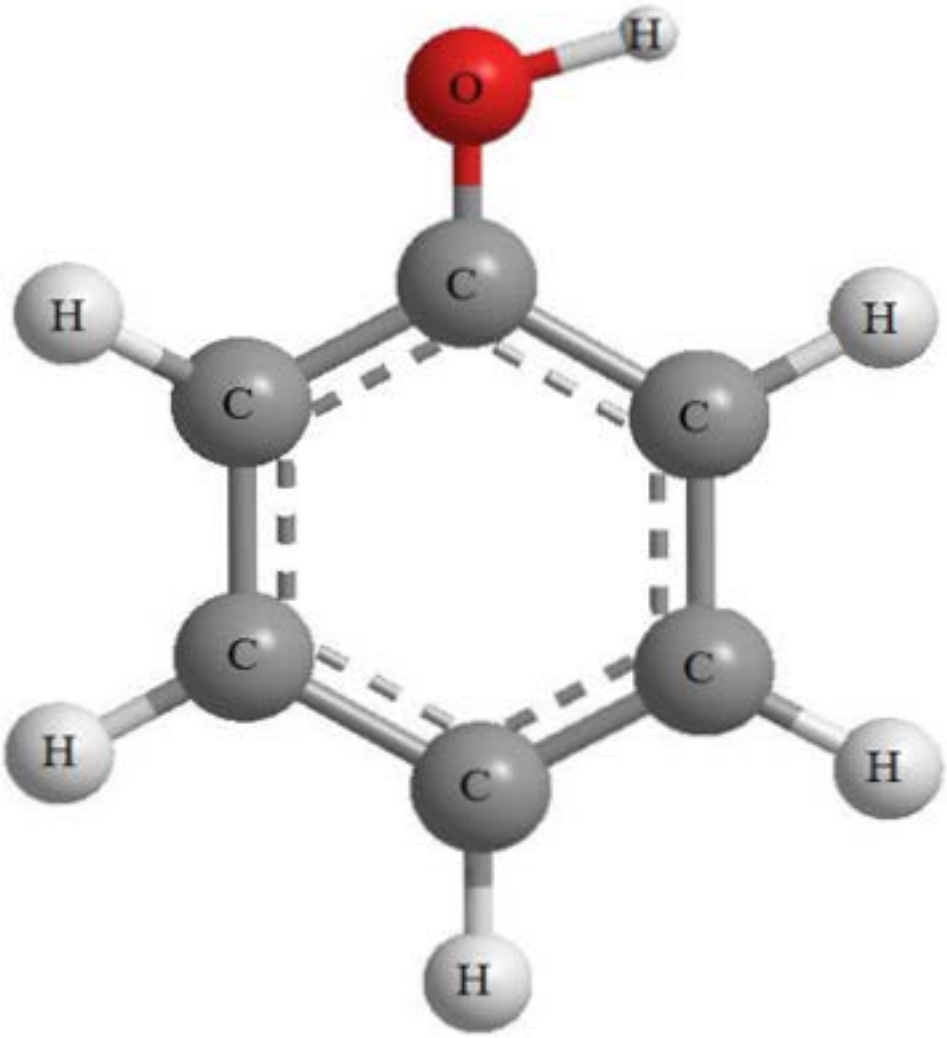
- Efecto de la concentración de contaminante.
- Efecto de la presencia de un oxidante como el H_2O_2.
- Efecto de la adsorción sobre el catalizador.
- Tipo de interacción del contaminante.
- Evolución de la toxicidad durante el tratamiento.

Finalmente, se pretende que al terminar este amplio estudio se pueda haber conseguido el último objetivo:

"Determinar cómo afectan las características superficiales del catalizador seleccionado y del P25-Evonik en la degradación fotocatalítica de los compuestos fenólicos"

Capítulo 4

Síntesis, caracterización y evaluación de la fotodegradación de nuevos catalizadores



4.- SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NUEVOS CATALIZADORES

4.1.- Introducción

El TiO_2 ha sido el semiconductor más utilizado para su aplicación fotocatalítica. Los distintos estudios desarrollados, han puesto de manifiesto que para obtener una alta eficiencia fotocatalítica con este catalizador, es necesario tener en cuenta numerosos parámetros como son: las fases cristalinas, el tamaño de partícula, área superficial, morfología de las partículas, etc. (Ambrus et al., 2008; Fujishima et al., 2008; Araña et al., 2004; Bessekhouad et al., 2003; Gao et al., 2001; Tsai et al., 1997). Entre estos parámetros, los diferentes trabajos están de acuerdo en considerar la presencia de la fase anatasa como condición necesaria para que el proceso sea efectivo. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos en diferentes trabajos se ha puesto en evidencia que es necesario combinar muchos aspectos, sobre todo, al comparar los resultados con el catalizador comercial P25. Este último catalizador es considerado por toda la comunidad científica como el más eficiente en la mayoría de los procesos de degradación. Su alta fotoactividad se ha atribuido principalmente al efecto sinérgico entre las fases anatasa y rutilo (80 y 20 % respectivamente) que se encuentran presentes (Hurum et al., 2003; Colón et al., 2006). Sin embargo, se han realizado síntesis en las que se encuentra presente sólo la fase anatasa, que han mostrado mayor eficiencia que el catalizador comercial (Balázs et al, 2008). Por ello, como se indicaba anteriormente, parece obvio que no solo la presencia de la fase anatasa en la proporción adecuada con la fase rutilo es el factor limitante del proceso. La dificultad para determinar qué factores son determinantes, es conseguir una serie de catalizadores en el que se pueda relacionar de forma precisa las distintas propiedades físico-químicas, para que se puedan contrastar con el comportamiento fotocatalítico.

Por lo tanto, con el propósito de dilucidar que parámetros son los más determinantes y mejorar la eficiencia del P25, se han desarrollado numerosos y variados métodos de síntesis como: síntesis a la llama, síntesis sol-gel y síntesis hidrotermal, en las que se ha comparado la eficiencia fotocatalítica (Balázs et al., 2008; Hidalgo et al., 2007; Kontos et al., 2007; Colón et al., 2006; Yeha et al., 2004). Sin embargo, en muy pocos estudios se ha podido relacionar la eficiencia con todos los parámetros estructurales anteriormente indicados (tamaño de partícula, área superficial, morfología

de la partícula, caras expuestas, centros ácidos, defectos y distribución de grupos hidroxilos.

4.2.- Resultados y discusión

4.2.1.- Síntesis de catalizadores de TiO_2 por el método de Sol-Gel

El método de Sol-Gel es utilizado ampliamente en la actualidad, entre otras cosas, porque proporciona una vía muy conveniente para la preparación de compuestos oxídicos de alta pureza a través de reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores adecuados en disolución, como los alcóxidos metálicos o sales metalo-orgánicas. Los alcóxidos metálicos más utilizados son aquellos donde el metal es silicio, zirconio, aluminio o titanio. Además, en función del proceso que se utilice, el método de Sol-Gel permite la obtención de estos óxidos en forma de monolitos transparentes, partículas pequeñas, fibras o películas delgadas.

La química del proceso Sol-Gel de divide en dos partes fundamentales:
1) Hidrólisis de los grupos alcóxidos:

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OR)_{n-x}(OH) + xROH$$

2) Condensación que conduce inicialmente a la formación del sol y eventualmente al gel: esta puede ser entre dos grupos hidróxidos con la formación de agua o entre un grupo hidroxilo y un grupo alcóxido sin hidrolizar con la consiguiente formación de un alcohol.

Condensación con obtención de agua:

$$\equiv M\text{-}OH + HO\text{-}M\equiv \rightarrow \equiv M\text{-}O\text{-}M\equiv + H_2O$$

Condensación con obtención de alcohol:

$$\equiv M\text{-}OH + HO\text{-}M\equiv \rightarrow \equiv M\text{-}O\text{-}M\equiv + ROH$$

Es muy difícil separar claramente estas dos partes del proceso, puesto que la condensación a menudo comienza antes de que la hidrólisis se haya completado.

Las propiedades físicas como, la distribución y tamaño medio de poro, y la superficie específica del gel seco, dependen fuertemente de los parámetros del proceso Sol-Gel. La relación molar entre los reactivos, el tipo de disolvente, la naturaleza y concentración de los catalizadores, y los alcóxidos precursores, son algunos de los parámetros específicos que afectan a las constantes relativas de la hidrólisis y la

condensación, que a su vez, contribuyen a determinar las propiedades finales del material. En general, condiciones tales como pH ácido y poca cantidad de agua, conducen a materiales más densos, con tamaño medio de poro más pequeño, mientras que pH básico y cantidades altas de agua conducen a la formación de materiales más porosos (Albella, 2003).

En relación a lo descrito anteriormente, en este trabajo de Tesis Doctoral se utilizo el método de Sol-Gel para la preparación de nuevos catalizadores de TiO_2. Para obtener el fotocatalizador más eficiente de esta investigación, se realizaron ensayos preliminares con algunas síntesis reportadas en la literatura.

Primeramente, se repitieron algunos experimentos de síntesis ya publicados. Entre estos experimentos, se realizaron síntesis sin dopar el fotocatalizador (Mendoza et al., 2004) y dopándolo (Qin et al., 2008; Tian et al., 2009; Zhang et al., 2009). La finalidad de dopar los fotocatalizadores fue tratar de ampliar el rango de adsorción de luz, para aprovechar longitudes de onda de la radiación que fuesen mayores a las del UV y, por lo tanto, menos energéticas.

En la serie de fotocatalizadores dopados, se siguieron básicamente dos métodos, el primero, dopando el fotocatalizador en el mismo proceso, y el segundo, dopando fotocatalizadores ya calcinados. Los diferentes compuestos utilizados para dopar los catalizadores fueron urea, *p*-nitrofenol, NH_4OH y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los precursores utilizados en las síntesis fueron, el tetrabutóxido de titanio ($Ti[OCH_2CH_2CH_2CH_3]_4$) y el tetraisopropóxido de titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$). Entre los parámetros que fueron variados de las síntesis originales podemos mencionar: las proporciones de precursor-agua, ácidos utilizados [HCl, HNO_3, CH_3COOH y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)], el pH, tiempo de envejecimiento de la síntesis, la atmosfera de secado (O_2 o N_2), tamizado de las partículas antes del proceso de calcinación, rampas de temperaturas de calcinación, temperaturas de calcinación, hornos de calcinación (horno tubular y mufla) y tratamiento hidrotermal.

Luego de haber probado y variado todos los parámetros mencionados anteriormente, ninguno de los catalizadores obtenidos fue más eficiente que los de la serie de ácido cítrico, especialmente el tamizado y calcinado a 750 ^oC. A continuación,

se describirá la metodología utilizada para la síntesis de los catalizadores que resultaron ser más eficientes (Araña et al., 2010).

Primeramente se preparó una disolución conformada por 40 mL de etanol, 10 mL de una disolución de ácido cítrico a pH = 1,76 y 5 mL de agua Milli-Q (disolución B). Esta disolución se dejó en agitación mientras se preparaba la disolución que contenía el precursor. Seguidamente se preparó la segunda disolución, disolviendo 17 mL de TBT en 40 mL de etanol, manteniendo la disolución en agitación a medida que se agrega lentamente el precursor (disolución A). En la Figura 4.1, se observa en la parte inferior del sistema de síntesis la disolución B, mientras que en la parte superior se observa la disolución A.

***Figura 4.1**: Sistema de síntesis de los catalizadores de TiO_2 por el método de sol-gel.*

Una vez preparadas las disoluciones y montado el sistema de síntesis, la disolución A fue adicionada gota a gota a la disolución B, manteniendo el sistema a 1500 rpm de agitación durante todo el proceso de síntesis. El proceso de mezclado de ambas disoluciones, demoró 3 h aproximadamente. Después de este tiempo, la disolución final se dejó en agitación por espacio de 30 min y, finalmente, el balón que contenía la disolución fue recubierto con papel de aluminio y dejado envejeciendo por espacio de 48 h. A continuación, el catalizador fue secado en una estufa por espacio de

24 h y una temperatura que oscilaba entre 100 y 105 ^{o}C. Después del tratamiento de envejecimiento y secado, se probó el efecto de separación de los agregados mayores a 63 µm y, para ello, se utilizó un tamiz como el mostrado en la figura 4.2.

Figura 4.2*: Tamiz de 63µm utilizado en la separación de los agregados.*

De esta forma, una serie de catalizadores, tamizados y sin tamizar, fueron calcinados en una mufla y, otros, en un horno tubular, ver figura 4.3, utilizando capsulas de porcelana, en las cuales se extendieron películas muy finas de aproximadamente 282 mg para lograr el mayor contacto posible con el aire contenido en la mufla durante el proceso de calcinación. Para ello, se utilizaron temperaturas comprendidas entre 400 y 800 ^{o}C, y un programa con una pendiente de 29 ^{o}C.h^{-1} hasta llegar a la temperatura seleccionada, y luego mantenida por espacio de 3 h. Con objeto de conseguir una mayor aireación de los catalizadores durante el proceso, también se realizaron calcinaciones en un horno tubular, donde las muestras fueron depositadas en tubos de cuarzo continuamente aireadas con bombonas de aire comprimido. Los catalizadores tamizados y sin tamizar, obtenidos de las diferentes calcinaciones, fueron denominados como *tamizado* y *sin tamizar* respectivamente y denotados como TiO_2-T_t para el caso de los tamizados, donde "T" fue la temperatura de calcinación y "t" significa que fue tamizado, mientras que, los no tamizados se identificaron como TiO_2-T.

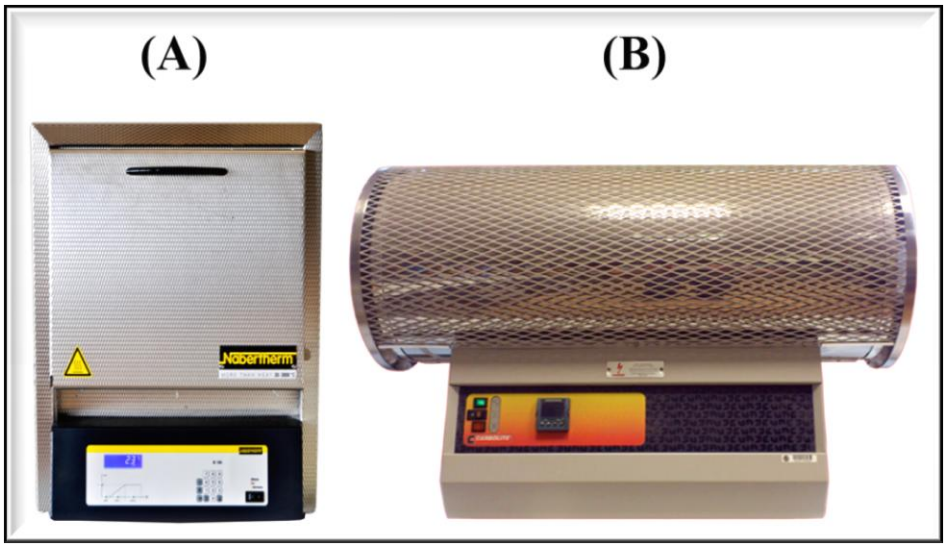


***Figura 4.3**: Mufla (A) y horno tubular (B) utilizados en el proceso de calcinación.*

4.2.2.- Caracterización del área superficial y fases cristalinas

Como se ha indicado en la introducción de la presente Tesis Doctoral, se han sintetizado nuevos catalizadores siguiendo la metodología indicada en la sección anterior. Estos catalizadores, han sido calcinados a distintas temperaturas entre 400 y 800 ^{o}C. Distintos estudios han puesto de manifiesto, que la temperatura de calcinación es un parámetro fundamental en el proceso de síntesis puesto que controla, entre otros aspectos, la transformación de la fase anatasa a rutilo. Así, se ha indicado que la fase anatasa es la más estable entre las temperaturas de 300-550 ^{o}C, siendo la fase rutilo la más estable a temperaturas superiores (Ambrus et al., 2008; González-Reyes et al., 2008; Takahashi et al., 2003). Sin embargo, además de la temperatura también existen otros parámetros que pueden controlar dicha transformación como son: el tamaño de partícula, defectos superficiales o el método de preparación (Carp et al., 2004). De hecho, en algunas investigaciones se ha propuesto que la estabilidad termodinámica de las fases del TiO_2 depende del tamaño del diámetro de partícula entre otros aspectos, siendo la anatasa la más estable, con tamaño de partículas por debajo de 14 nm y el rutilo por encima de 35 nm (Billik et al., 2007; Zhang et al., 2000). Otros autores, han indicado que el tamaño de partícula a partir del cual tiene lugar la transformación de la anatasa a rutilo, está relacionado con la mayor o menor presencia de defectos en las partículas (González et al., 2008). En otras investigaciones, trabajando con nanopartículas de anatasa con forma octaédrica alargada, de tamaño de partícula entre 40-50 nm, observaron que la transformación a rutilo a 700 ºC, era del 80 %, y ocurría de

forma casi inmediata al alcanzar esta temperatura (Perego et al., 2010). También se ha indicado, que el tamaño crítico de partícula para el cual la anatasa se transforma a rutilo varía según la temperatura de calcinación (González et al., 2008). De esta forma, la mayoría de los estudios parecen coincidir en que el tamaño de la partícula es otro de los factores determinantes para controlar esta transformación termodinámica.

En la Figura 4.4, se muestran los difractogramas y en la Tabla 4.1 la distribución de las fases anatasa y rutilo, el tamaño de partícula y las áreas superficiales de los nuevos catalizadores, y se comparan con los catalizadores comerciales P25 o Hombikat.

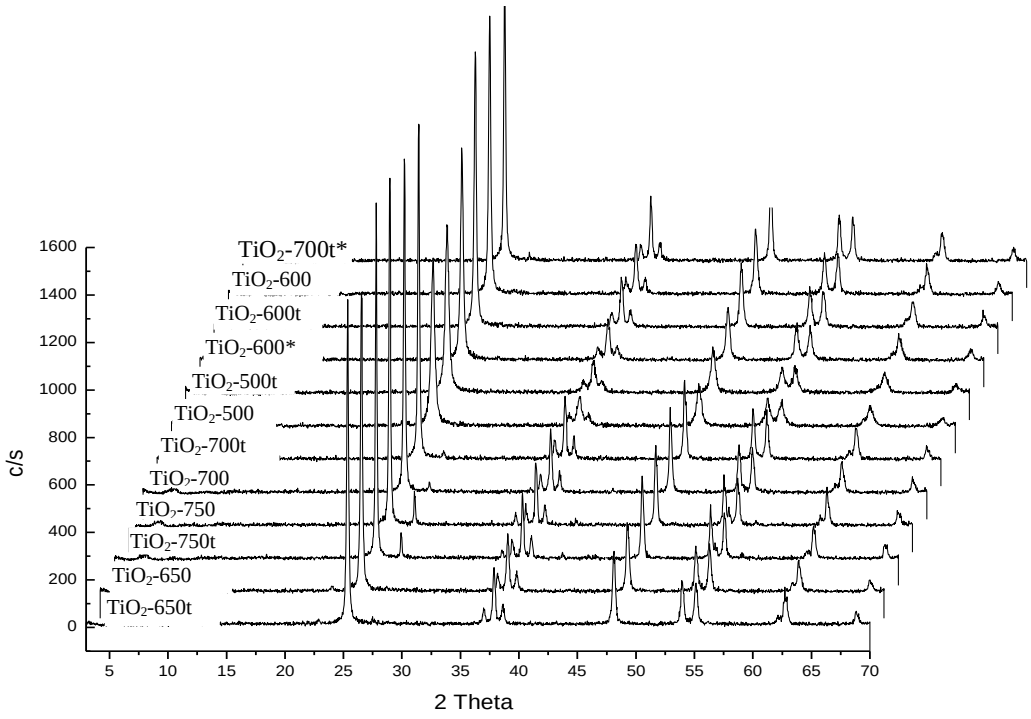


***Figura 4.4**: Difractogramas obtenidos de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. (*Catalizador calcinado en el horno tubular).*

Catalizador	Anatasa (A) / Rutilo (R)	Tamaño cristalino (nm) (A)	Tamaño cristalino (nm) (R)	Área superficial (m^2/g)
P25-Evonik (P25)	80% A / 20 % R	20	25	52
Hombikat-UV100	100 % A	7	----	280
TiO_2-400t	100 % A	11.9	----	62.99
TiO_2-400	100 % A	13.2	----	63.0
TiO_2-500t	100 % A	21.7	----	38.4
TiO_2-500	100 % A	21.7	----	38.3
TiO_2-600	100 % A	38.8	----	27.7
TiO_2-600t	100 % A	36.9	----	27.8
TiO_2-700	96-97 % A/4-3 % R	49.1	62.2	19.3
TiO_2-700t	96-98 % A/4-2 % R	50.0	101.6	19.2
TiO_2-750	87-93 % A/13-7 % R	57.0	87.1	18.3
TiO_2-750t	89-94 % A/11-6 % R	57.0	86.3	18.3
TiO_2-800	34-27 % A/73-66 % R	76	104	9.7
TiO_2-800t	20-30 % A/80-70 % R	62.3	96.1	9.7

***Tabla 4.1**:* Fases cristalinas, tamaño de partícula y área superficial determinadas para los diferentes catalizadores sintetizados.

En primer lugar, hay que indicar que no se observan cambios importantes en estos parámetros, entre los catalizadores tamizados y no tamizados. En segundo lugar, hay que destacar que sorprendentemente en los catalizadores calcinados a 700 y 750 ^oC, hay un porcentaje bajo de la fase rutilo, aún cuando, el tamaño de partícula de la fase anatasa es de 50 y 57 nm en los catalizadores TiO_2-750 y TiO_2-750t. Por otra parte, tal como es previsible se observa una disminución progresiva del área superficial al aumentar el tamaño de partícula con la temperatura de calcinación, siendo la del TiO_2-750 casi 3.5 veces inferior a la del TiO_2-400. Tampoco se observaron importantes diferencias con el uso del horno tubular.

Ninguno de los catalizadores sintetizados presenta la misma relación entre % de anatasa, tamaño de partícula y área superficial que los catalizadores comerciales. Por otra parte, si representamos gráficamente el área superficial de los distintos catalizadores frente al tamaño de partícula de la fase anatasa, observamos una relación entre los resultados, incluso, con el catalizador comercial P25 (ver figura 4.5).

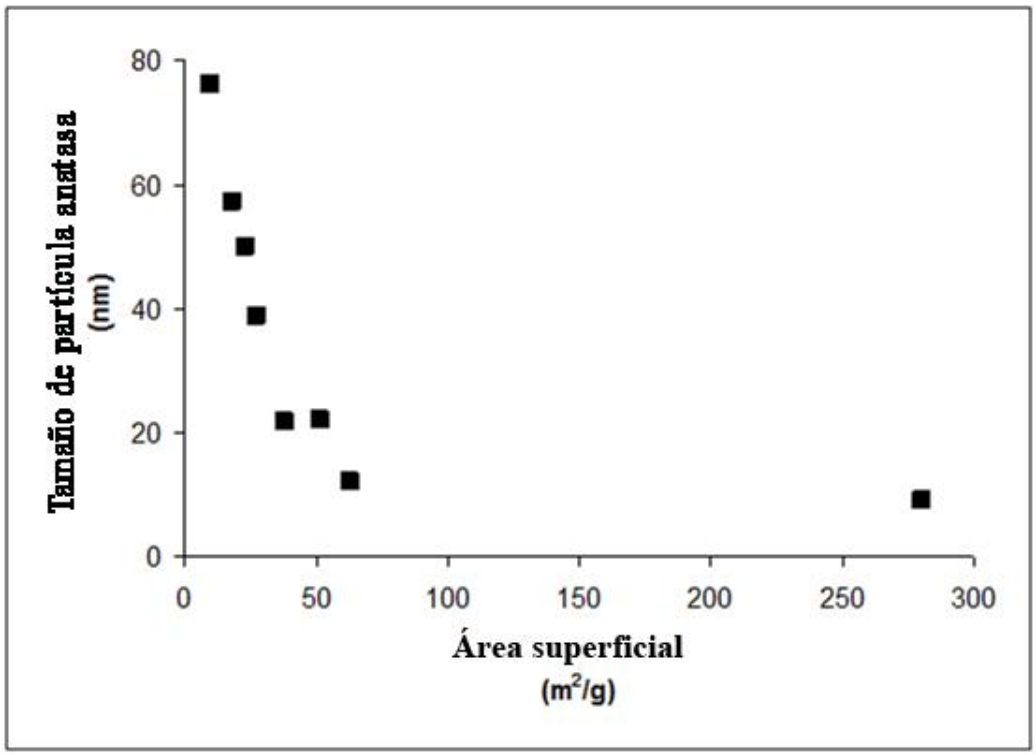


***Figura 4.5**: Relación entre tamaño de las partículas de anatasa y área superficial.*

4.2.3.- Estudios de caracterización mediante UV-Vis

El band gap de los semiconductores, es otro de los aspectos fundamentales para su aplicación fotocatalítica. De esta forma, se han realizado los espectros de reflectancia difusa de estos nuevos catalizadores (Figura 4.6) y a partir de los mismos se han determinado los valores de band gap (Tabla 4.2) suponiendo una dependencia funcional típica de las transiciones indirectas. Tal como se puede observar, al aumentar la temperatura de calcinación tiene lugar una pequeña disminución del band gap de los nuevos catalizadores. Este comportamiento se ha observado en otros estudios, donde se ha correlacionado un incremento del band gap con una disminución del tamaño de partícula y cristalinidad, por lo que en estos catalizadores la velocidad de recombinación e^-/h^+ será más rápida (Liu et al., 2008; Calza et al., 2007).

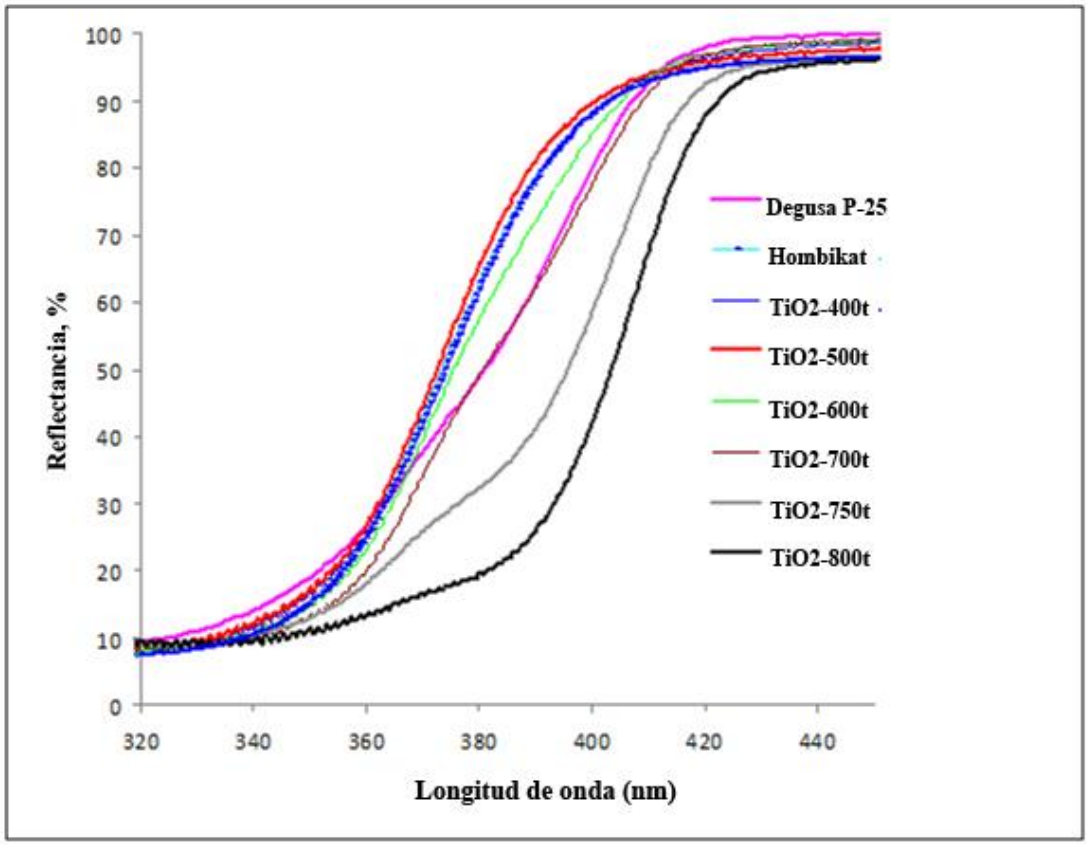


***Figura 4.6**: Espectros de absorción de UV.*

Catalizador	Band Gap
Degussa P25	3,18
Hombikat	3,22
TiO_2-400t	3,20
TiO_2-500t	3,19
TiO_2-600t	3,19
TiO_2-700t	3,17
TiO_2-750t	2,97
TiO_2-800t	2,96

***Tabla 4.2**: Band gap determinado para cada uno de los catalizadores.*

En la Figura 4.7, se ha representado gráficamente el band gap de los catalizadores respecto al tamaño de partícula. Se observa una discontinuidad brusca en el valor del band gap, al pasar de un tamaño de partícula de 50 nm a 57 nm.

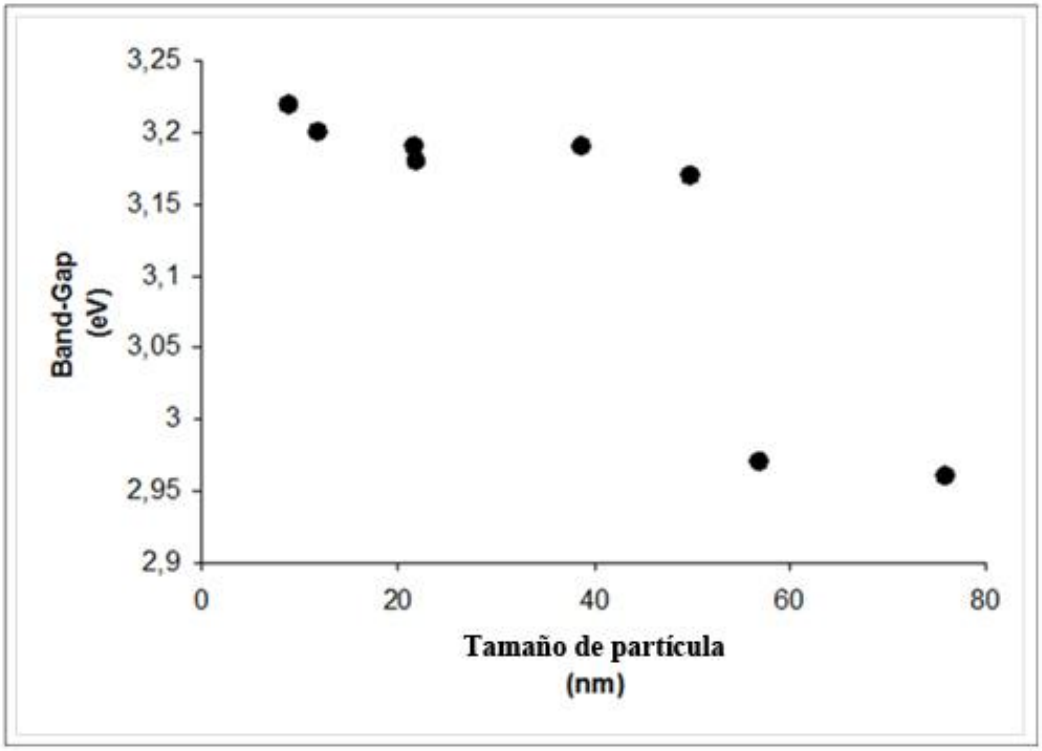


***Figura 4.7**: Relación entre el tamaño de las partículas de anatas y el band gap.*

4.2.4.- Estudios de caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión, se han usado en numerosos trabajos con objeto de caracterizar la morfología del catalizador. La literatura ha hecho mucho hincapié, en destacar la mayor eficiencia fotocatalítica de la fase anatasa frente al rutilo. Sin embargo, no todas las partículas con fase anatasa son iguales. En el proceso de síntesis, se puede favorecer el crecimiento de una cara con respecto de otra, mediante el control del proceso de relajación, entre otros. Las distintas caras presentes en la fase anatasa, tienen propiedades muy diferentes en cuanto a la distribución de centros activos superficiales (Dzwigai et al., 2005; Arrouvel et al, 2004a; Maira et al., 2000; Vittadini et al., 1998; Hadjiivanov et al., 1996). De esta forma, con objeto de caracterizar los nuevos catalizadores se han realizado estudios TEM de los mismos. En la Figura 4.8, se comparan las imágenes obtenidas de los nuevos catalizadores tamizados con los comerciales. Tal como se puede observar, estos resultados confirman el progresivo incremento del tamaño de partícula al aumentar la temperatura de calcinación. También, se observa una mejora en la morfología poliédrica al aumentar la temperatura, de forma que las partículas de los catalizadores calcinados a

temperaturas mayores o iguales a 700 ^{o}C, tienen una morfología bipiramidal truncada con base cuadrada casi perfecta. En cambio, en el P25 y los calcinados a temperaturas inferiores, las partículas son semiesféricas, mientras que en el Hombikat es difícil de distinguir la forma de las partículas debido a la alta aglomeración.

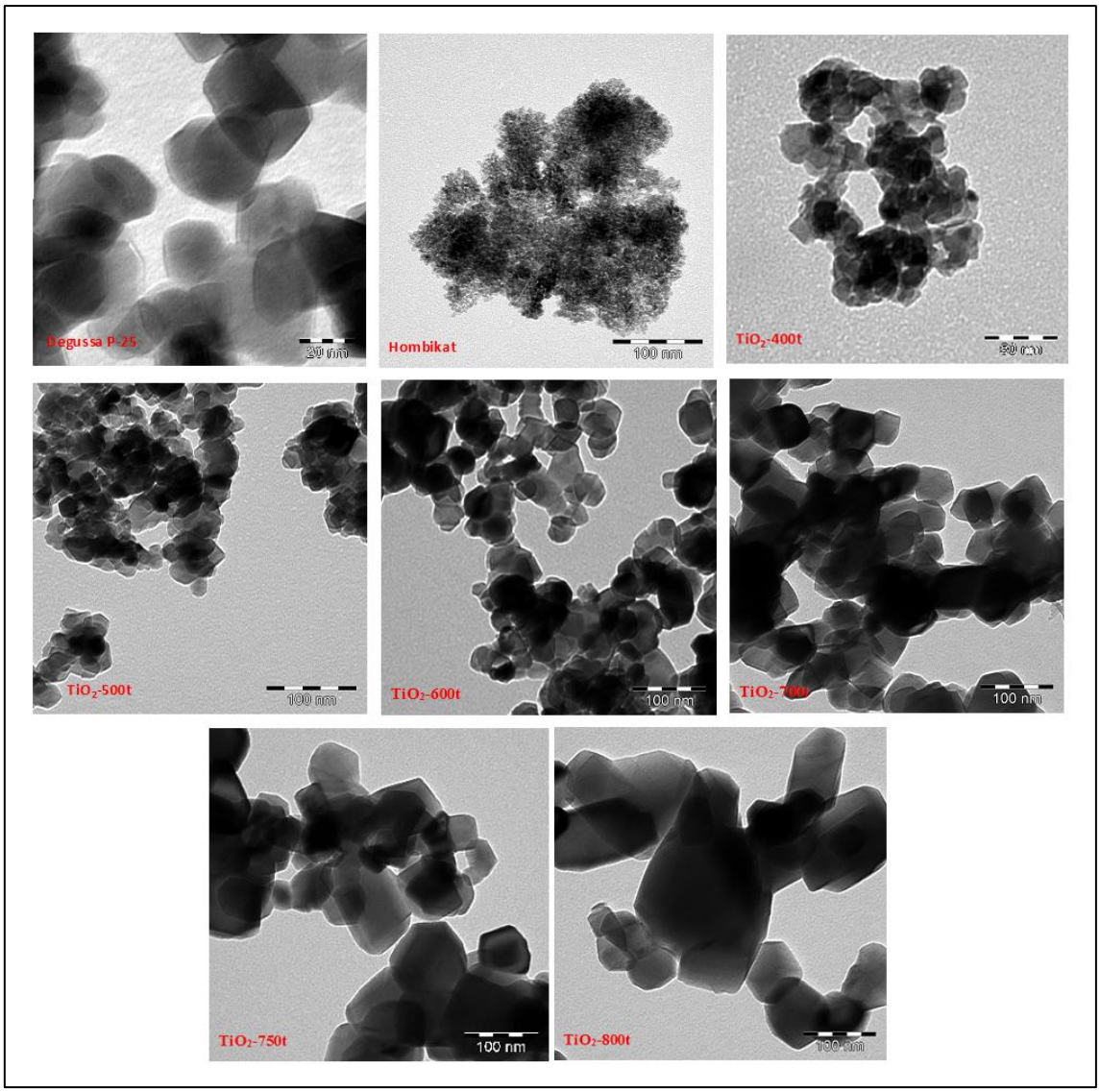


***Figura 4.8**: Fotogramas TEM.*

Distintos estudios teóricos, han determinado termodinámicamente que la forma cristalina de la fase anatasa más favorable, es una bipirámide truncada con una base cuadrada en la que están expuestas principalmente las caras superficiales (101) y (001), tal como la observada en los catalizadores TiO_2-700t, TiO_2-750t y TiO_2-800t (Arrouvel et al., 2004a; Munuera et al., 1972). También, se ha indicado que el efecto de la relajación es crucial en la morfología final de la estructura. Estos estudios

termodinámicos han indicado que la cara (001) disminuye en torno a un 23 % en el proceso de relajación (Dzwigaj et al., 2005). Por otra parte, los estudios termodinámicos han revelado que en la estructura anatasa las principales caras son la (101) y (001) sea cual sea la presión y temperatura de síntesis. Sin embargo, determinadas presiones y temperaturas no permiten la presencia de las caras (110) o (100). En cambio, ligeras modificaciones en estas variables modifica la proporción de las caras (101) y (001). Así, se indica que a bajas presiones de agua un incremento de la temperatura favorece el crecimiento de la cara (101), debido a que la eliminación de los grupos OH de la cara (001) da lugar a un incremento en la energía superficial y, consecuentemente, una disminución del área.

En este sentido, en la mayoría de las partículas observadas en los catalizadores calcinados a $T \geq 700\ ^{o}C$, se ve un crecimiento más o menos homogéneo de todas las caras expuestas. El método de síntesis utilizado, y la calcinación en la que los catalizadores están expuestos al aire en toda su superficie, parecen estar favoreciendo la morfología observada.

4.2.5.- Estudios FTIR

4.2.5.1.- Estudios de caracterización superficial FTIR

Distintos trabajos, han puesto de manifiesto como el análisis de la distribución superficial de grupos hidroxilos puede poner de manifiesto las principales caras expuestas a la superficie (Munuera et al., 1972). Estas caras, tienen diferentes distribuciones de estos grupos y, por tanto, distintos centros activos. El conocimiento de la distribución hidroxilada superficial es importante, no solo debido a que el agua es siempre la molécula mayoritaria en la superficie de estos catalizadores, sino que su distribución puede ayudar a entender el comportamiento fotocatalítico de estos materiales (Hadijjivanov et al., 1996). Se han propuesto diferentes modelos de la superficie de la anatasa. Así, algunos autores (Arrovel et al., 2004; Primet et al., 1971) han considerado que la cara (001) es la que está principalmente expuesta en la superficie, indicando que la banda de los grupos hidroxilos a mayor número de onda se atribuye a los grupos hidroxilos aislados presentes en la cara (001) (Arrovel et al, 2004). Estos grupos hidroxilos aislados, se caracterizan por estar presentes en los defectos o vacantes de oxígeno superficiales del catalizador. Por su parte, los grupos hidroxilos

presentes a menores números de onda (3660 cm^{-1} ó 3675 cm^{-1}) se atribuyen a grupos hidroxilos presentes en átomos de titanio vecinos (Martra, 2000).

De esta forma, con objeto de comparar la distribución superficial de grupos hidroxilo de los diferentes catalizadores, se han realizado espectros de los mismos en la región comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1}, ver figura 4.9.

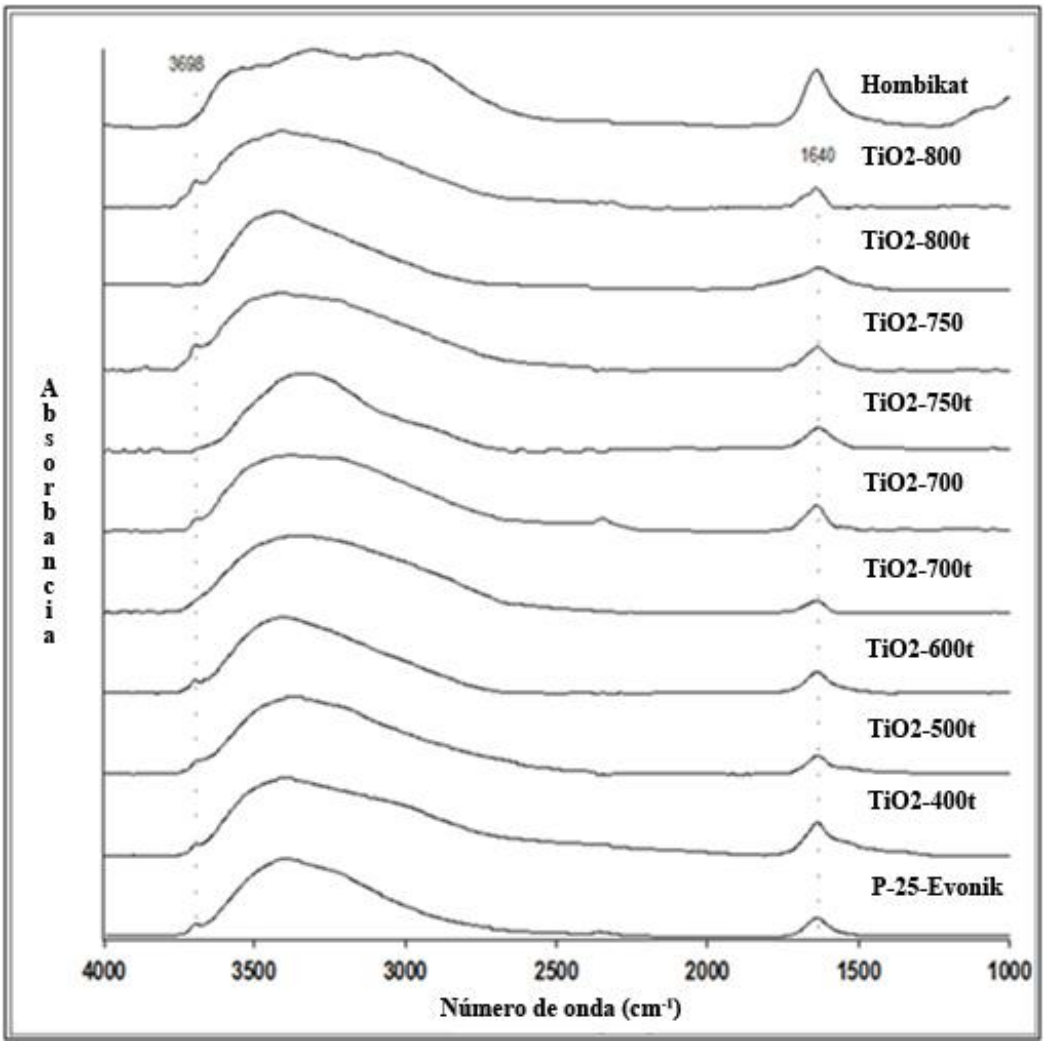


***Figura 4.9**: Espectros FTIR de la distribución de grupos hidroxilos y agua adsorbida sobre los diferentes catalizadores.*

En los catalizadores P25, TiO_2-400t, TiO_2-500t y TiO_2-600t se distinguen con claridad la banda a 3698 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilos aislados presentes en la cara (001) y en superficies con defectos (Arrovel et al, 2004; Munuera et al, 1972), una banda ancha entre 3690 y 3000 cm^{-1} atribuida grupos hidroxilos próximos entre sí, al agua adsorbida mediante puentes de hidrógeno o molecularmente sobre átomos de Ti^{4+} presentes sobre todo en la cara (101) (Mortera et al, 1988; Busca et al, 1985). En los

catalizadores tamizados calcinados a temperaturas 700 ^{o}C y superiores no se observa la banda a 3698 cm^{-1}.

Distintos estudios han indicado, que al aumentar el tamaño de partícula de la fase anatasa también se disminuyen los defectos de las partículas con lo que la velocidad de recombinación del par e-/h+ también se disminuye (Liu et al., 2008). En el análisis de los catalizadores sintetizados, parece haber una relación entre la presencia de grupos hidroxilos aislados y el crecimiento del tamaño de partícula en los catalizadores tamizados, que se relacionaría con el mayor o menor número de defectos superficiales en el catalizador. Sin embargo, en los catalizadores no tamizados y calcinados a T $\geq$ 700 ^{o}C, aún teniendo las mismas características que los tamizados en cuanto a tamaño de partícula y área superficial, parecen tener más defectos superficiales dado que presenta las bandas de los grupos hidroxilos aislados.

En el Hombikat no se observan los grupos hidroxilos aislados y las bandas en la región entre 3690 - 2600 cm^{-1} presentan intensidades relativas diferentes a las de los otros catalizadores

Los grupos hidroxilos aislados se observan en aquellos catalizadores tamizados en los que el tamaño de las caras de las partículas determinadas en los análisis TEM son < a 40 nm. Estos grupos han sido considerados como los más fotoactivos para la formación de radicales $^{\bullet}$OH.

4.2.5.2.- Estudios de FTIR de la adsorción de agua

Con objeto de caracterizar mejor estos centros mediante espectroscopia FTIR, se han realizado estudios de interacción del agua a distintos pH con algunos de estos catalizadores P25 y TiO_2-600t en los que se ha observado la presencia de grupos hidroxilos aislados y TiO_2-750t donde no se han observado estos grupos.

En los ensayos realizados con P25 (Figura 4.10), se observa un incremento de la banda a 3698 cm^{-1} y las bandas atribuidas a la presencia de agua entre 3690-3000 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} al adsorber agua a los distintos pH. A pH > 7, se observa un aumento en intensidad de la banda centrada a 3100 cm^{-1}, y un mayor aumento en intensidad de la banda a 1640 cm^{-1} formándose un hombro sobre 1630 cm^{-1}.

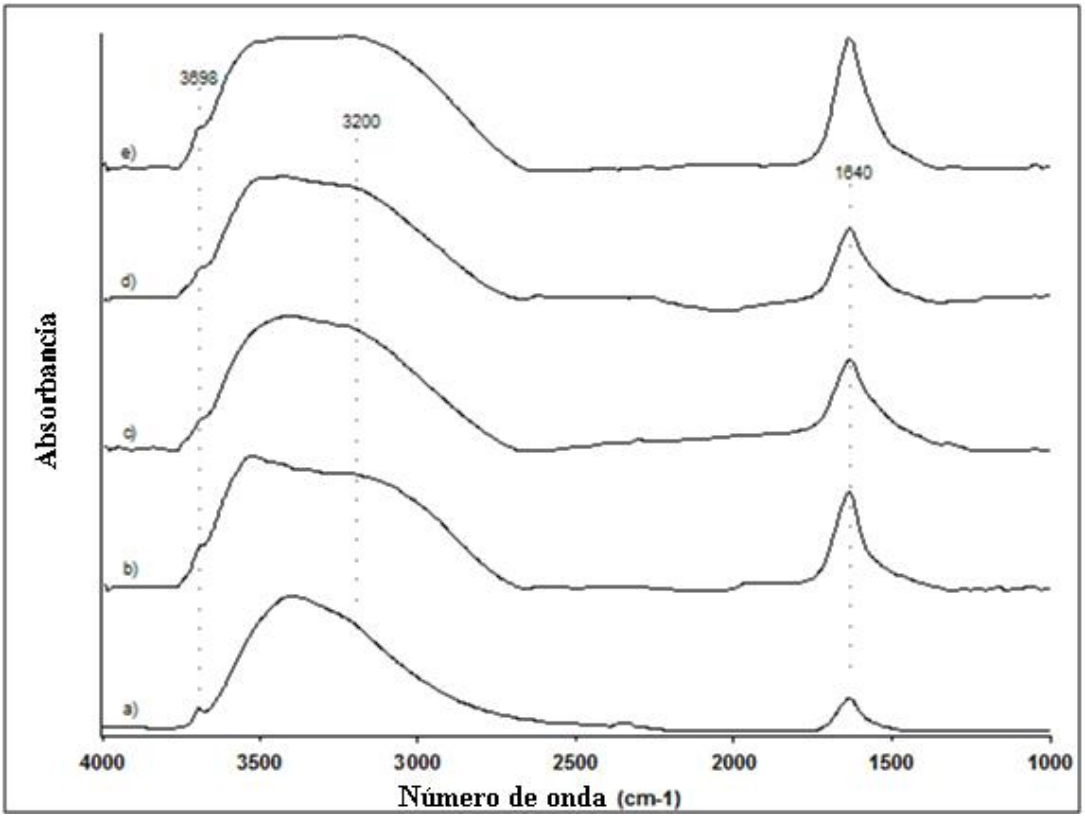


***Figura 4.10**: Espectro de FTIR de la interacción de agua a diferentes pH con P25. a) espectro de referencia, b) pH = 3, c) pH = 5, d) pH = 7 y e) pH = 9.*

En los ensayos realizados con el TiO_2-600t no se observó ningún cambio en el espectro original durante los ensayos de interacción del agua a los diferentes pH. Sin embargo, con el TiO_2-750t (Figura 4.11) al adsorber agua a pH ≤ 7 se generan grupos hidroxilos aislados (3698 cm^{-1}), se generan nuevas bandas sobre 3400 y 3200 cm^{-1} y no se observa un aumento significativo en la intensidad de la banda del agua a 1640 cm^{-1}, lo que indicaría que la adsorción de agua molecular es mínima. A pH > 7, no se observa la banda atribuida a los grupos hidroxilos aislados, y sí un desplazamiento de la banda ancha hacia menores números de onda 3250 cm^{-1}.

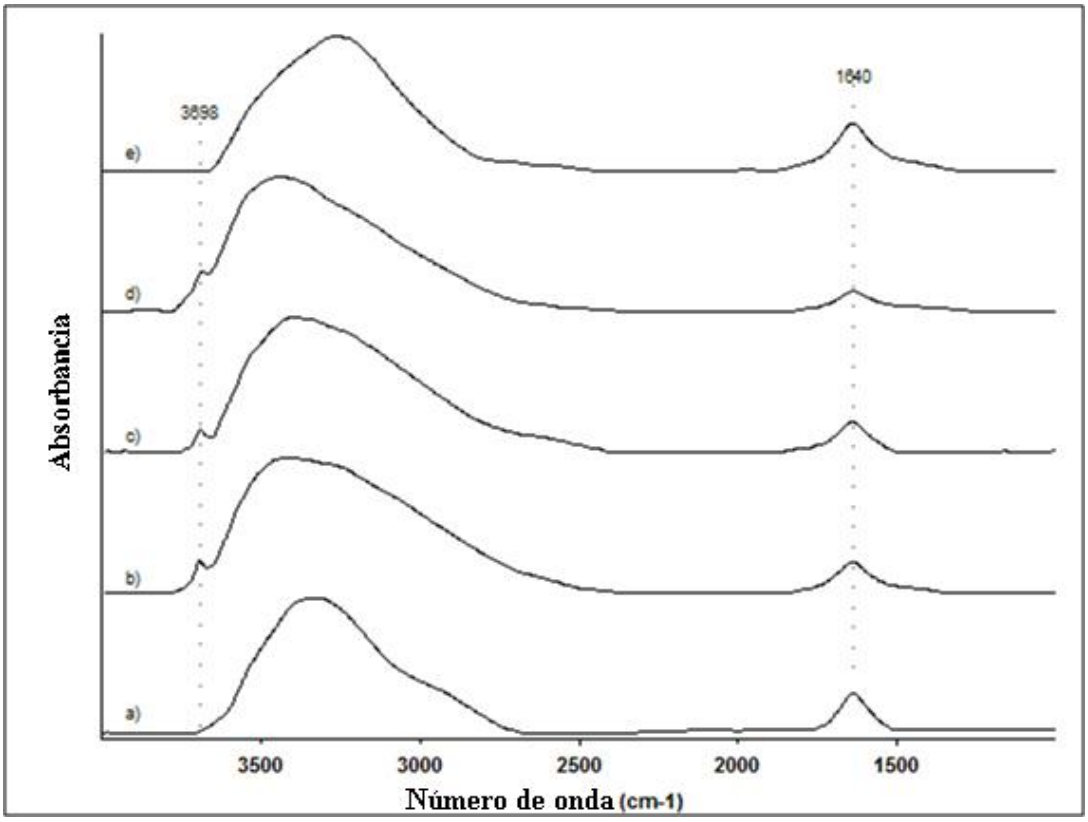
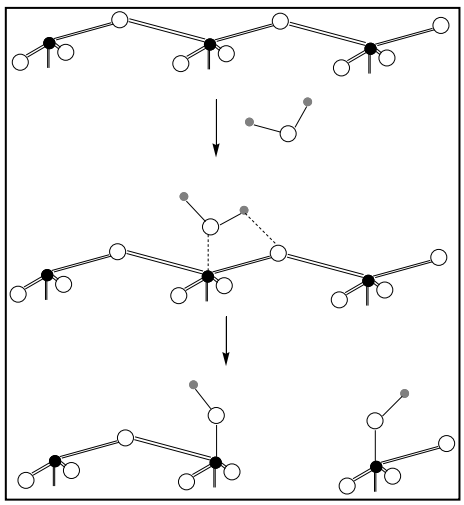


***Figura 4.11**: Espectros FTIR de la interacción de agua a diferentes pH con TiO_2-750t. a) espectro de referencia, b) pH = 3, c) pH = 5, d) pH = 7 y e) pH = 9.*

Distintos estudios, han indicado que la adsorción de agua en la superficie de la cara (001) de la anatasa es disociativa, dando lugar a la ruptura de enlaces Ti-O (Vittadini et al., 1998; Dzwigaj et al., 2005) y a la formación de grupos Ti-OH y O-H, siendo los primeros los típicos grupos hidroxilos aislados. El proceso puede esquematizarse de la siguiente forma (Esquema 4.1):



***Esquema 4.1**: Adsorción disociativa del agua en la superficie de la cara (001) de la anatasa.*

Este mecanismo de formación de grupos hidroxilos aislados, en la superficie del catalizador a partir de la interacción del agua, tiene lugar sobre todo en el TiO_2-750t a pH ≤ 7 y en el P25.

Con objeto de determinar la estabilidad de estos centros el TiO_2-750t y P25, fueron secados a 100 ± 5 ^oC y, a continuación, analizados de nuevo mediante espectroscopia FTIR. Se ha observado, que el secado regenera la superficie inicial de ambos catalizadores, obteniéndose un espectro semejante al obtenido antes de la interacción del agua, sin grupos hidroxilos aislados en el TiO_2-750t. Es decir, tiene lugar la reacción inversa a la indicada en el esquema 4.1. En cambio, en el P25 y los nuevos catalizadores calcinados a temperaturas menores a 600 ºC, las bandas de los grupos hidroxilos aislados se encuentran presentes antes de la interacción del agua.

La adsorción del agua en las superficies (101) es no disociativa (Arrouvel et al., 2004b). En los estudios FTIR, se observa una relación en la evolución de las bandas centradas a 3300 - 3400 cm^{-1} y la banda a 1640 cm^{-1} a los diferentes pH, lo que indica que estas bandas se corresponden con agua adsorbida en la cara (101). En el TiO_2-750t y TiO_2-600_t, el incremento de estas bandas durante los estudios a diferentes pH, es muy inferior o nulo respecto al observado en el P25, por lo que se podría indicar que la exposición superficial de la cara (101) en los nuevos catalizadores es mínima a diferencia del catalizador comercial.

4.2.5.3.- Estudios de adsorción de NH_3 por FTIR

Con objeto de profundizar en la caracterización superficial de estos catalizadores, se ha estudiado la interacción del NH_3, la cual permite determinar la distribución de centros ácidos de Brönsted y Lewis. Además, según se ha indicado (Davydov, 1990), la frecuencia de coordinación de NH_3 depende directamente de la electronegatividad del metal, permitiendo de este modo, caracterizar el poder aceptor de electrones de los distintos centros ácidos de la superficie. En la Figura 4.12, se muestran los espectros obtenidos de dicha interacción con los diferentes catalizadores estudiados. La interacción del NH_3 con el P25, da lugar principalmente a bandas a 1458 y 1217 cm^{-1}. También se puede observar, aunque en muy baja intensidad, una banda a 1317 cm^{-1}. La primera de estas bandas (1458 cm^{-1}), es atribuida a la interacción del NH_3 con centros ácidos de Brönsted, la segunda (1217 cm^{-1}) a centros ácidos de Lewis, y la tercera (1317 cm^{-1}) a la formación de hidracina proveniente de la ruptura del amoniaco.

Se ha estudiado también, la evolución de las bandas en la región entre 4000 y 2500 cm^{-1} durante la interacción del amoniaco. En esta interacción, se observa una disminución de la banda a 3698 cm^{-1} y ninguna otra modificación. Es decir, en este catalizador el amoniaco desplaza parcialmente los grupos hidroxilos aislados, que están presentes en vacantes o defectos de oxígeno y, por tanto, en centros con fuerte carácter de ácido de Lewis. Por tanto, la disminución de esta banda se correlaciona con la banda observada a 1217 cm^{-1} atribuida a centros ácidos de Lewis. También, se pone de manifiesto la presencia de centros ácidos de Brönsted y centros ácidos de Lewis, próximos a centros con fuerte carácter básico donde se produce la ruptura de esta molécula.

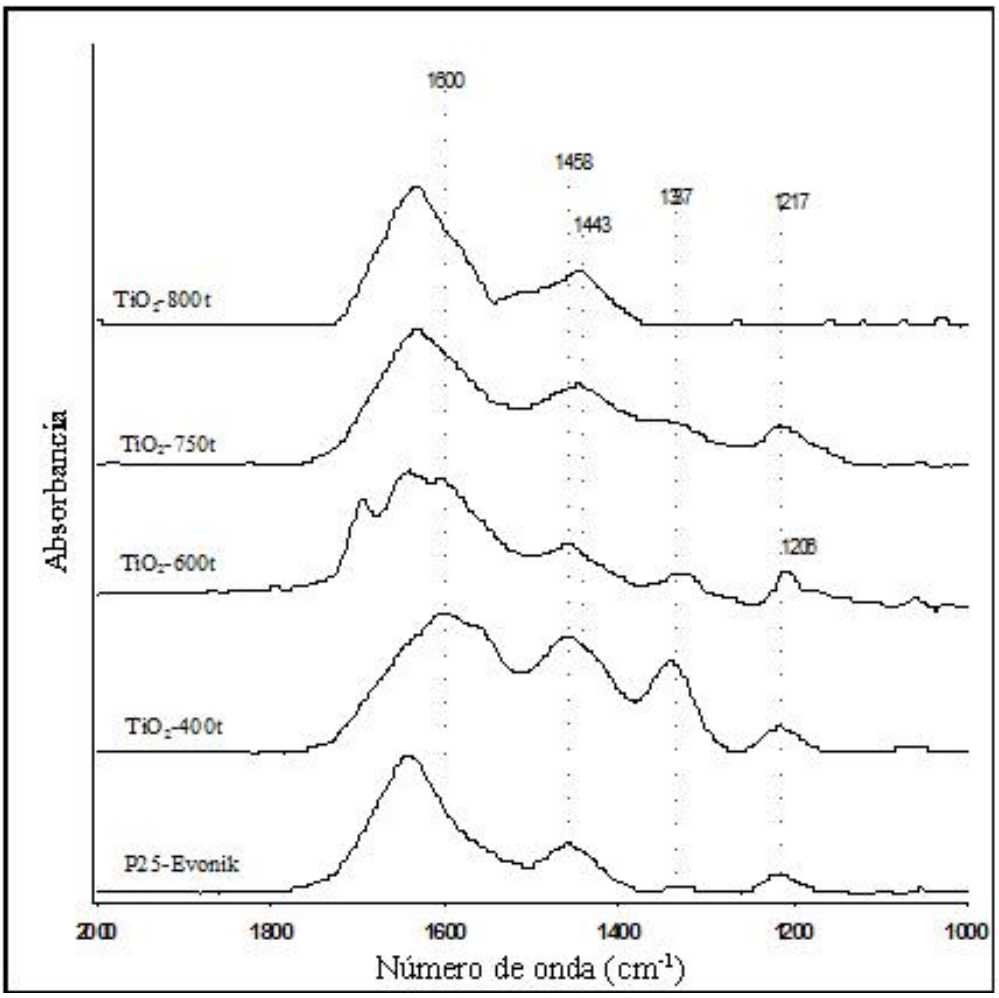


***Figura 4.12**: Espectros FTIR de la interacción del amoniaco sobre los catalizadores tamizados.*

En el espectro de la interacción del NH_3 con el TiO_2-400t, la banda atribuida a NH_4^+ (centros ácidos de Brönsted) presenta un hombro a 1443 cm^{-1}. Este hombro, se va definiendo cada vez más al aumentar la temperatura de calcinación, de forma que en el catalizador TiO_2-750t la banda atribuida a esta especie se encuentra centrada a 1443 cm^{-}

[1]. Esto indica, que en los catalizadores calcinados a mayor temperatura el enlace del NH_4^+ formado es más débil, por lo que los protones están más fuertemente unidos al catalizador (Davydov, 1990). En la banda atribuida a los centros ácidos de Lewis, también se observa una disminución del número de onda de esta banda al aumentar la temperatura de calcinación. Así, mientras en el P25 esta banda se encuentra centrada a 1217 cm^{-1}, en el TiO_2-600t se encuentra a 1206 cm^{-1}, y en el TiO_2-750t la banda se encuentra centrada a 1217 cm^{-1}, pero presenta un hombro intenso a 1206 cm^{-1}. Esta disminución del número de onda de esta vibración, es atribuida a una disminución del poder aceptor de electrones de los centros ácidos de Lewis, al aumentar la temperatura de calcinación. Por su parte, el catalizador TiO_2-800t no presenta la banda atribuida a los centros ácidos de Lewis.

Por otra parte, en los nuevos catalizadores calcinados hasta 800 ºC la interacción del NH_3 da lugar a nuevas bandas a 1600 y 1337 cm^{-1} mucho más intensas que las observadas en el P25, y que son atribuidas a la ruptura del enlace NH_2-H formando hidracina. La intensidad de estas bandas, disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, de hecho, en el catalizador calcinado a 800 ^oC estas bandas ya no se observan.

Además, en los catalizadores calcinados entre 400 y 600 ^oC se ha observado una disminución también en la intensidad de la banda a 3698 cm^{-1}, al mismo tiempo que un incremento en las bandas atribuidas al agua adsorbida.

El desplazamiento en la banda, atribuida al amoniaco adsorbido en los centros ácidos de Brönsted en estos catalizadores, puede ser debido a una interacción doble del amonio por medio de un enlace por puente de hidrógeno sobre un átomo de oxígeno vecinal. Esta interacción, pondría de manifiesto la proximidad de determinados átomos de oxígeno a diferencia del P25.

4.2.6.- Estudios de degradación

4.2.6.1.- Degradación del fenol con todos los catalizadores

En la mayoría de los estudios de caracterización de la eficiencia fotocatalítica de nuevos catalizadores, el fenol ha sido considerado como la molécula más apropiada para llevar a cabo dicho test (Agrios et al., 2006; Ambrus et al., 2008; Araña et al., 2003; Gumy et al., 2008; Hidalgo et al., 2008; Liu et al., 2008; Matos et al., 2007). Esta

molécula, además de ser altamente tóxica y estar presente en las aguas residuales de numerosos vertidos industriales, presenta un mecanismo de degradación bien establecido mediante el ataque de radicales $^{\bullet}OH$ formados a partir de agua adsorbida o grupos hidroxilos superficiales (Peiró et al., 2001; Renzi et al., 1997). Además, la distribución de los intermedios de degradación de esta molécula, hidroquinona y catecol, y la mineralización de los mismos, proporciona información muy importante acerca del comportamiento de los catalizadores estudiados.

De esta forma, en algunos estudios se ha podido relacionar la degradación fotocatalítica del fenol con la composición de fases de los catalizadores evaluados, indicando que la eficiencia fotocatalítica aumenta gradualmente con el contenido en la fase anatasa y la cristalinidad de las mismas (Tryba et al., 2007).

En otros estudios se ha puesto de manifiesto, que un incremento en el tamaño de partícula del catalizador de 3,7 a 7,8 nm favorece la degradación del fenol (Calza et al., 2007). En este último trabajo, hay que destacar que no se pudo evaluar el efecto de un mayor incremento del tamaño de partícula, debido a que se observó que el incremento del tamaño de partícula por encima de 8,5 nm daba lugar a la formación de rutilo. Sin embargo, en otros estudios se ha podido trabajar con partículas de anatasa con mayor tamaño, en el que se ha observado una mayor degradación de esta molécula al alcanzar tamaños de partícula > 48 nm (Agrios et al., 2006; Calza et al., 2007).

Sin embargo, aunque en muchos trabajos se haya podido relacionar la eficiencia fotocatalítica con el tamaño de partícula o la distribución de fases anatasa-rutilo, en los procesos fotocatalíticos son muchos los factores que influyen en el proceso y es difícil relacionarlos todos. En este sentido, es difícil encontrar un catalizador que aglutine todas las características óptimas para los procesos fotocatalíticos, aún más, cuando algunos son contrapuestos. Por ejemplo, es recomendable que un catalizador tenga una gran área superficial dado que presentará mayor número de centros de adsorción. Para alcanzar una gran área superficial, es necesario que el tamaño de partícula sea pequeño lo cual además disminuye el tiempo de migración del electrón y el hueco del seno a la superficie de las partículas (Serpone et al., 1995; Zhang et al., 1998). Sin embargo, un menor tamaño de partícula también implica una menor cristalinidad y, por tanto, un mayor número de defectos lo cual facilita la recombinación del par e^{-}/h^{+} (Fox et al., 1993; Hathway et al., 2008; Hoffman et al., 1995; Thompson et al., 2005). También por

lo general, se ha observado que partículas con menor tamaño presentan un band-gap mayor lo cual empeora la eficiencia fotocatalítica (Liu et al., 2008; Maira et al., 2000; Rivera et al., 1993).

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este apartado se ha ensayado la degradación fotocatalítica del fenol con los nuevos catalizadores que han sido caracterizados en apartados anteriores. La fotoactividad de estos nuevos catalizadores, ha sido comparada con la de los catalizadores comerciales P25 y Hombikat-100. El objetivo final de este estudio, es determinar si alguno de los nuevos catalizadores aglutina el mayor número de propiedades positivas, para mejorar la eficiencia del catalizador comercial P25.

En la Figura 4.13, se muestran las constantes aparentes de velocidad de la desaparición del fenol (k_{app}) (ecuación 1.2) con los diferentes catalizadores. Las k_{app} de los nuevos catalizadores sintetizados, tamizados y no tamizados, aumentan progresivamente al aumentar la temperatura de calcinación hasta 750 ^{o}C, a temperaturas mayores la constante cinética disminuye drásticamente.

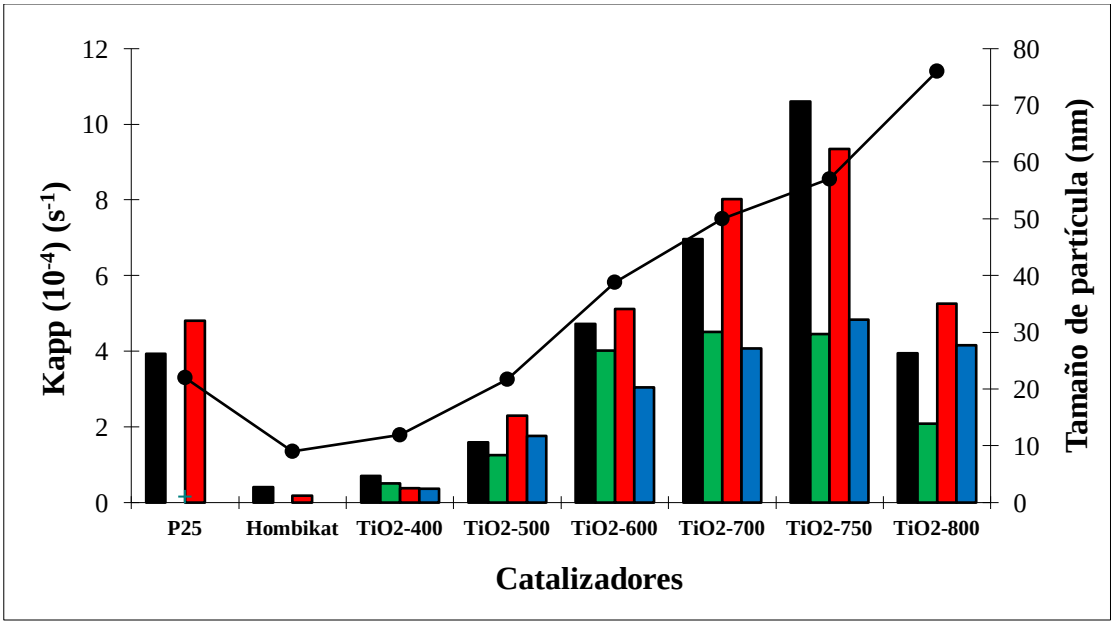


Figura 4.13: *Constante aparente de la velocidad de degradación del fenol con H_2O_2 (■ tamizado, ■ sin tamizar) y sin H_2O_2 (■ tamizado, ■ sin tamizar) comparada con el tamaño de las partículas de anatasa de los catalizadores ●.*

Hay que destacar, que la k_{app} del P25 es 2,7 veces inferior a la del TiO_2-750t e intermedia entre la del TiO_2-700t y TiO_2-800t. Por otra parte, el catalizador TiO_2-750t

tiene un área superficial mucho más pequeña que el catalizador comercial, si el análisis se hiciese teniendo en cuenta este parámetro, la k_{app} de este catalizador sería más de 7 veces superior a la del P25.

Tal como se puede observar en la figura 4.13, el incremento en la k_{app} de los nuevos catalizadores y de los comerciales, se relaciona perfectamente con el incremento del tamaño de partícula de la fase anatasa. Sólo el TiO_2-800t no sigue esta tendencia. Esto es probablemente debido, a que en este catalizador, como se indicó en el estudio de caracterización, la proporción de fase anatasa es muy pequeña (< 35 %). Estos resultados se relacionan con los obtenidos por otros autores que también observaron un incremento importante en la velocidad de degradación del fenol al aumentar el tamaño de partícula, aunque no tan intenso como el observado en los nuevos catalizadores utilizados en el presente trabajo (Agrios et al., 2006). En este último, estudio Agrios et. al., trabajaron con catalizadores comerciales (Millenium Chemical titania) PC10, PC50, PC105 y PC500, con áreas superficiales de 10, 54, 85-90 y 317 $m^2.g^{-1}$ y tamaño de partícula de 65-75, 20-30, 15-25 y 5-10 nm respectivamente. En este trabajo, se atribuyó la mejora en la eficiencia fotocatalítica, a que al aumentar la temperatura de calcinación se produce un aumento de la cristalización y, con ello, se reducen los defectos en el catalizador. La reducción de defectos, disminuye la velocidad de recombinación del par e^-/h^+ y, con ello, facilita la formación de radicales. Esta interpretación, se relaciona con los resultados obtenidos con los nuevos catalizadores probados en el presente trabajo.

Por otra parte, en los nuevos catalizadores utilizados en los estudios de caracterización, también se observó una importante disminución en la concentración de grupos hidroxilos aislados superficiales al aumentar la temperatura de calcinación. Estos grupos, como se ha indicado, se encuentran localizados en defectos y/o vacantes de oxígeno presentes en la superficie (Araña et al., 2007). En los estudios de caracterización realizados con estos catalizadores, se observó la formación de grupos hidroxilos aislados como consecuencia de la interacción y ruptura de la molécula del agua en determinados centros. Estos grupos, pueden ser los responsables de la formación de radicales en estos catalizadores.

En los catalizadores tamizados calcinados hasta 600 ^oC (Figura 4.13), la k_{app} es sólo ligeramente superior a la de los no tamizados a la misma temperatura. En cambio, a temperaturas de calcinación superiores la k_{app} de los catalizadores tamizados, es casi el

doble de la de los no tamizados. En los catalizadores no tamizados a temperaturas superiores a 600 ^{o}C, se observó en los estudios de caracterización mediante FTIR, una distribución de grupos hidroxilos aislados similar a la de los catalizadores tamizados a temperaturas inferiores a 600 ^{o}C. Como se ha indicado, estos grupos se encuentran presentes en defectos o vacantes de oxígeno superficiales del catalizador. Esto indicaría, que en los catalizadores no tamizados existe un mayor número de defectos que en los tamizados, por lo que la velocidad de recombinación es mayor y, por ello, la degradación menor. Es decir, la tamización del catalizador parece ser un aspecto fundamental para la eficiencia del catalizador. Como se indicó en la sección de síntesis, el acceso del aire a toda la superficie del catalizador parece ser un factor determinante.

Otro de los parámetros considerados de importancia en un proceso fotocatalítico es la mineralización. De esta forma, en la Figura 4.14 se muestra la evolución de la constante aparente de mineralización ($k_{app\text{-}TOC}$) de todos los catalizadores durante la degradación del fenol. La tendencia de la $k_{app\text{-}TOC}$ es similar a la de la k_{app} observándose un incremento al aumentar la temperatura de calcinación hasta 750 ºC. Sólo la $k_{app\text{-}TOC}$ del TiO_2-750t mejora la del P25. En otros estudios de investigación, en los que han comparado distintos catalizadores comerciales con diferentes áreas superficiales y tamaño de partícula (Gumy et al., 2008), no se observó ni relación entre la degradación y el tamaño de partícula, ni entre la degradación y la mineralización. En este estudio se indicó, que la mineralización empeoraba en aquellos catalizadores con menor área superficial. Si comparamos las k_{app} y las $k_{app\text{-}TOC}$ (Figura 4.14) de los diferentes catalizadores, tampoco observamos una relación perfecta en las mismas. Sin embargo, si comparamos las mismas constantes obtenidas, considerando el área superficial de los catalizadores, se observa una relación perfecta (Figura 4.14).

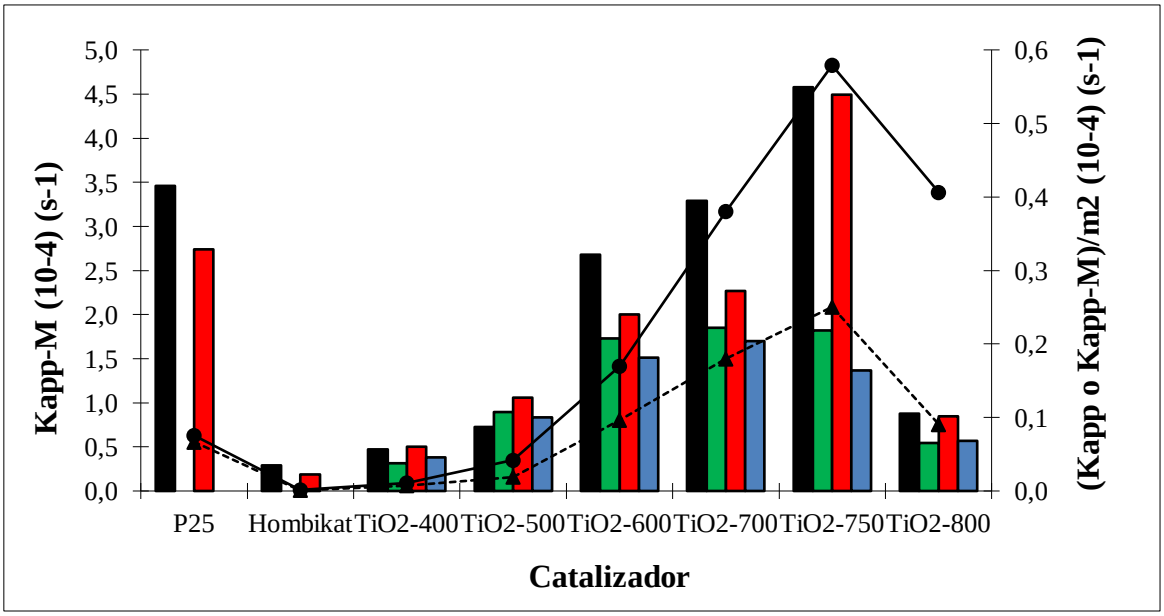


***Figura 4.14**: Constante aparente de la velocidad de mineralización del fenol con H_2O_2 (■ tamizado, ■ sin tamizar) y sin H_2O_2 (■ tamizado, ■ sin tamizar). En la misma figura se comparan las $K_{degracion}$/área superficial (●) y $K_{mineralización}$/área superficial (▲).*

Por otra parte, en esta figura se puede observar que en los catalizadores con menor tamaño de partícula (< 25 nm) las k_{app} y las $k_{app\text{-}TOC}$ son muy similares. Sin embargo, al aumentar el tamaño de partícula las diferencias se van incrementando progresivamente. La mayoría de los intermedios de degradación del fenol, se degradan por medio del ataque de radicales hidroxilo. Sin embargo, algunos de dichos intermedios, como los ácidos carboxílicos, pueden degradarse por la reacción de Kolbe, reaccionando directamente con los huecos. Las mayores diferencias en las k_{app} y las $k_{app\text{-}TOC}$ observadas en los catalizadores calcinados a más altas temperaturas, evidencian una mayor diferencia entre los mecanismos de degradación por medio de radicales y los que tienen lugar mediante la reacción de Kolbe. Se ha seguido también, la evolución de los intermedios dihidroxilados del fenol (catecol e hidroquinona) durante el proceso. De esta forma, en la Figura 4.15 se muestra dicha evolución durante los primeros 90 minutos de reacción con los catalizadores tamizados y el P25. Las concentraciones de catecol producidas durante la degradación del fenol con los catalizadores TiO_2-400t y TiO_2-500t, son similares a las del P25 y muy inferiores a las obtenidas con los otros catalizadores. En TiO_2-600t, TiO_2-700t y TiO_2-750t aumentan al aumentar la k_{app}. En cambio, el catalizador TiO_2-800t no sigue esta tendencia, siendo similar o superior a la del TiO_2-700t aunque este último tiene una k_{app} superior.

Las concentraciones de hidroquinona, determinadas durante la degradación con el P25, son similares a las obtenidas con los catalizadores calcinados a mayores temperaturas. Las relaciones obtenidas entre las concentraciones de hidroquinona y catecol, son muy diferentes según el catalizador usado. En la Figura 4.16, se muestran los cocientes entre las concentraciones de hidroquinona y catecol obtenidas para cada catalizador. Las concentraciones de hidroquinona, obtenidas con el P25, son entre 2 y 6 veces más altas que las del catecol según el tiempo de degradación. En los nuevos catalizadores esta relación disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, siendo en el catalizador TiO_2-750t del orden de 0,6 entre los 15 y 60 primeros minutos de degradación.

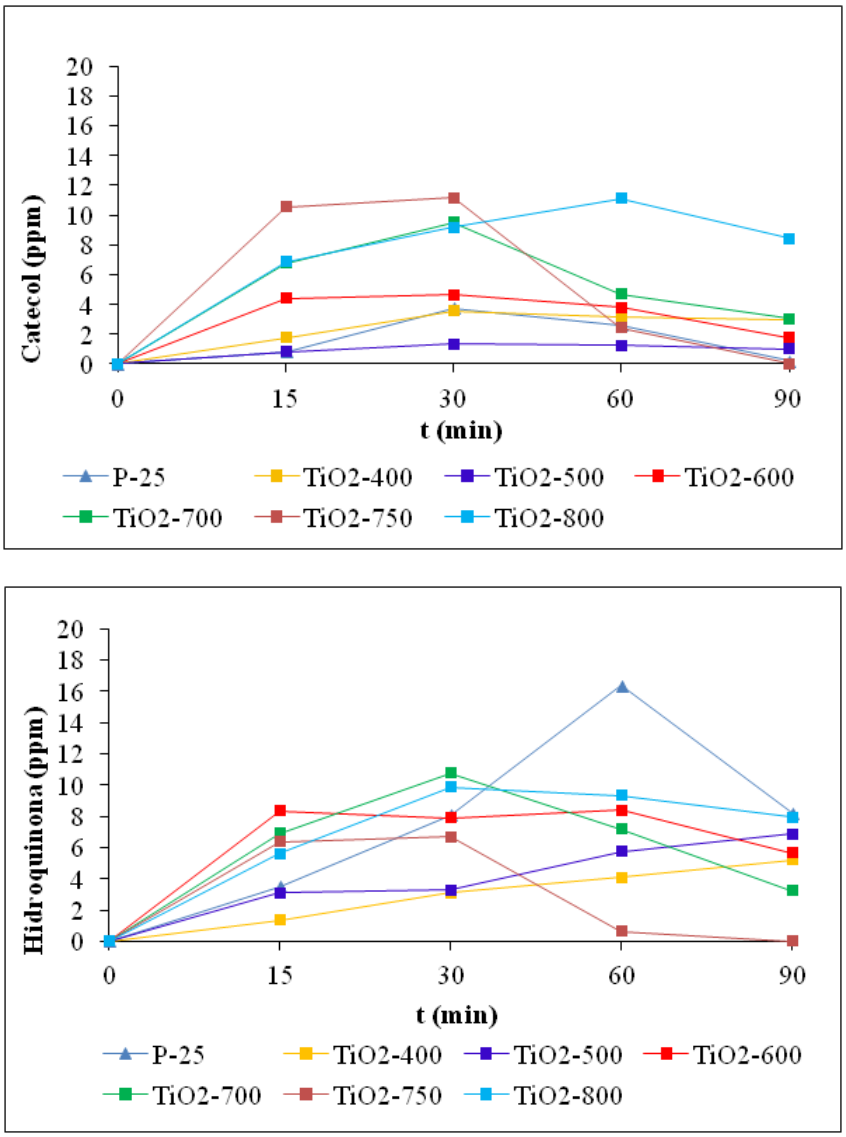


***Figura 4.15**: Concentraciones de Catecol e hidroquinona determinadas durante la degradación del fenol con cada catalizador tamizado.*

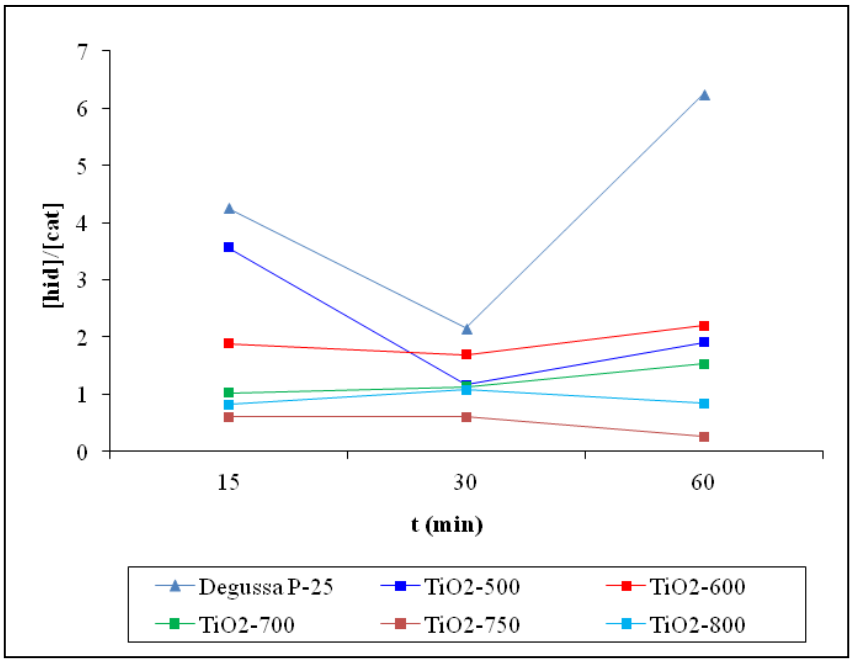


***Figura 4.16**: Relación entre las concentraciones de hidroquinona y catecol (Hid/cat) obtenidas durante los primeros minutes de degradación del fenol.*

4.2.6.1.1.- Ensayos en planta piloto solar

Adicionalmente a los estudios de degradación realizados a escala de laboratorio, se hicieron ensayos de degradación en una planta piloto solar, utilizando los catalizadores P25 y TiO_2-750t a las condiciones indicadas en el apartado 2.2.2.2. Los resultados obtenidos de estos estudios, corroboraron los ya observados en el laboratorio. El catalizador TiO_2-750t fue más eficiente que el P25 en la degradación del fenol. El TiO_2-750, degradaba el sustrato completamente a un tiempo acumulado de 270 min, correspondiente a una energía acumulada de 32,6 $kJ.l^{-1}$. Por su parte, el P25 degradó el sustrato completamente a un tiempo acumulado de 390 min, correspondiente a una energía acumulada de 32,6 $kJ\ l^{-1}$. Con respecto a la mineralización, prácticamente no se observaron diferencias entre ambos catalizadores, sin embargo, los resultados de toxicidad mostraron que el TiO_2-750t fue mucho más eficiente que el P25.

4.2.6.1.2.- Ensayos de sedimentación de P25 y TiO_2-750t

Los ensayos de sedimentación con ambos catatalizadores, se realizaron a pH natural, con solución de 0,53 mM de fenol mineralizada completamente (TOC = 0) y pH cercano al punto de isoeléctrico tal como se explica en el apartado 2.2.1.7. En todas las pruebas realizadas se determinó que el TiO_2-750 sedimenta más rápidamente que el P25, lo cual le confiera un aspecto muy importante en su aplicación industrial.

4.2.6.2.- Concentración de H_2O_2 producida durante la degradación del fenol

Algunos estudios han indicado que existe una relación óptima de H_2O_2 que da lugar a un recubrimiento superficial el cual permite alcanzar la más alta eficiencia fotocatalítica (Jenny y Pichat, 1991). Dado que durante el proceso fotocatalítico, se puede llegar a formar este oxidante se ha realizado el seguimiento de la concentración del mismo durante la degradación del fenol (Figura 4.17). Como se puede observar, durante los primeros 60 minutos de reacción el catalizador TiO_2-750t es el que más H_2O_2 produce. A partir de este tiempo de reacción, en los catalizadores más reactivos la concentración de este oxidante disminuye debido probablemente a reacciones paralelas.

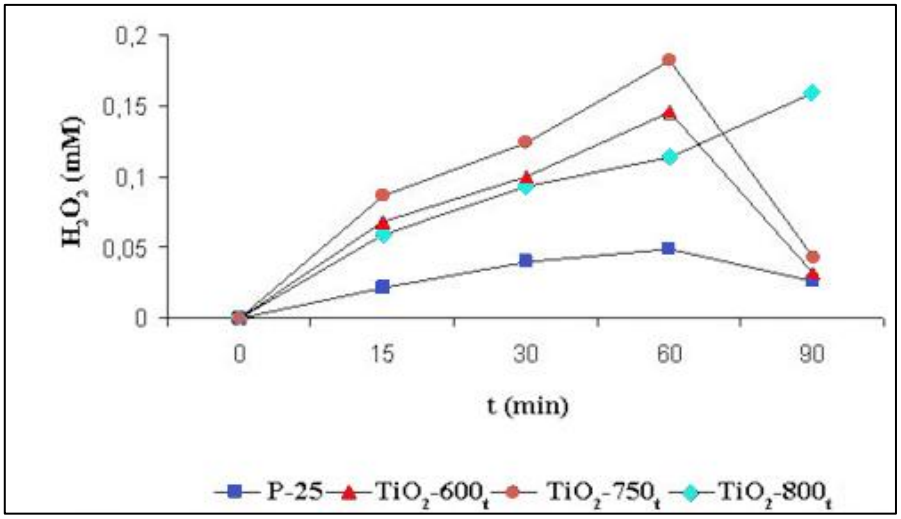


Figura 4.17*. Concentración de H_2O_2 producida durante la degradación del fenol.*

4.2.6.3.- Degradación del fenol en presencia de H_2O_2

El H_2O_2, es un oxidante altamente utilizado en fotocatálisis para mejorar la eficiencia fotocatalítica del proceso. Este es capaz de reaccionar con los electrones fotogenerados mediante la reacción (4.1), generando nuevos radicales ·OH (Dionysiou et al., 2004).

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^- \qquad (4.1)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH \qquad (4.2)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O \qquad (4.3)$$

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (4.4)$$

En el presente trabajo, se ha querido también evaluar y comparar el efecto del H_2O_2 con los nuevos catalizadores. Así, en la Figura 4.18, se comparan también las constantes aparentes de la degradación del fenol en presencia de H_2O_2 ($k_{app\text{--}H2O2}$) con las k_{app}. La $k_{app\text{-}fenol\text{--}H2O2}$ del Degusta P25 y la de la mayoría catalizadores calcinados, aumenta ligeramente respecto a la k_{app}. Sólo en algunos catalizadores como TiO_2-750t tamizado y los no tamizados TiO_2-600 y TiO_2-700 la $k_{app\text{-}fenol\text{--}H2O2}$ disminuye ligeramente respecto a la k_{app}. En estos casos, puede que la reacción (4.3) se esté favoreciendo y, por ello, se ralentice la degradación. En cuanto a la mineralización, la mayoría de los catalizadores en los que la $k_{app\text{-}fenol\text{--}H2O2}$ aumenta la $k_{app\text{-}Min\text{--}H2O2}$ disminuye.

Se ha analizado también, la velocidad de degradación del H_2O_2 durante los estudios de degradación. En la Figura 4.18, se muestran las constantes aparentes de degradación del H_2O_2 en estudios realizados con fenol ($k_{app\text{-}H2O2\text{-}fenol}$). La $k_{app\text{-}H2O2\text{-}fenol}$ del P25 y Hombikat son ligeramente superiores a las de los nuevos catalizadores. Sin embargo, $K_{app\text{-}H2O2\text{-}fenol}/m^2$ del TiO_2-750t es superior a la de todos los catalizadores.

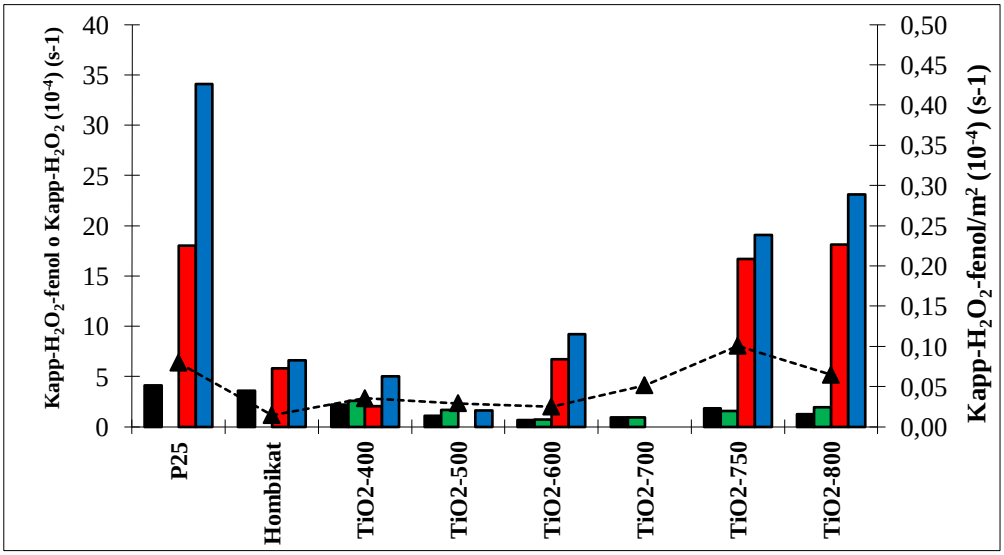


***Figura 4.18**: Constante de degradación del H_2O_2 durante la degradación del fenol en presencia de H_2O_2 (■ tamizado, ■ sin tamizar) y en estudios sin fenol (■ aire, ■ con N_2 con los catalizadores tamizados). También se muestra la constante aparente de degradación del H_2O_2 con fenol /área superficial (▲).*

Se ha estudiado también la degradación del H_2O_2 sólo, con aire, y sin aire (en atmósfera de nitrógeno). En la Figura 4.18, se muestran las constantes aparentes con aire ($k_{app\text{-}H2O2\text{-}aire}$) y en atmósfera inerte con N_2 ($k_{app\text{-}H2O2\text{-}N2}$) realizada con los catalizadores tamizados. La $k_{app\text{-}H2O2\text{-}airr}$ del P25 es más de 4 veces superior a la $K_{app\text{-}H2O2\text{-}fenol}$, mientras que en el TiO_2-750t la primera es más de 9 veces superior. Es decir,

el fenol está inhibiendo la reacción (4.1) y esta inhibición es superior en el TiO_2-750t. También se pone de manifiesto una mayor competencia entre el oxígeno y H_2O_2 en el P25 que en el TiO_2-750t. Por otra parte, hay que destacar que en los catalizadores calcinados a menor temperatura la $k_{app\text{-}H2O2\text{-}aire}$ o la $k_{app\text{-}H2O2\text{-}N2}$ son del mismo orden que las $k_{app\text{-}H2O2\text{-}fenol}$.

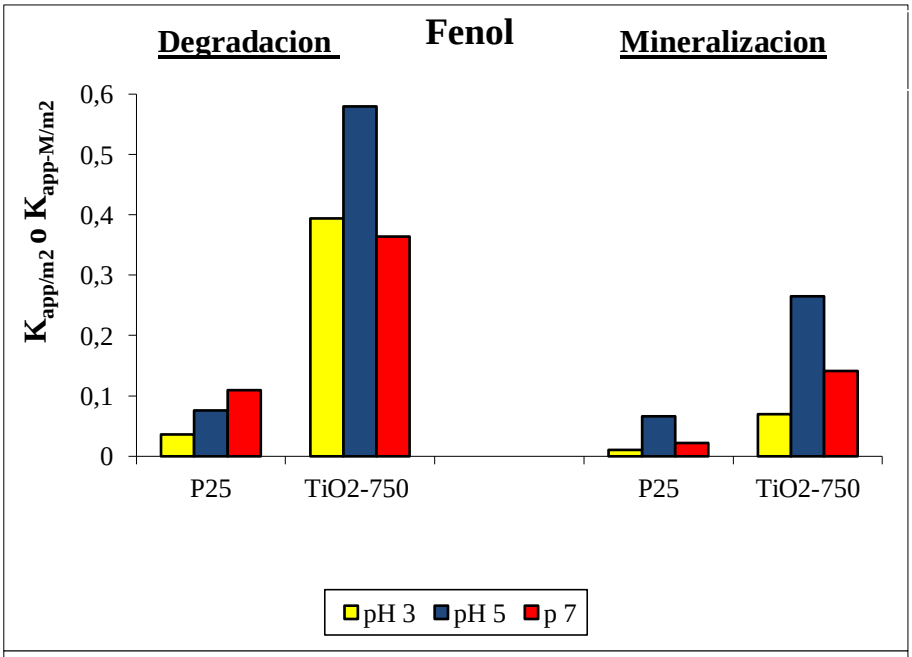
El H_2O_2 interacciona con los grupos hidroxílicos superficiales del catalizador mediante la reacción.

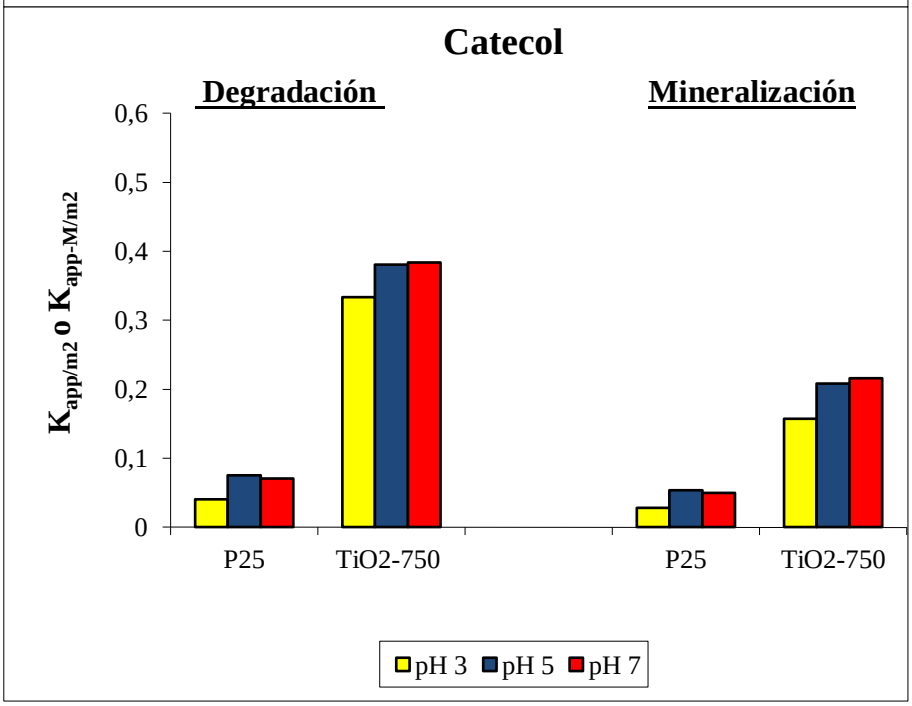
$$\text{Ti-OH} + H_2O_2 \rightarrow \text{Ti-OOH} + H_2O \qquad (4.5)$$

También se ha señalado, que las diferencias observadas entre la degradación del H_2O_2 sólo, y en presencia de fenol, se pueden deber a la reacción del fenol con los grupos hidroxilos responsables de la formación de los radicales ·OH que intervienen en la reacción (4.3) (Araña et al., 2007). Sin embargo, parece que la afinidad del fenol por estos grupos hidroxilos en el catalizador TiO_2-750t es mayor que en el P25, dado que en el primero se produce una mayor ralentización de la velocidad de degradación del H_2O_2.

4.2.6.4.- Degradación del fenol, catecol e hidroquinona a diferentes pH

En los estudios de degradación del fenol, además de las importantes diferencias en las constantes aparentes, se han determinado distintas proporciones de intermedios generados (hidroquinona y catecol) y diferentes afinidades entre la interacción del fenol y el H_2O_2 con el P25 y los nuevos catalizadores. Con objeto de determinar, si estas diferencias se deben a diferentes velocidades de degradación de estos intermedios, o a la mayor o menor adsorción de los mismos, se han realizado estudios comparativos de la degradación del fenol, catecol e hidroquinona a diferentes pH. Estos estudios, se han realizado sólo con el P25 y el catalizador que mejor comportamiento fotocatalítico ha presentado, el TiO_2-750t. En la Figura 4.19, se comparan las constantes aparentes de velocidad de degradación de estos catalizadores por área superficial. Las $k_{app\text{-}catechol}$ son ligeramente inferiores a las $k_{app\text{-}fenol}$, mientras que las $k_{app\text{-}hidroquinona}$ son muy similares entre a las $k_{app\text{-}fenol}$ en ambos catalizadores. En cambio la $k_{app\text{-}Min\text{-}fenol}$ a pH = 3 y 7 es significativamente inferior a las, $k_{app\text{-}Min\text{-}catechol}$ y la $k_{app\text{-}Min\text{-}hidroquinona}$ a estos mismos pH en el P25. Por su parte, las $k_{app\text{-}fenol}$ a pH = 3 y 7 con el catalizador TiO_2-750t son inferiores a las obtenidas a pH = 5, y del mismo orden que las $k_{app\text{-}catechol}$ y la $k_{app\text{-}hidroquinone}$. Las constantes de mineralización siguen la misma tendencia en este catalizador.


Fenol
Degradacion
Mineralizacion
$K_{app/m2}$ o $K_{app-M/m2}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
P25
TiO2-750
P25
TiO2-750
pH 3
pH 5
p 7


Catecol
Degradación
Mineralización
$K_{app/m2}$ o $K_{app-M/m2}$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
P25
TiO2-750
P25
TiO2-750
pH 3
pH 5
pH 7

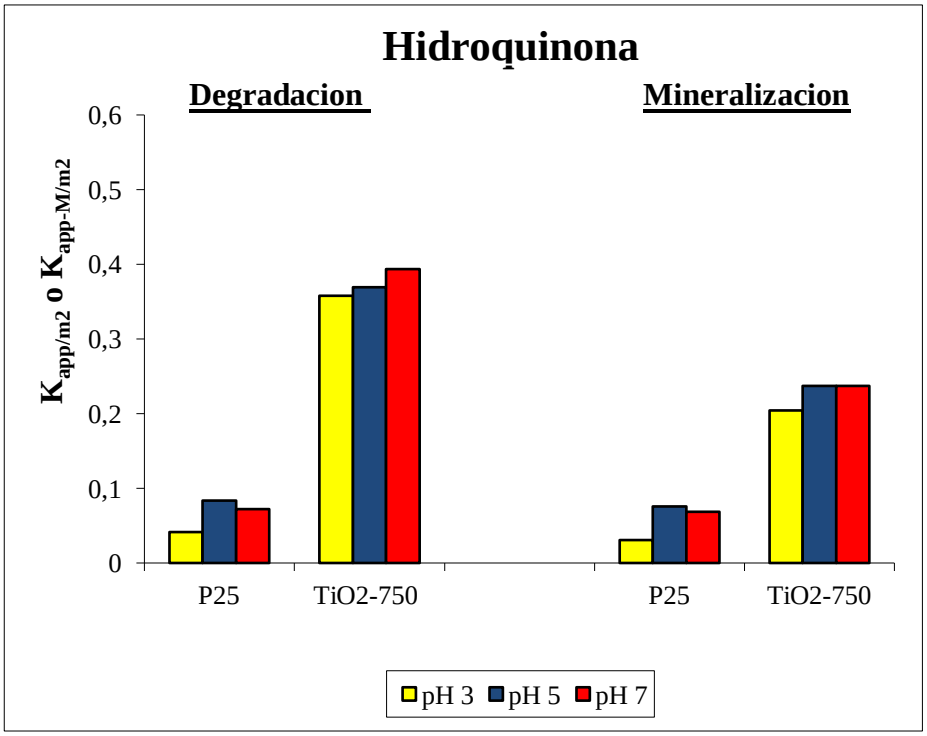


Figura 4.19: *Constante de degradación y mineralización del fenol, catecol e hidroquinona dividida por el área superficial a diferentes pH*

Estos resultados determinan, que en primer lugar, el TiO_2-750t no solo presenta una velocidad de degradación mucho mayor que el P25 en la degradación del fenol, sino también en la de sus intermedios. Por otra parte, las $k_{app\text{-}fenol}$, $k_{app\text{-}catecol}$ y la $k_{app\text{-}hidroquinona}$ son muy similares entre sí en ambos catalizadores, por lo que las diferencias observadas en la distribución de intermedios durante la degradación del fenol se debe atribuir a otros factores.

4.2.7.- Estudios FTIR y de adsorción del fenol, catecol e hidroquinona

4.2.7.1.- Estudios FTIR del Fenol

Con objeto de profundizar en el conocimiento del diferente comportamiento fotocatalítico observado, principalmente entre el P25 y el TiO_2-750t, se han realizado estudios FTIR y de adsorción de la interacción del fenol, catecol e hydroquinona con los mismos.

Los espectros FTIR de la interacción del fenol (Figure 4.20) con el P25 en la región entre 1800 y 1000 cm^{-1}, indican la desaparición de la banda a 1370 cm^{-1} atribuida a la vibración δOH y un importante desplazamiento de la banda atribuida a la vibración

νC-O desde 1228 a 1266 cm^{-1} (Davidov et al., 1990). En cambio, la interacción con el catalizador TiO_2-750t da lugar también a la desaparición de la banda atribuida a la vibración δOH y un menor desplazamiento de la banda atribuida a la vibración νC-O. En la región de los grupos hidroxilos (4000 y 2500 cm^{-1}), después de la interacción, el espectro del P25 es similar al de referencia, sin embargo, en el TiO_2-750t se observan las bandas de los grupos hidroxilos aislados (3698 cm^{-1}) al igual que en los estudios de caracterización de la interacción del agua realizados con este catalizador.

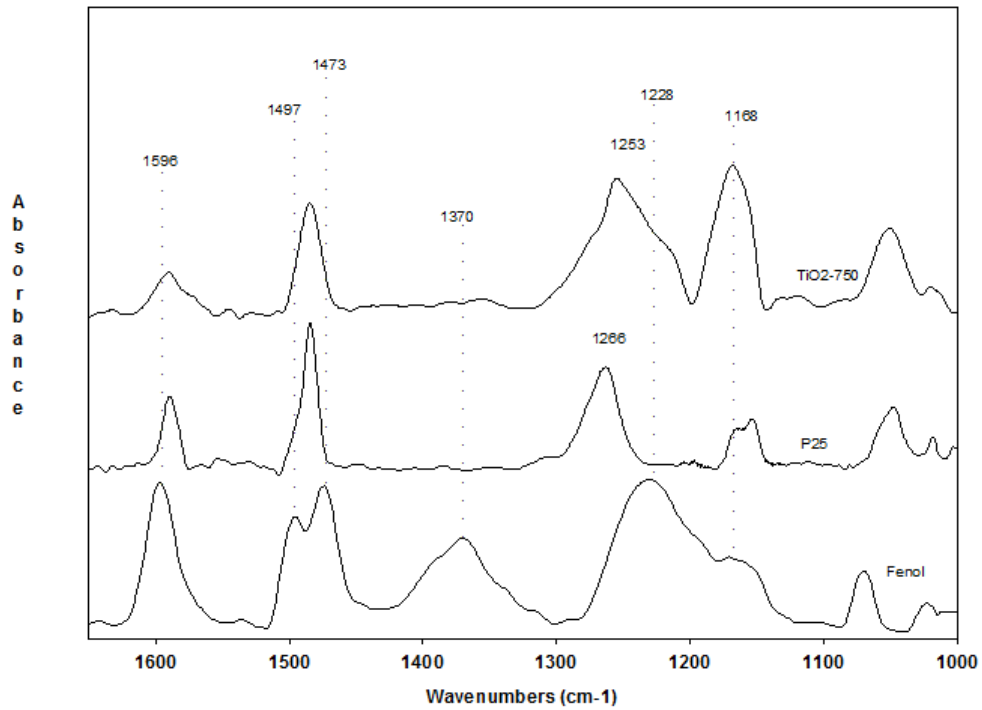


Figura 4.20 (A): *Espectros FTIR de la interacción del fenol con el P25 y TiO_2-750t en las regiones entre 1800-1000 cm^{-1}.*

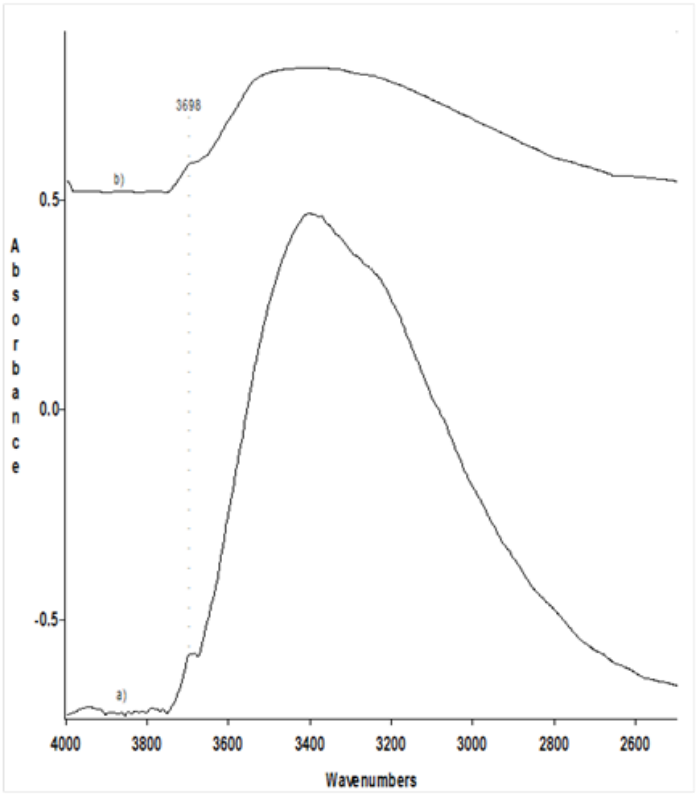
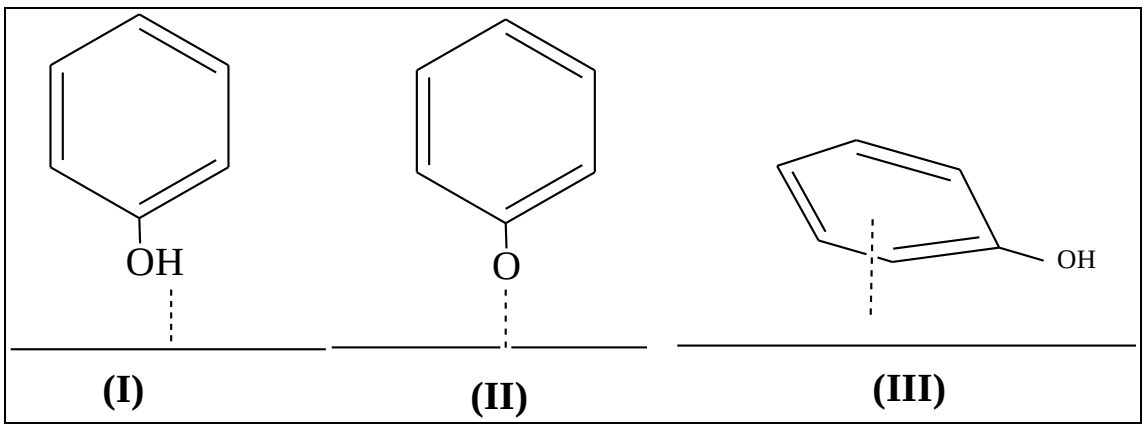


Figura 4.20 (B): *Espectros FTIR de la interacción del fenol con el P25 y TiO_2-750t en las regiones entre 4000-2600 cm^{-1}.*

En el Esquema 4.2, se observa que la interacción del fenol con la superficie puede tener lugar mediante puentes de hidrógeno (estructura I), mediante la formación de un fenolato por la interacción con grupos hidroxilo de fuerte carácter básico (estructura II) o mediante puentes de hidrógeno del anillo aromático con centros ácidos de Brönsted (estructura III)



Esquema 4.2*: Posibles interacciones entre el fenol y la superficie del fotocatalizador.*

En ambos catalizadores parece que la interacción está teniendo lugar principalmente mediante la formación del fenolato (estructura II) aunque la naturaleza de este en el TiO_2-750t parece diferente a la del P25. Tampoco se puede descartar la presencia de las otras estructuras a concentraciones más bajas que las estudiadas en este trabajo.

Los estudios de adsorción realizados (Figura 4.21), indican que la adsorción del fenol en el P25 es máxima a pH = 5 y mínima a pH = 3. El hecho de observar un máximo de adsorción a pH = 5 implica, como se ha indicado anteriormente, que la interacción del fenol en este catalizador es un mezcla entre fenolato y mediante puentes de hidrógeno. Al ser la adsorción mayor a pH = 7 que a 3 indicaría una mayor proporción de interacciones mediante fenolato. En cambio, en el TiO_2-750 la adsorción es máxima a pH = 3, indicando que en este catalizador la interacción es preferiblemente mediante puentes de hidrógeno. La adsorción por área superficial del fenol en el TiO_2-750t es superior a la del P25 en todos los valores de pH estudiados.

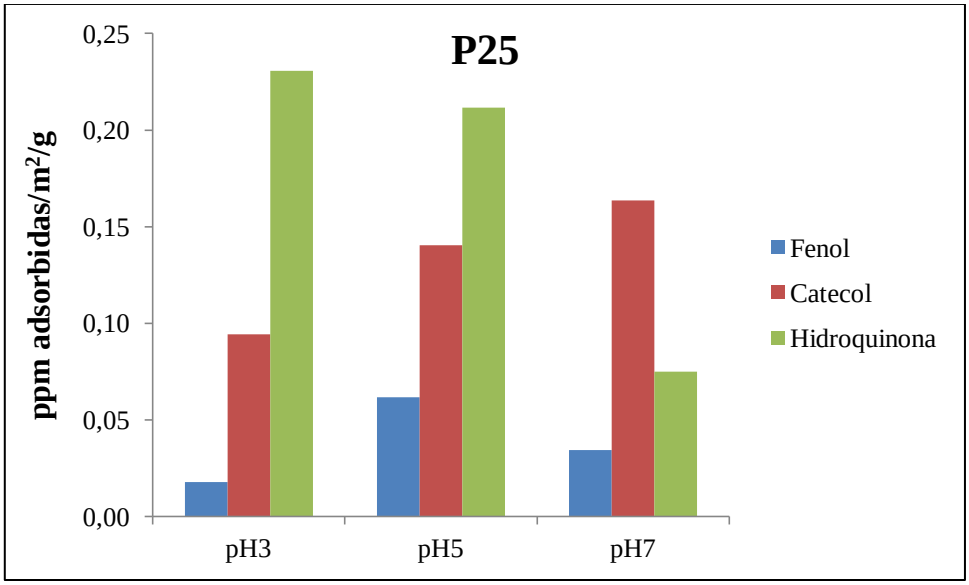


***Figura 4.21 (A)**: Estudios de adsorción del fenol, catecol e hidroquinona (50 ppm) a diferentes pH con el P25.*

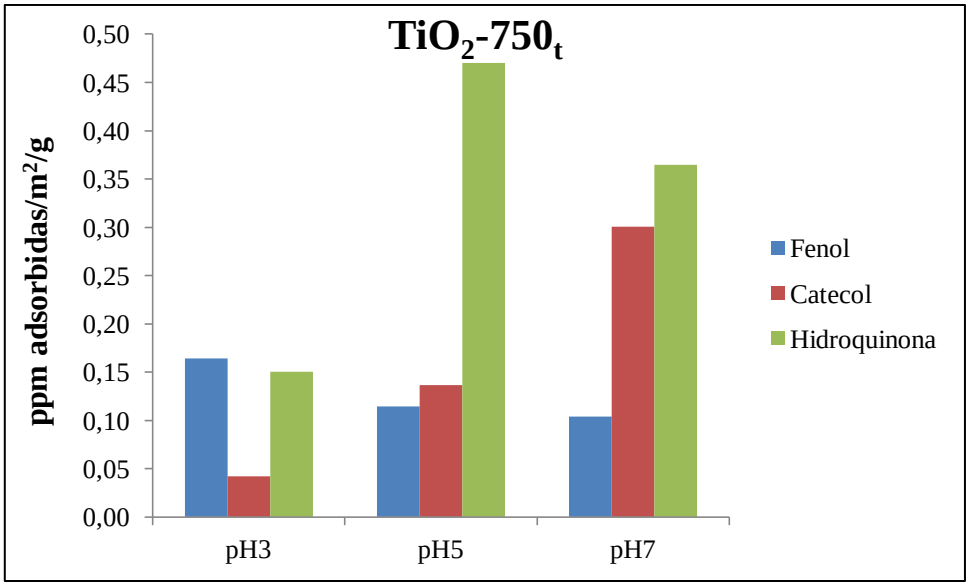
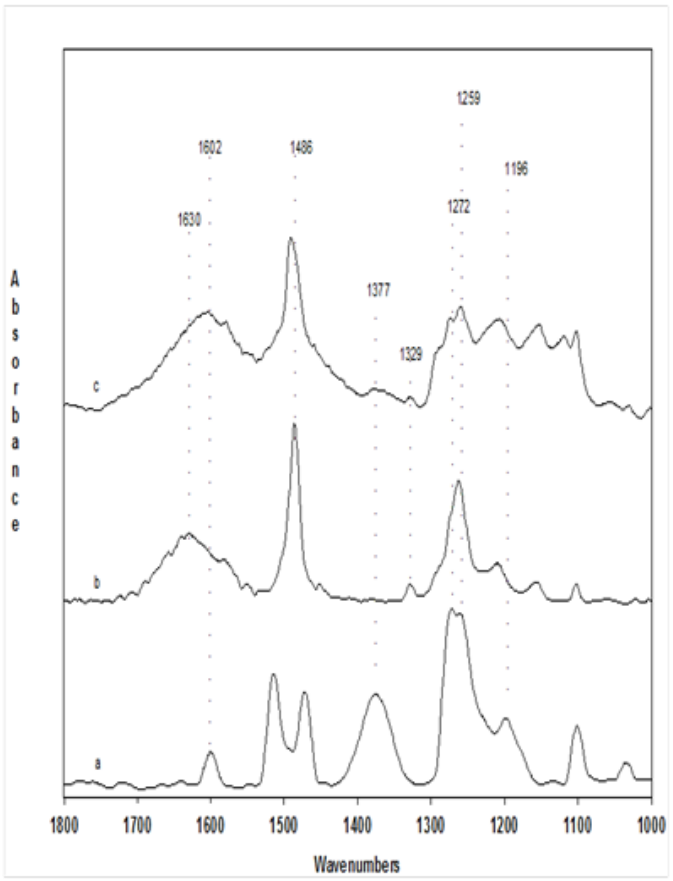


***Figura 4.21 (B)**: Estudios de adsorción del fenol, catecol e hidroquinona (50 ppm) a diferentes pH con el TiO_2-750t.*

Distintos estudios han indicado que el agua perjudica la adsorción del fenol (Tryba et al., 2007). El agua se adsorbe mediante puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilos superficiales del semiconductor. Se ha establecido, que la cantidad de agua adsorbida depende de la temperatura de síntesis del catalizador, indicando, que en los sintetizados a altas temperatura sólo se espera la presencia de una fina capa de agua ligeramente enlazada (Agrios et al, 2006; Nosaka et al, 2004). Los estudios FTIR realizados con el TiO_2-750t, mostraron que el agua apenas se adsorbía molecularmente sobre este catalizador, a diferencia del P25, lo cual confirma las predicciones realizadas en los estudios mencionados. La presencia de una fina capa de agua sobre el TiO_2-750t, facilita el acceso del fenol y los otros dihidroxibencenos estudiados a la superficie y, por ello, la adsorción es mayor.

4.2.7.2.- Estudios FTIR del catecol

El espectro FTIR de la interacción del catecol con el P25 en la región entre 1800 y 1000 cm^{-1} (Figura 4.22), muestra la desaparición de la banda atribuida a la vibración δOH (1377 cm^{-1}). Este tipo de interacción es atribuida a la formación de un catecolato. Hay que destacar la desaparición de los grupos hidroxilos aislados observada en los espectros obtenidos en la región entre 4000 y 2500 cm^{-1}, esto indica, que la interacción tiene lugar con estos grupos.



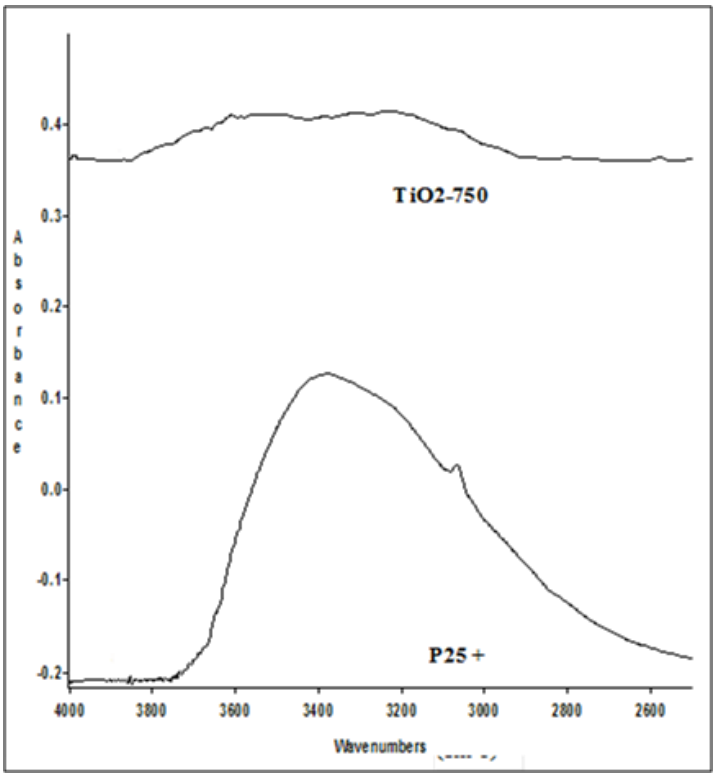
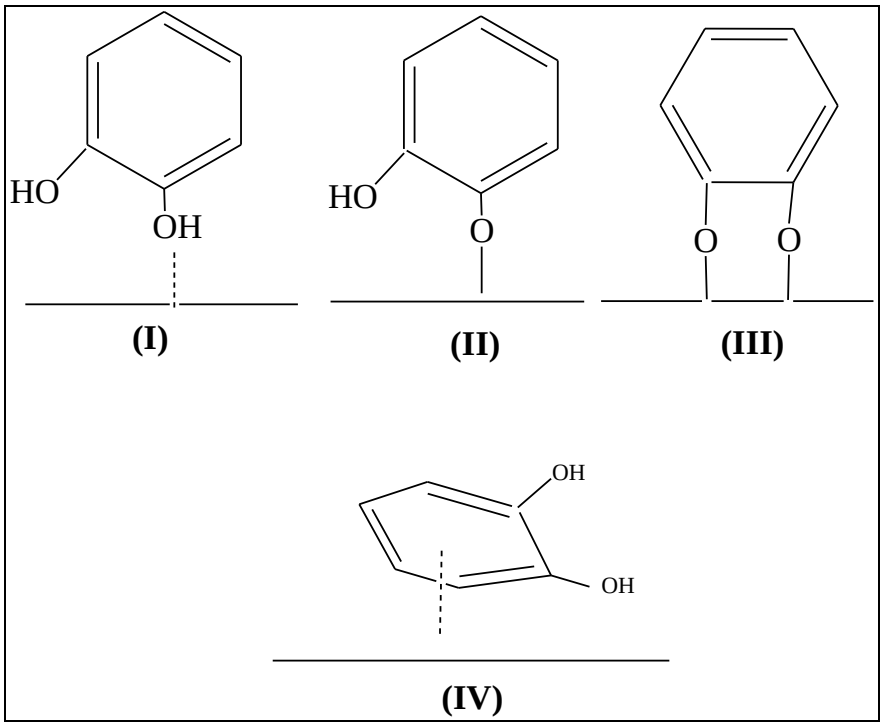


***Figura 4.22**: Espectros FTIR de la interacción del catecol con el P25 y TiO_2-750t en las regiones entre 1800-1000 cm^{-1} y 4000-2600 cm^{-1}. a) catecol, b) catecol + P25 y c) catecol + TiO_2-750t.*

En el espectro de la interacción del catecol con el TiO_2-750t se observa, aunque con baja intensidad, la banda atribuida a la vibración δOH. Por comparación con el espectro obtenido con el P25, se puede indicar que la formación de un catecolato más débil o una mezcla del mismo catecolato observado en el P25 con otros mediante puentes de hidrógeno. Es de destacar, la práctica desaparición de todos los grupos hidroxilos en el TiO_2-750t, mientras que en el P25 se mantiene una banda ancha entre 3690 y 2600 cm^{-1}.

La interacción del catecol con la superficie del catalizador (Esquema 4.3), puede tener lugar mediante interacción de puentes de hidrógeno de uno de los átomos de oxígeno con centros ácidos de Lewis (estructura I), mediante la formación de un catecolato monodentado por la interacción con grupos hidroxilo de fuerte carácter básico (estructura II), mediante la formación de un catecolato bidentado por la interacción con grupos hidroxilo de fuerte carácter básico (estructura III), o mediante puentes de hidrógeno del anillo aromático con centros ácidos de Brönsted (estructura IV).



Esquema 4.3*: Posibles interacciones entre el catecol y la superficie del fotocatalizador.*

Los estudios de adsorción del catecol sobre el P25 y TiO_2-750 (Figura 4.21), han mostrado que al aumentar el pH de 3 a 7 la adsorción aumenta en ambos catalizadores. Esto indicaría claramente, como se ha puesto de manifiesto en los estudios FTIR, que la interacción tiene lugar mediante la formación de catecolatos (estructuras II y III, esquema 4.3). A pH = 3, la adsorción en el TiO_2-750t es muy inferior a la observada en el P25, poniendo de manifiesto el menor número y menor carácter básico de los grupos hidroxilos en este catalizador.

4.2.7.3.- Estudios FTIR de la hidroquinona

En la Figura 4.23, se muestran los espectros de la interacción de la hidroquinona con los catalizadores. En el P25 se observa una importante disminución de la intensidad de la banda atribuida a la vibración δOH (1377 cm^{-1}), que se interpreta como consecuencia de la formación de un alcoholato o una interacción mediante puentes de hidrógeno. En cambio, el espectro obtenido del TiO_2-750t es intermedio entre el de referencia y el P25. En el espectro en la región entre 4000-1000 cm^{-1} no se observa la formación de nuevos grupos hidroxilos aislados.

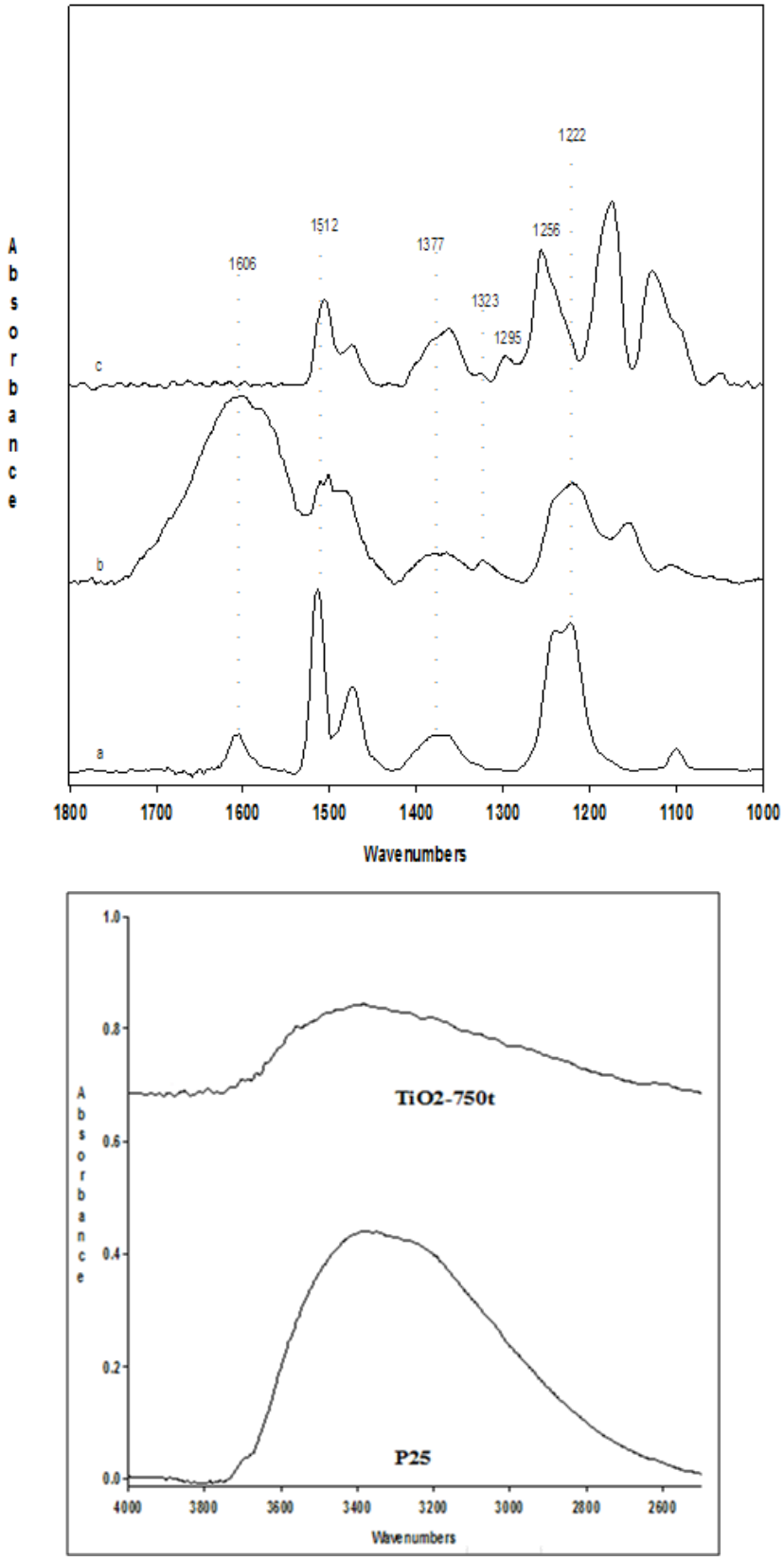
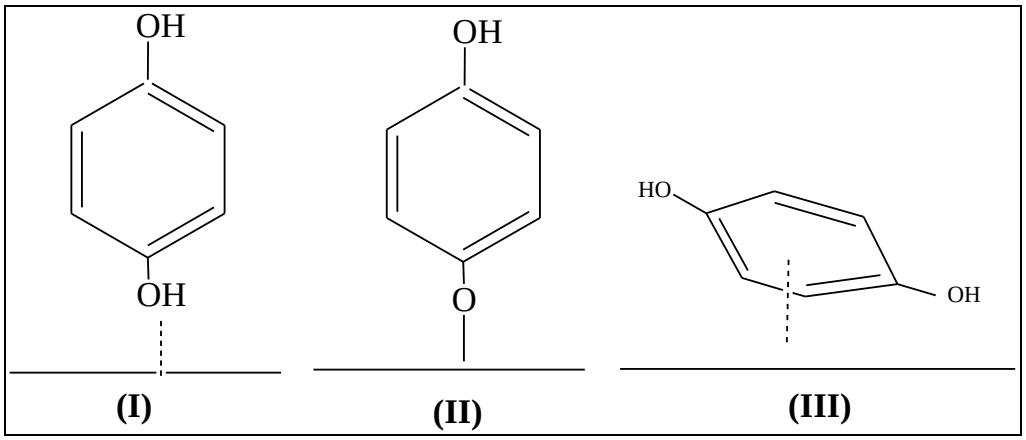


***Figura 4.23**: Espectros FTIR de la interacción de la hidroquinona con el P25 y TiO_2-750t en las regiones entre 1800-1000 cm^{-1} y 4000-2600 cm^{-}. (a) Hidroquinon, b) hidroquinona + P25 y c) hidroquinona + TiO_2-750t.*

La interacción de la hidroquinona con la superficie del catalizador (Esquema 4.4), puede tener lugar mediante puentes de hidrógeno (estructura I), mediante la formación de un fenolato monodentado por la interacción con grupos hidroxilo de fuerte carácter básico (estructura II), o mediante puentes de hidrógeno del anillo aromático con centros ácidos de Brönsted (estructura III).



***Esquema 4.4**: Posibles interacciones entre la hidroquinona y la superficie del fotocatalizador.*

En los estudios de adsorción (Figura 4.21), se observa que la adsorción de la hidroquinona disminuye al aumentar el pH en el P25, poniendo de manifiesto una preferencia por la interacción mediante puentes de hidrógeno. En cambio en el TiO_2-750t la adsorción aumenta al aumentar el pH de 3 a 5 siendo muy similar a pH = 5 y a pH = 7. Las diferencias observadas entre el P25 y TiO_2-750 en la adsorción a pH = 3 pueden ser debido a diferente naturaleza de los centros ácidos de Brönsted.

4.2.8.- Estudios de degradación a diferentes concentraciones

En los estudios de degradación de fenol, mencionados anteriormente (Figura 4.19), se ha puesto de manifiesto que a pH = 5 el TiO_2-750 es donde presenta mayor eficiencia. Por su parte, en el P25 la diferencia entre a pH = 5 y 7 no ha sido muy importante. Por ello, a continuación se han realizado estudios de degradación y adsorción del fenol con ambos catalizadores a diferentes concentraciones.

En la Figura 4.24, se muestran los valores de la constante unificada de Freundlich frente a las distintas concentraciones estudiadas. Tal y como se puede apreciar, dicha constante en el TiO_2-750t es más del doble que en el comercial P25 a la concentración más baja ensayada. Una de las razones de esta diferencia, es que en el TiO_2-750t existe una menor cantidad de agua adsorbida que en el P25, que permite un

mayor acceso a la superficie. Dicha constante, disminuye a medida que aumenta la concentración del fenol, pero se mantiene por encima de los valores del P25 hasta la concentración más alta de fenol, que es donde la adsorción sobre ambos fotocatalizadores se iguala. En todo el rango de concentraciones de fenol que se ha estudiado, la constante unificada de Freundlich del P25 se mantiene casi constante.

El hecho de que la constante unificada disminuya en el TiO_2-750t al aumentar la concentración, se puede atribuir a que al aumentar ésta se favorezca un tipo de interacción diferente. En este catalizador, se había indicado que la naturaleza del fenolato observado era diferente a la observada en el P25. Por su parte, se ha observado que en el P25 la velocidad de degradación disminuye al aumentar la concentración. En este catalizador, la interacción tenía lugar preferentemente mediante la formación de un fenolato con los grupos hidroxilos aislados de carácter básico y, en menor extensión, mediante puentes de hidrógeno. Al aumentar la concentración, es probable que se aumente la interacción mediante la formación del fenolato a expensas de la interacción mediante puentes de hidrógeno. Estos grupos hidroxilos aislados, pueden ser los principales responsables de la formación de radicales ·OH, por ello, al ser neutralizados mediante la formación de fenolatos disminuya la velocidad de degradación.

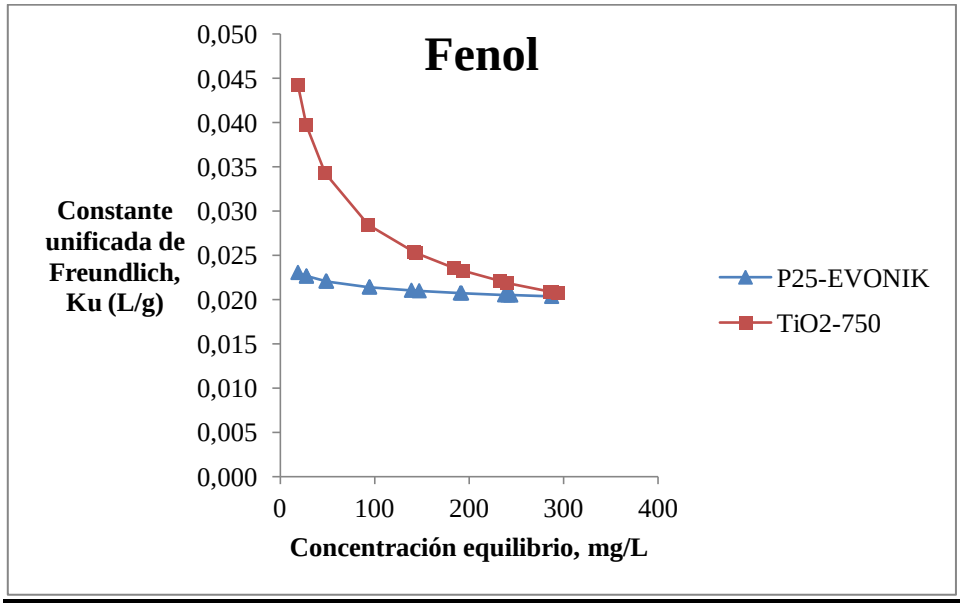


***Figura 4.24**: Constante unificada obtenida a partir de las isotermas de adsorción de Freundlich del fenol.*

En la Figura 4.25, se muestran las velocidades de degradación de ambos catalizadores en función de la concentración inicial. En el P25, la velocidad de

degradación disminuye al aumentar la concentración inicial mientras que la constante unificada de Freundlich permanece constante durante todo el intervalo. En cambio, en el TiO_2-750t la velocidad de degradación aumenta progresivamente al aumentar la concentración inicial, mientras que dicha constante disminuye.

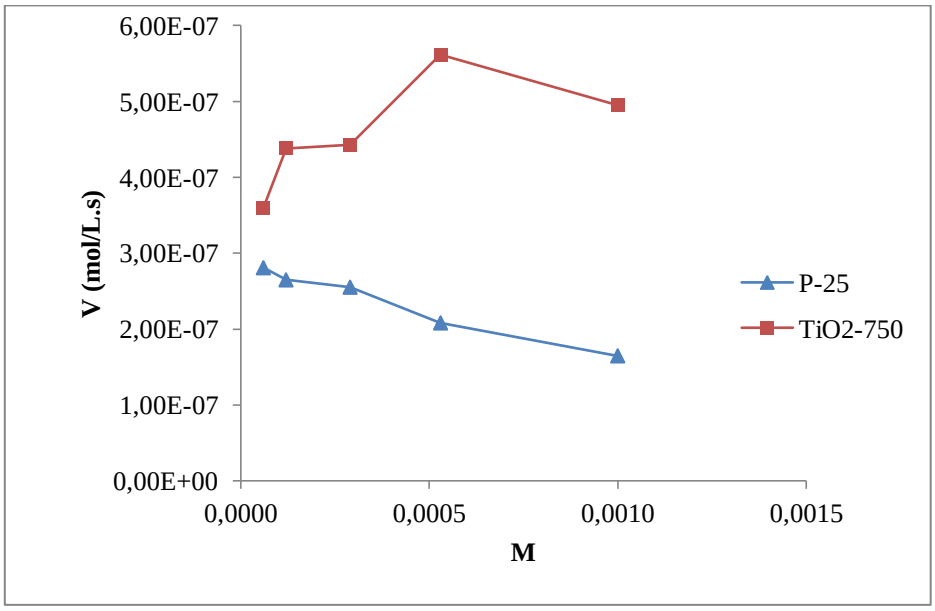


***Figura 4.25**: Velocidades iniciales de degradación del P25 y TiO2-750t a diferentes concentraciones.*

En la Figura 4.26, se muestra el cociente entre la velocidad inicial del TiO_2-750t y la del P25. Como se puede observar, al aumentar la concentración inicial la velocidad de degradación con el TiO_2-750 es cada vez mayor que la del P25.

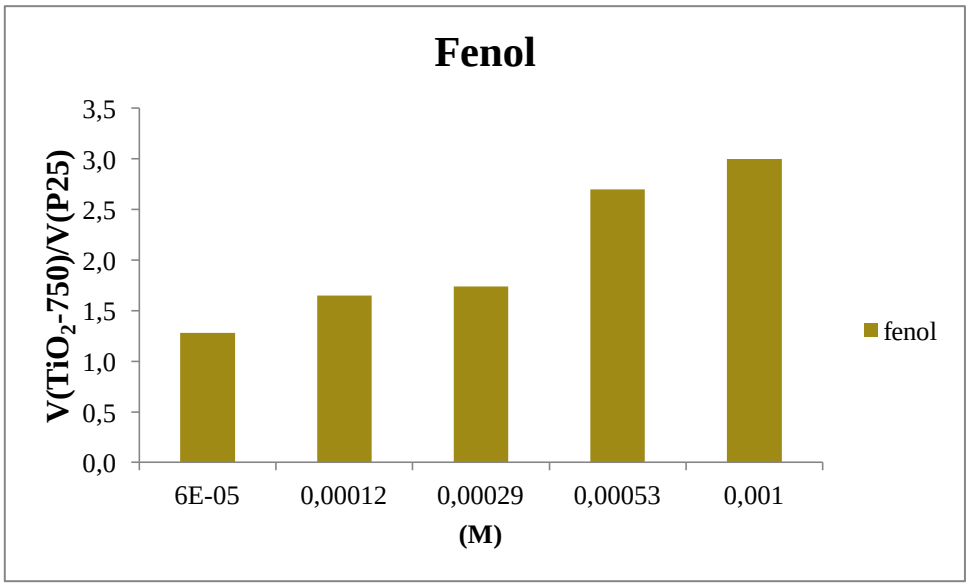


***Figura 4.26**: Relación entre las velocidades iniciales del TiO_2-750t y P25 a diferentes concentraciones iniciales.*

4.2.9.- Estudios FTIR de la interacción del fenol a diferentes concentraciones.

En el apartado anterior, se han puesto de manifiesto algunas modificaciones en el comportamiento de los catalizadores al modificar la concentración inicial. También, en el apartado 4.2.6.3 (Figura 4.18) se ha evidenciado un comportamiento diferente de los catalizadores P25 y TiO_2-750t en los ensayos con H_2O_2 sin aire. Teniendo en cuenta estos antecedentes, se ha estudiado la interacción de diferentes concentraciones de fenol (150-1000 ppm) con el Degussa P25. En la Figura 4.27, se muestran los espectros obtenidos con 150, 250, 500 y 1000 ppm. En dicha figura, también se muestra el espectro de referencia del fenol.

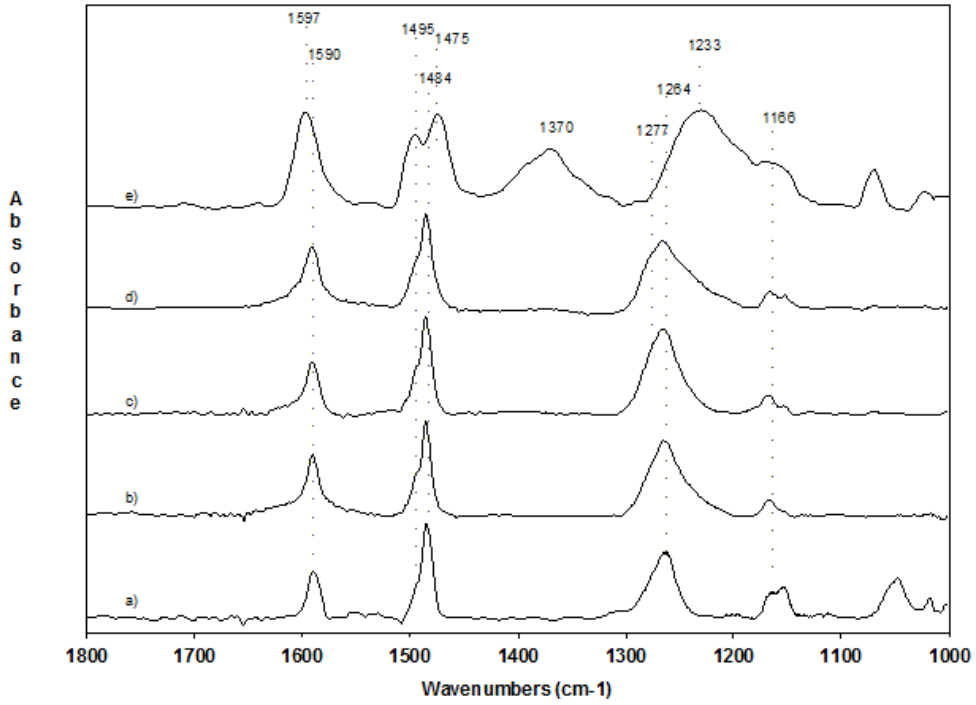


***Figura 4.27**: Espectros FTIR de la interacción del fenol (150 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c) and 1000 ppm (d) con el P25. También se muestra el espectro de referencia del fenol (e).*

Como se ha indicado en secciones anteriores, en el espectro de referencia del fenol se pueden distinguir claramente las bandas correspondientes a las vibraciones del anillo aromático ν(CC) 1597 y 1495 cm^{-1}, la correspondiente a la suma ν(CC) + δ(OH) a 1475 cm^{-1}, la adscrita a la vibración δ(OH) 1370 cm^{-1} y, por último, la correspondiente a la vibración ν(CO) a 1233 cm^{-1}. En los espectros obtenidos de la interacción de fenol con el P25, se observa la desaparición de las bandas atribuidas a la vibración δ(OH), (1475 y 1370 cm^{-1}) un desplazamiento de las ν(CC) a números de onda menores (1590

y 1484 cm^{-1}). Por su parte, la correspondiente a la ν(CO) se desdobla en dos una a números de onda mayores (1277 y 1264 cm^{-1}). Este desdoblamiento, es más claro al aumentar la concentración de fenol. La desaparición y desplazamiento de las vibraciones δ(OH) y ν(CO) respectivamente, indican, como se ha dicho en la sección 4.2.7.1, la formación de un fenolato. El desplazamiento de la vibración ν(CO), a números de onda mayores, indica una mayor electrodonación como consecuencia del enlace Ti-OC_6H_6.

En la Figura 4.28, se muestran los espectros obtenidos de la interacción del fenol con las concentraciones de 250, 500 y 1000 ppm con el TiO_2-750t. En estos espectros las bandas atribuidas a las vibraciones ν(CC) se encuentran a los mismos números de onda que las observadas en el P25. En cambio, la vibración ν(CO) se encuentra a números de onda significativamente inferiores (1256 cm^{-1}) con un hombro a 1225 cm^{-1}. Según se ha indicado (Popov et al., 2011), la presencia de dos diferentes componentes en la ν(CO) sugiere la formación de dos diferentes fenolatos monodentado y bidentado. De esta forma, la banda a 1256 cm-1 se atribuye a la ν(CO) de un fenolato monodentado y la observada a 1225 cm^{-1} a un fenolato bidentado. Hay que destacar, que la banda atribuida a la ν(CO) monodentada del TiO_2-750t se encuentra a números de onda inferiores que la observada en el P25 (1273-1261 cm^{-1}) lo que se atribuiría a una menor electrodonación. Estos resultados, están de acuerdo con los estudios de caracterización de los centros ácidos de Lewis, donde se observó que estos tenían un mayor carácter ácido en el P25 que en el TiO_2-750t. Como consecuencia, la interacción del fenol da lugar fenolatos en los que hay una mayor electrodonación en el P25 que en el TiO_2-750t.

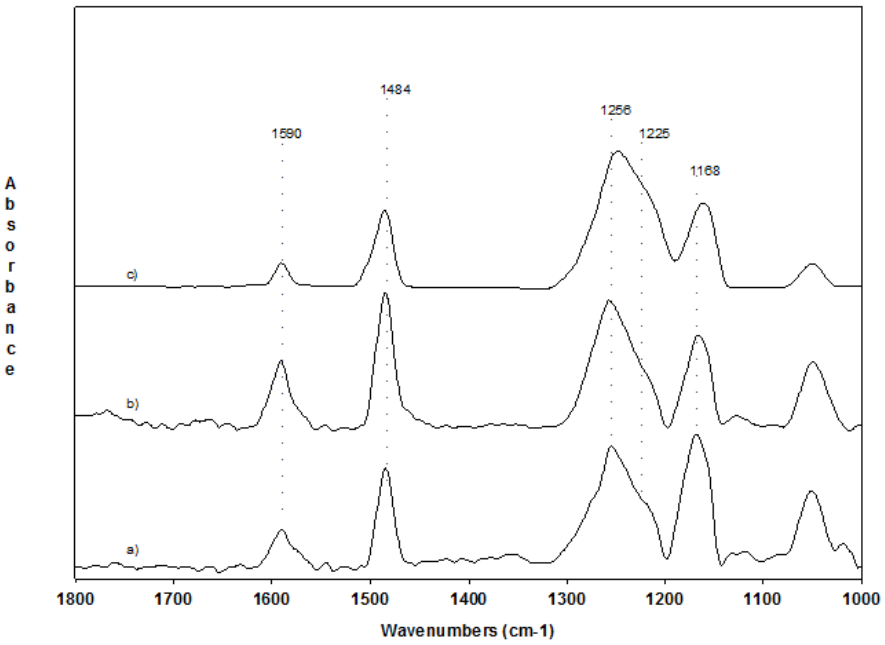


***Figura 4.28**: Espectros FTIR de la interacción del fenol (250 ppm (a), 500 ppm (b) y 1000 ppm (c) con el TiO_2-750t.*

4.2.10.- Estudios de FTIR de la interacción del fenol+ H_2O_2 con P25 y TiO_2-750t

En la Figura 4.29, se muestran los espectros obtenidos de la interacción de las diferentes concentraciones de fenol con el P25 en presencia de H_2O_2 (5,6 mM).

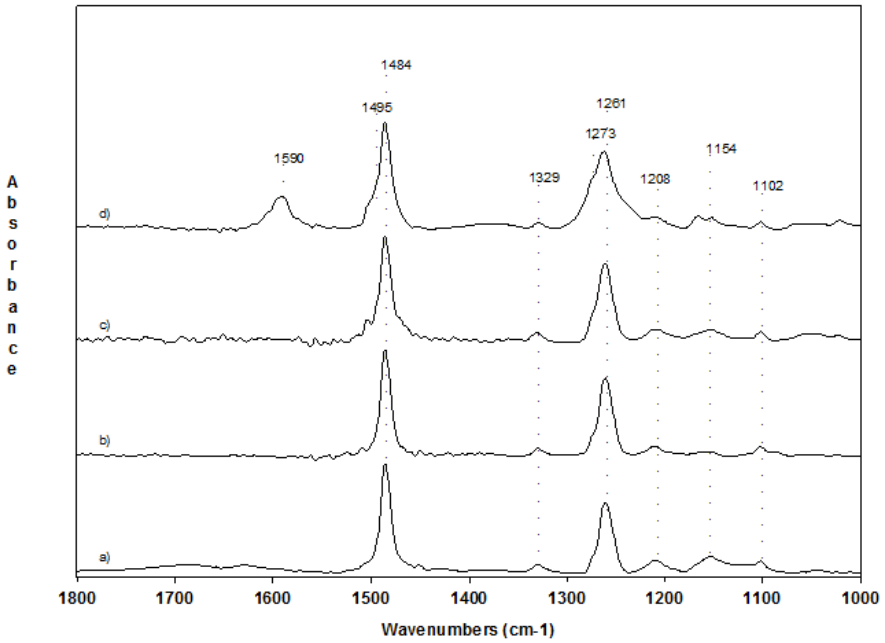
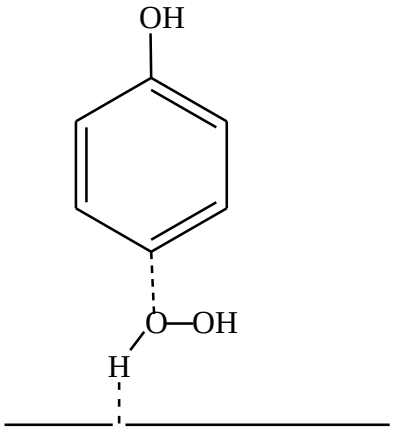


***Figure 4.29**: Espectros FTIR de la interacción del H_2O_2 (5.6 mM) + fenol (150 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c) and 1000 ppm (d) con el P25.*

Como se puede observar, en los espectros obtenidos con las concentraciones entre 150 y 500 ppm no se encuentra presente la banda atribuida a la vibración ν(CC) a mayor número de onda. Sólo se observa una banda atribuida a la vibración ν(CO), a números de onda ligeramente inferiores a los observados en ausencia del oxidante (1261 cm^{-1}). Se observan también, aunque muy poco intensas, nuevas bandas a 1329 y 1208 cm^{-1}. La desaparición de la banda ν(CC) tiene lugar, cuando en la posición *para* del anillo aromático tiene lugar una sustitución idéntica, es decir, una interación C-O. Por su parte, la bandas a 1329 cm^{-1} es típica de peroxo compuestos, y los desplazamientos de la vibración ν(CO) son también típicos de estos compuestos (Colthup, 1990). De esta forma, estos resultados están indicando que en presencia de H_2O_2, en el intervalo de concentraciones indicadas, la interacción del fenol tiene lugar mediante la siguiente forma:



(Estructura I)

A concentraciones superiores, el fenol y el H_2O_2 deben competir por los centros de adsorción y, de esa forma, estarían presentes el fenolato y el peroxo-fenolato. Por eso, en el espectro de la Figura 4.29 (d), se observa una mezcla de las bandas correspondientes a ambos espectros.

En la interacción del fenol-H_2O_2 con el TiO_2-750t, se observa la formación del complejo anteriormente indicado a bajas concentraciones (Figura 4.30). En concentraciones superiores, parece haber una mezcla entre el fenolato y el complejo H_2O_2-fenol.

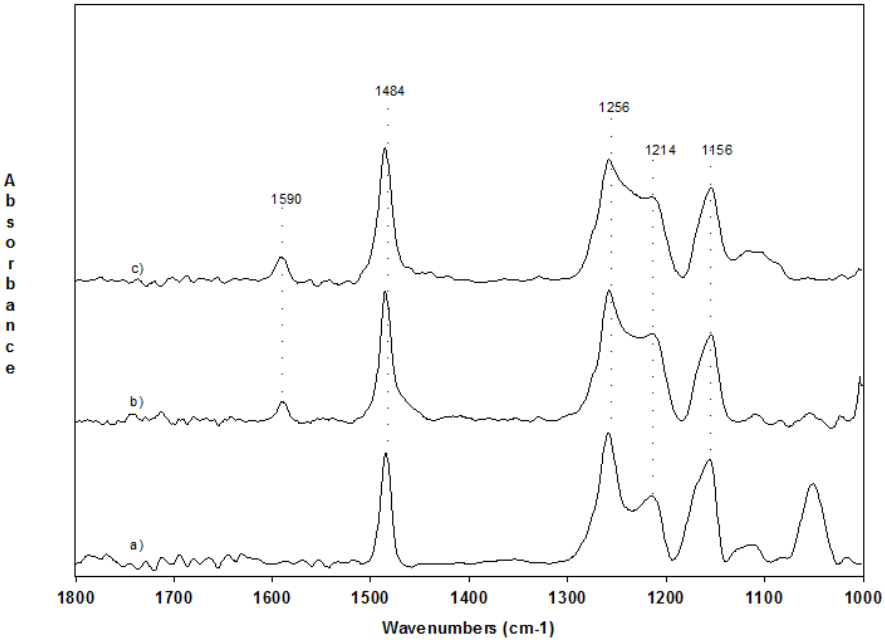


***Figure 4.30**: Espectros FTIR de la interacción del H_2O_2 (5.6 mM) + fenol (250 ppm) (a), 500 ppm (b) and 1000 ppm (c) con TiO_2-750t*

4.2.11.- Estudios de degradación fotocatalítica con H_2O_2

4.2.11.1.- Efecto del H_2O_2 en el Degussa P25 y TiO_2-750

En la Figura 4.31 (A), se muestran los resultados obtenidos de la degradación del fenol (50 ppm) con el Degussa P25 y TiO_2-750, con aireación, aireación + H_2O_2 (20 mM) y H_2O_2 (20 mM) con N_2. Tal como se ha indicado en secciones anteriores, la velocidad de degradación del fenol con el TiO_2-750t es 2,7 veces mayor que la del P25. En cambio, en presencia de H_2O_2 (Figura 4.31 (A)) la del P25 aumenta ligeramente y la del TiO_2-750t se ralentiza. En cuanto a la mineralización en ambos catalizadores, se observa una ligera disminución en los ensayos con H_2O_2 (Figura 4.31 (B)).

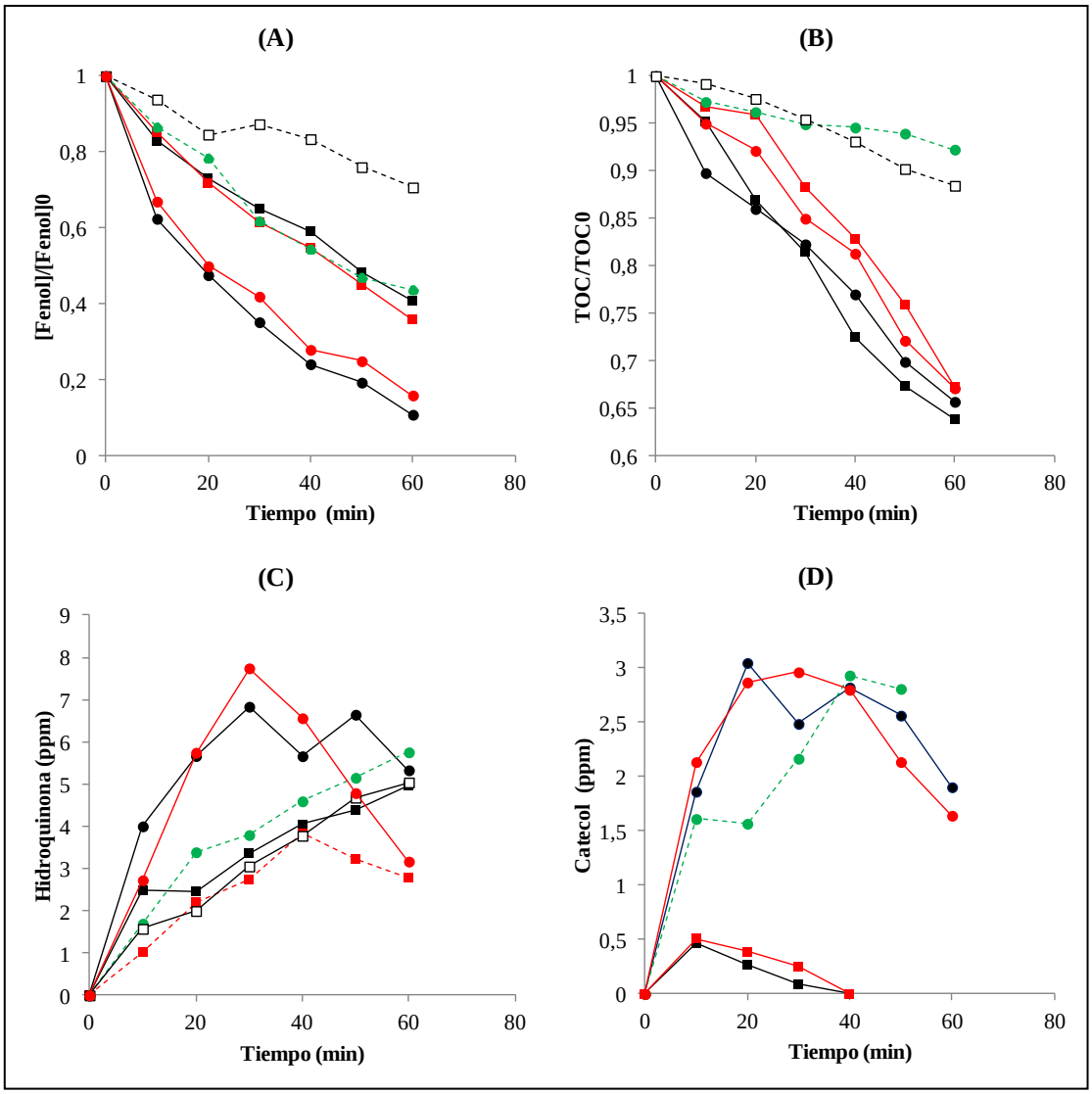


Figura 4.31: *Evolución de la concentración de fenol (50 ppm) (A), TOC (B) y los intermedios de degradación hidroquinona (C) y catecol (D) durante los estudios de degradación con aireación (■, ●), aireación + H_2O_2 (■,●) y H_2O_2 sin aireación (--□--, --●--). Degussa P25 (■,■,--□--) y TiO_2-750t (●,●, --●--).*

Como se ha indicado anteriormente, el H_2O_2 es añadido con el objeto de acelerar la reacción, principalmente, mediante su reacción con los electrones fotogenerado:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \qquad (4.6)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^- \qquad (4.7)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH \qquad (4.8)$$

En presencia de aireación, esta reacción puede competir con la reacción del oxígeno por los electrones fotogenerados si los centros de adsorción son los mismos:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\cdot^- \qquad (4.9)$$

Los radicales superóxido, si no intervienen en ninguna etapa del proceso de degradación, evolucionan a H_2O_2 mediante las reacciones:

$$O_2\cdot^- + H^+ \rightarrow HO_2\cdot \qquad (4.10)$$

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (4.11)$$

En los ensayos realizados sin aireación, en presencia de H_2O_2 con el TiO_2-750t, la velocidad de degradación del fenol disminuye significativamente aunque es sólo ligeramente inferior a la del P25 con sólo aireación (Figura 4.31 (A)). Por su parte, en el P25 sin aireación + H_2O_2 también se observa una importante ralentización de la degradación. La mineralización en estas condiciones disminuye drásticamente (Figura 4.31 (B)).

Como se ha indicado en la introducción, la degradación del fenol que puede tener lugar mediante:

- El ataque de los radicales ·OH, que provienen de la reacción de los grupos hidroxilos o el agua, con los huecos fotogenerados (reacción 4.8), o bien, por la reacción del H_2O_2 con los electrones fotogenerados (reacción 4.7).
- Oxidación directa con los huecos.
- Reacción directa con los radicales $O_2\cdot^-$.

La ralentización observada en los ensayos con N_2 + H_2O_2, parece evidenciar la neutralización del mecanismo en el que intervienen los radicales $O_2\cdot^-$.

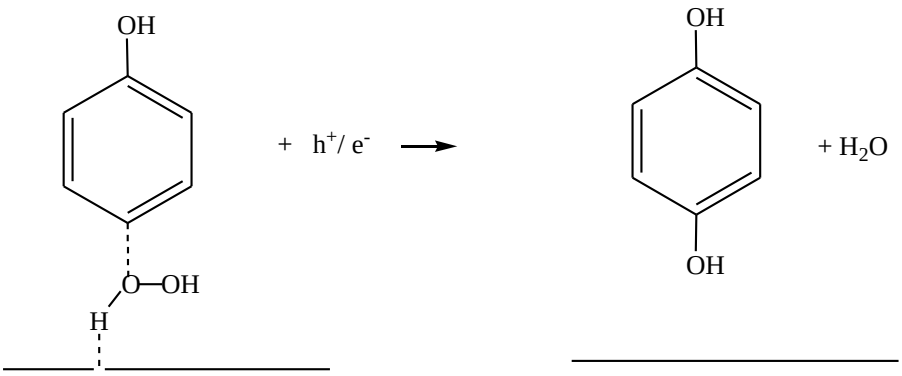
Los principales intermedios de degradación identificados en estos estudios son la hidroquinona y el catecol. En la Figura 4.31 (C) y (D), se muestra la concentración de estos intermedios durante los ensayos anteriormente indicados. Con los dos catalizadores y en todas las condiciones ensayadas la concentración de hidroquinona es superior a la de catecol. En otros estudios realizados, también se observó una significativa mayor concentración de hidroquinona que de catecol (Chen et al., 2002). La degradación del fenol, mediante el ataque con radicales hidroxilos, tiene lugar

teniendo en cuenta las posiciones activantes generadas en el anillo aromático. De esta forma las posiciones orto y para sufren un efecto directo para el ataque de los radicales ·OH dando lugar a catecol e hidroquinona como principales intermedios de degradación. En el fenol, se generan dos posiciones activantes para la formación de catecol y una para la hidroquinona, por lo que se debería de formar el doble de la primera que de la segunda como se ha observado en estudios de electro-Fenton (Pimentel et al., 2008). Sin embargo, como se ha indicado anteriormente las concentraciones de hidroquinona son muy superiores a la del catecol. Esta discrepancia, podría ser debida a que el catecol formado se esté degradando más rápidamente que la hidroquinona o a que la formación de hidroquinona esté favorecida por algún otro mecanismo. La constante de velocidad de degradación y de adsorción del fenol, es mayor que la del catecol, y la de degradación de este último mayor que la de la hidroquinona (Sobczynski et al., 2004). Dado que la concentración del fenol, es muy superior que la de los intermedios, y su constante de degradación también es superior, es normal que éste se degrade antes. Por ello, se acumulan los intermedios durante los primeros minutos sin ser degradados. De esta forma, se puede descartar la hipótesis de que la menor concentración de catecol pueda ser debida a su mayor degradación. Por otra parte, las concentraciones de estos intermedios apenas varían en las distintas condiciones ensayadas. Del mismo modo, el TOC varía muy poco entre los ensayos aireados con y sin H_2O_2, y disminuye considerablemente en los ensayos donde se utilizo N_2. Esto podría ser una evidencia más, de dos mecanismos diferentes de degradación del fenol. En uno, intervienen los radicales $O_2{\cdot}^-$ y que son responsables de una parte importante de la degradación inicial del fenol y de la mayor mineralización, y en otro, mediante radicales $^{\bullet}OH$ que da lugar a la hidroquinona y catecol y cuya capacidad de mineralización es menor.

Por otra parte, los estudios FTIR han mostrado que el fenol en ambos catalizadores interacciona formando un fenolato. Cuando se forma este fenolato tiene lugar una electrodonación desde el grupo fenólico hacia los átomos de Ti^{+4} del catalizador. Por lo cual, la capacidad para generar posiciones activantes disminuye más cuanto mayor sea la electrodonación. En los estudios FTIR, se ha observado que la electrodonación es mayor en el P25 que en el TiO_2-750t. Debido a que la interacción del fenol con el P25, disminuye la capacidad para generar posiciones activantes, este

catalizador tendría menos capacidad para generar compuestos fenólicos hidroxilados (catecol e hidroquinona), como se ha puesto de manifiesto anteriormente.

En los estudios FTIR, se observó que en presencia de H_2O_2 la interacción del fenol se modificaba, dando lugar al complejo indicado en la estructura I. En presencia de radiación, el H_2O_2 puede reaccionar con los huecos o electrones fotogenerados, para luego reaccionar con fenol y producir hidroquinona (Esquema 4.5). Por ello, las concentraciones de este intermedio son mayores que las de catecol, a pesar que la del anterior está favorecida por las posiciones activantes.

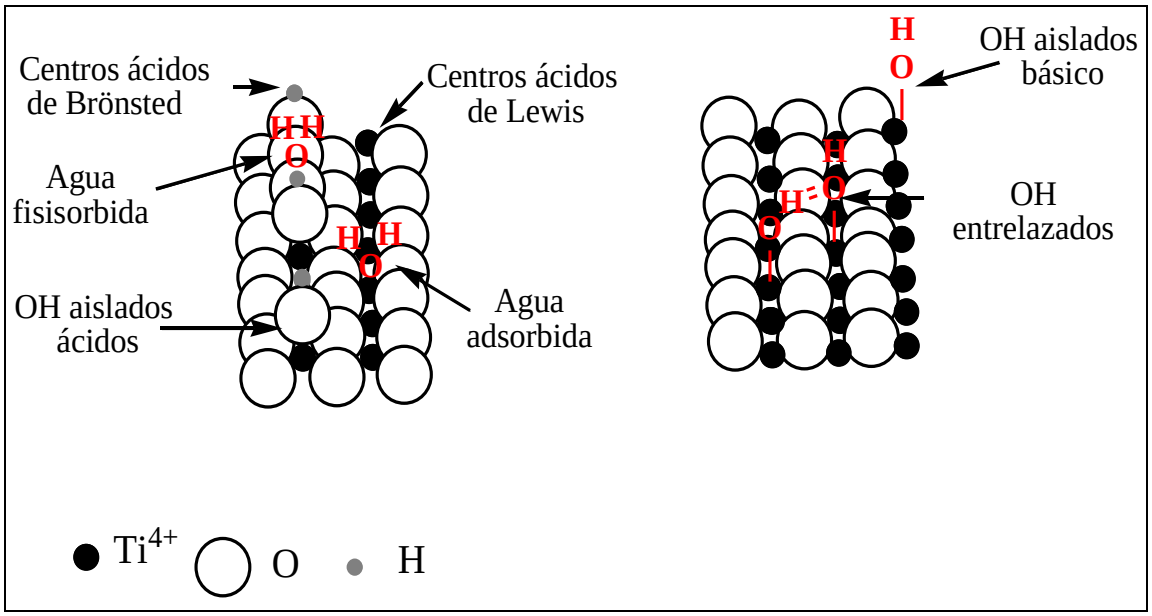


Esquema 4.5*: Interacción del H_2O_2 con los huecos y el fenol.*

En ausencia de H_2O_2 los radicales $O_2\cdot^-$ pueden evolucionar a este oxidante (reacciones 4.10 y 4.11), y dar lugar al mismo mecanismo. Por ello también en los estudios realizados sólo bajo aireación la concentración de hidroquinona es superior. Durante el proceso de degradación, además se generan radicales $^{\bullet}H$ durante el ataque a los distintos enlaces por el $^{\bullet}OH$, estos reaccionan con el oxígeno para formar radicales $^{\bullet}HO_2$, que finalmente producen H_2O_2.

4.2.12.- Análisis de los centros ácidos de Lewis y Brönsted a distintos pH

En los estudios anteriores, se han puesto de manifiesto modificaciones en la adsorción del fenol, catecol e hidroquinona en los catalizadores al modificar el pH. Por ello, con objeto de profundizar en las características superficiales de estos dos catalizadores (P25 y TiO_2-750t) en función del pH, se han realizado nuevos estudios de caracterización de los centros ácidos de Lewis y Brönsted, utilizando el amoniaco como molécula sonda. En el esquema 4.6, se resumen los principales centros que se pueden determinar mediante el presente estudio y los anteriores de FTIR.



***Esquema 4.6**: Principales centros de adsorción.*

En la Figura 4.32, se muestran los espectros de la interacción del amoniaco con los catalizadores P25 y TiO_2-750t a distintos pH. En las Figuras 4.33 y 4.34, se muestran los espectros en la región entre 4000-1550 cm^{-1}.

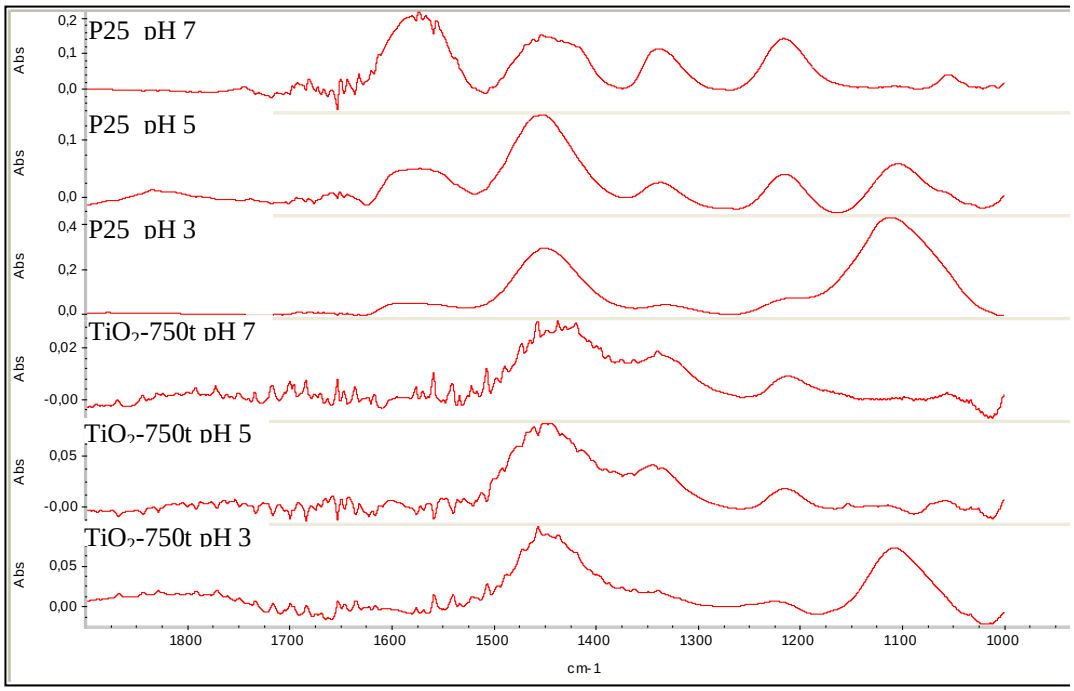


***Figura 4.32**: Espectros FTIR de la interacción del amoniaco con el P25 y TiO_2-750t a pH = 3, 5 y 7.*

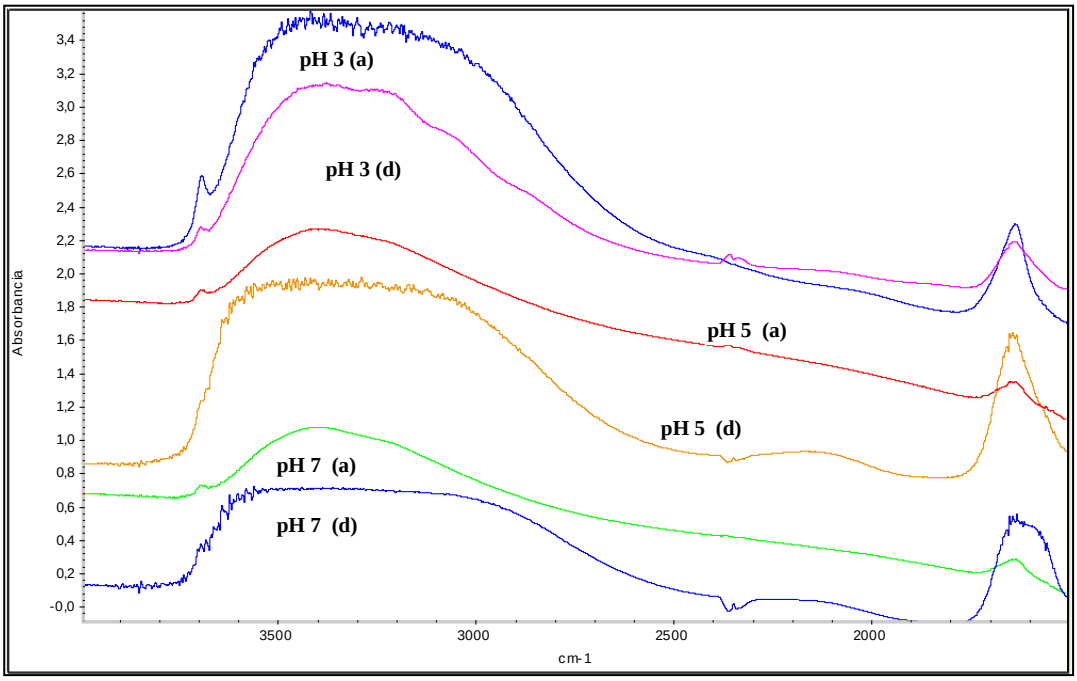


***Figura 4.33**: Espectros FTIR del P25 antes (a) y después (d) de la interacción del NH_3 en la región entre 4000 y 1550 cm^{-1} a pH = 3, 5 y 7.*

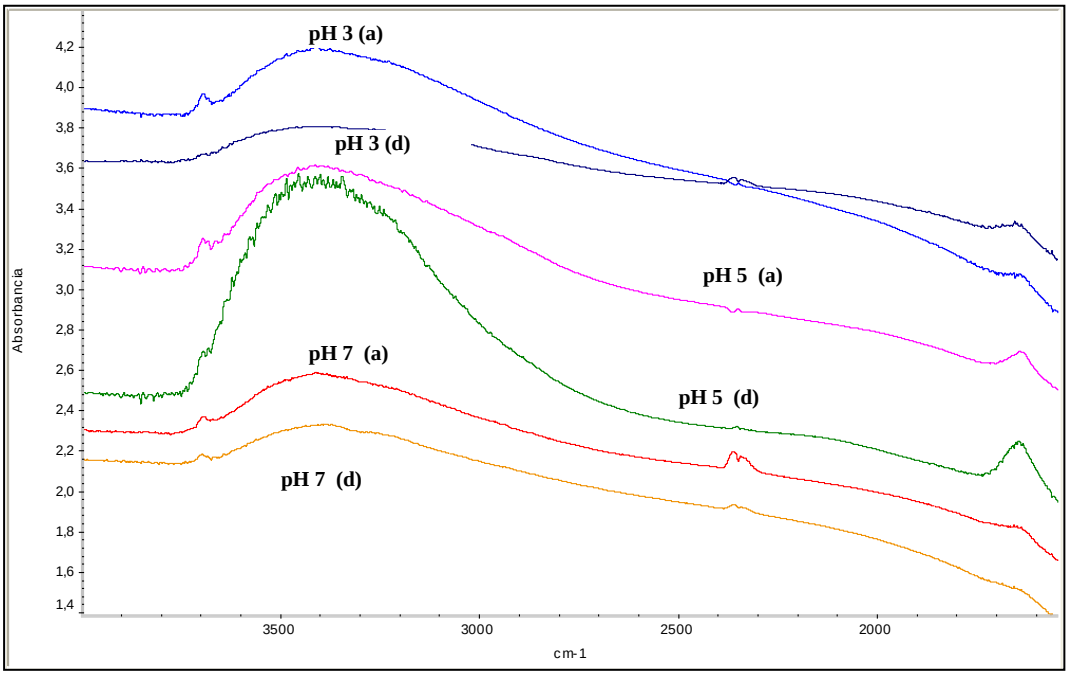


***Figura 4.34**: Espectros FTIR del TiO_2-759 antes (a) y después (d) de la interacción del NH_3 en la región entre 4000 y 1550 cm^{-1} a pH = 3, 5 y 7.*

En el espectro de la interacción del amoniaco con el P25 a pH = 7, en presencia de amoniaco, se pueden identificar claramente las bandas a:

- 1452 y 1430 cm^{-1} atribuidas a NH_4^+ presentes en diferentes centros, es decir esta banda sería indicativa de la presencia de centros ácidos de Brönsted.
- 1336 cm^{-1} atribuidas a NH_2-NH_2, es decir esta banda sería indicativa de la presencia en el catalizador de centros de ruptura del amoniaco. Estos centros de ruptura se describen como puntos próximos de fuerte carácter ácido y básico.
- 1217 cm^{-1} atribuida a la interacción H_3N-Ti, es decir centros ácidos de Lewis.

En el espectro obtenido en la región entre 4000-1550 cm^{-1} se observa, después del estudio de adsorción del amoniaco, una banda ancha entre 3600 y 3100 cm^{-1} que junto con la de 1640 cm^{-1} es atribuida al agua fisisorbida. La banda tiene un hombro a 3698 cm^{-1} que se atribuyen a los grupos hidroxilos aislados. Es decir, el amoniaco ha desplazado moléculas de agua adsorbidas de la superficie que se encuentran ahora fisisorbidas.

A pH = 5, aumenta la intensidad relativa de la banda atribuida a los centros ácidos de Brönsted a 1452 cm^{-1}, se siguen observando las correspondientes a los centros de ruptura y ácidos de Lewis, y se genera una nueva a 1104 cm^{-1}. Al disminuir el pH a 5, la superficie está más protonada por lo que existen más centros ácidos de Brönsted.

A pH = 3, la intensidad relativa de la banda atribuida a los centros ácidos de Brönsted a 1452 cm^{-1}, respecto a los de ruptura y de Lewis, aumenta significativamente. También, la atribuida a la fisisorción del amoniaco. Por su parte, en el espectro en la región entre 3600 y 1650 cm^{-1}, hay que destacar que la banda de los OH aislados a 3698 cm^{-1} en el espectro de referencia, antes del estudio de interacción del amoniaco, es mucho más intensa que la obtenida en los de referencia a pH = 5 y 7. Sin embargo, después de la interacción del amoniaco se observa que permanece la banda a 3698 cm^{-1}, con menor intensidad que la inicial pero de la misma intensidad que la observada en los catalizadores a pH = 5 y 7 antes de la interacción con amoniaco. Es decir, la banda intensa original del catalizador preparado a pH = 3 a 3698 cm^{-1}, se trata de la suma de los grupos OH aislados de carácter ácido, originados durante la preparación del catalizador a este pH, más los originales que no han sido neutralizados con el tratamiento.

Teniendo en cuenta estas interacciones, hay que mencionar que en los ensayos de degradación del fenol con el catalizador P25, se observó una proporción en la concentración del intermedio hidroquinona similar a la del catecol. La degradación de

estos compuestos fenólicos está asociada por la capacidad de los sustituyentes en generar posiciones activantes en el anillo aromático. En el fenol, el grupo hidroxilo genera tres posiciones activantes, dos que conducirían a catecol, y una a hidroquinona. Sin embargo, como se ha indicado en los estudios de degradación no se obtienen estas proporciones. Esta diferente proporción de hidroquinona y catecol, respecto a la prevista, ha sido atribuida en algunos estudios a la fuerte adsorción del catecol en el TiO_2 (Calza et al., 2001). Es cierto, que el catecol presenta una mayor capacidad para adsorberse que el fenol en todos los pH, aunque la concentración de moléculas adsorbidas son similares a las de hidroquinona a pH = 5 y 3.

En los estudios con el catalizador TiO_2-750t, las proporciones de catecol son mayores. La menor hidroxilación superficial del TiO_2-750t, provoca que la interacción superficial del catecol sea más débil y se favorezca la adsorción de la hidroquinona.

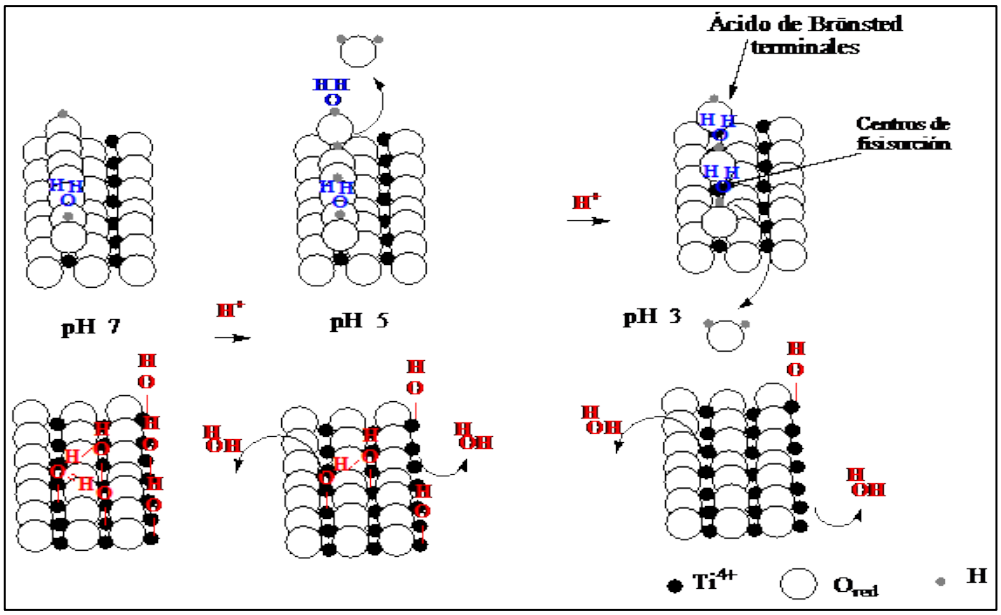
Por otra parte, los grupos hidroxilos de la hidroquinona y catecol, generan cuatro posiciones activantes para la degradación, mediante el ataque con radicales hidroxilos, es decir, una más que el fenol. Sin embargo, en ambos catalizadores, la degradación de estos dihidroxibencenos es menor o similar a la del fenol según el pH de estudio. En el P25, la mayor interacción del catecol con los grupos hidroxilos aislados, principales responsables de la formación de los radicales hidroxilos, explicaría esta diferencia. En cambio, como se ha indicado, la hidroquinona parece interaccionar principalmente por medio de los puentes de hidrógeno superficiales. Parece pues, que estos centros puedan estar también interfiriendo de algún modo en el proceso fotocatalítico.

A partir de estos estudios se ha podido determinar qué:

- La concentración de centros ácidos de Brönsted en el P25 aumenta progresivamente al aumentar el pH.
- Al disminuir el pH de 5 a 3 se generan nuevos centros ácidos de Brönsted de carácter ácido, mucho mayor que los observados a pH = 5 y 7. Estos centros, se manifiestan como grupos hidroxilos de carácter ácido aislados, cuya banda en el infrarrojo aparece al mismo número de onda que los OH aislados de carácter básico.
- El TiO_2-750t tiene a pH = 7 una mayor concentración proporcional de centros ácidos de Brönsted que el P25. Sin embargo, la concentración de estos centros en este catalizador sólo comienza a aumentar a pH > 5.

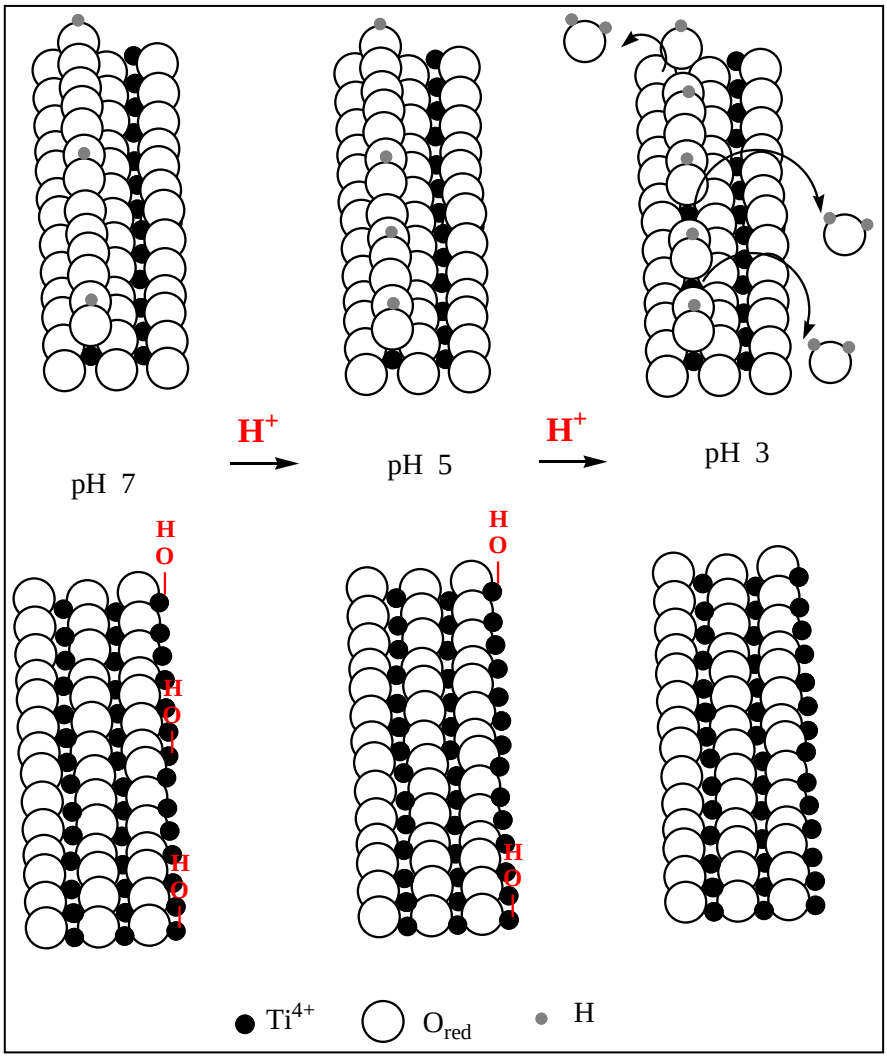
- En el P25 a pH = 3 aún se observan OH aislados de carácter básico en cambio en el TiO_2-750t ya no se observan. Esto indica un mayor carácter básico de estos grupos en el P25. Es decir en el P25 existen centros de mayor carácter básico y ácido de Brönsted que en el TiO_2-750.
- En el P25 existe a todos los pH una mayor concentración de agua adsorbida que en el TiO_2-750t.

En los estudios de FTIR, de caracterización con amoniaco con el P25, se determinó que al disminuir el pH de 7 a 5 aumentaba la concentración de centros ácidos de Brönsted terminales (banda a 1452 cm^{-1}), los puentes (banda 1430 cm^{-1}) y los centros de amoniaco fisisorbido. Este efecto, era más pronunciado al disminuir el pH de 5 a 3. También hay que indicar, que en la región entre 3700 y 3000 cm^{-1} en este proceso, se ha observado un incremento en la intensidad relativa de los grupos hidroxilos aislados a 3698 cm^{-1}. Teniendo en cuenta los resultados descritos anteriormente, se podría describir la superficie del P25 a los distintos pH mediante el esquema 4.7:



***Esquema 4.7**: Descripción de la superficie del P25 a distintos pH.*

En el TiO_2-750, se observa que el cambio drástico de distribución superficial de estos centros, sólo se observa al modificar el pH a 3. También, se ha observado una menor concentración de agua adsorbida. De esta forma, el posible esquema de la distribución superficial de centros en este catalizador se describe en el esquema 4.8:



***Esquema 4.8**: Posible distribución superficial de centros en el TiO_2-750.*

Por otra parte, en el P25, distintos estudios han atribuido la alta actividad fotocatalítica a la adecuada proporción de las fases anatasa y rutilo. Así, se ha indicado que la transferencia de los electrones fotogenerados de la fase anatasa a la fase rutilo, ralentiza en este catalizador la recombinación del par e^-/h^+ y facilita la formación de los radicales ·OH. Sin embargo, en el presente estudio se han obtenido catalizadores sin presencia de la fase rutilo, como el TiO_2-600t, que presenta una k_{app} similar o ligeramente mayor que la del catalizador comercial. No obstante, las mayores velocidades de degradación, sobre todo si se comparan por área superficial (Figura 4.14), han sido obtenidas en catalizadores con una proporción entre el 4 y 13 % de rutilo. Por tanto, no se puede descartar que en estos últimos catalizadores también esté influyendo las transferencias de carga entre fases.

Dos diferentes tipos de grupos Ti-OH, han sido propuestos como los principales centros de reacción con las cargas portadoras generadas durante el proceso

fotocatalítico. Por una parte, los grupos Ti_{c4}-OH (que reaccionan con los huecos) para dar lugar a los radicales $^{\bullet}OH$ y, por otra, los grupos Ti_{c3}-OH (que reaccionan con los electrones) (Szczepankiewicz et al, 2000). Se ha indicado, que probablemente los centros responsables de la retirada de electrones sean grupos hidroxilos generados por la disociación de agua en defectos superficiales del TiO_2 (Panayotovet al., 2005). Sin embargo, en algunos artículos se ha indicado que este aspecto debe ser más ampliamente estudiado (Fujishima et al., 2008). En otro trabajo (Valentin et al., 2006), demostraron que los centros responsables de la reacción con los electrones fotogenerados, eran los grupos hidroxilos puentes Ti-OH (Henderson et al 2003). El mismo estudio, no encuentra evidencias de que estos grupos puedan reaccionar con los huecos para formar radicales $^{\bullet}OH$. Todos estos estudios han mostrado claras evidencia de la contribución de determinados grupos Ti-OH de la superficie en el proceso de captura de los electrones fotogenerados. Estos grupos, son formados en los átomos de oxígeno puente presentes en la superficie del catalizador. Los otros grupos hidroxilos presentes en la superficie del catalizador, los Ti-OH aislados o terminales, se consideran responsables de la reacción con los huecos, siendo estos últimos de carácter menos ácido que los anteriores.

Se han considerado dos etapas para el proceso de captura de los electrones fotogenerados, primero el electrón es capturado por el oxígeno puente, y segundo transferido al protón. El producto final es un grupo Ti-OH puente

$$TiO(O) + e^- + H^+ \rightarrow TiO(OH) \qquad (4.12)$$

En la superficie del catalizador nos podemos encontrar los siguientes grupos:

1b) Oxígenos puente

2b) Oxígenos puente protonados (centros ácidos de Brönsted puente)

III b) Grupos hidroxilos puente

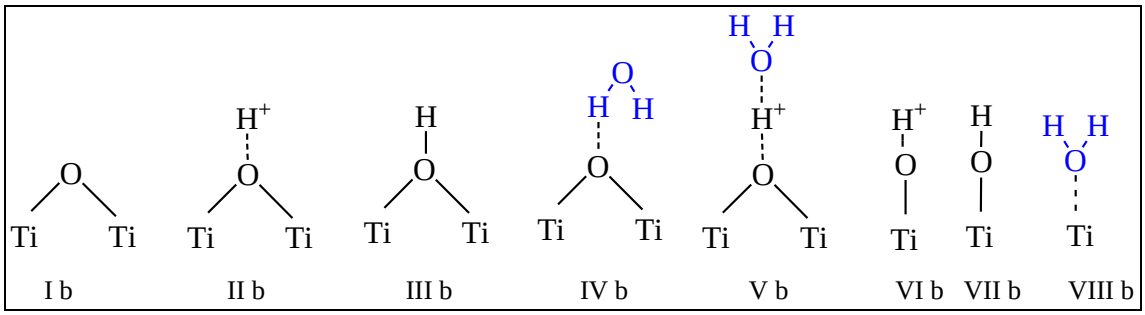
IV b) Agua fisisorbida en los oxígenos puente

V b) Agua fisisorbida en los oxígeno puente protonados

VI b) Ácidos de Brönsted terminales o aislados.

VII b) Grupos hidroxilos terminales o aislados.

VIII b) Agua adsorbida sobre átomos de Ti^{+4}.



Esquema 4.9: Grupos en la superficie del catalizador.

En los estudios realizados en la presente Tesis Doctoral, se ha observado en el P25 a pH = 7 que la superficie está principalmente formada por una mezcla de todos los grupos, exceptuando los ácidos de Brönsted terminales (VI b) (esquema 4.9). Al bajar el pH a 5, aumentan de forma importante la concentración relativa de los grupos ácidos de Brönsted puente (II b) y ácidos de Brönsted terminales (VI b), estos últimos como consecuencia de la ruptura de los anteriores. Por su parte, el agua fisisorbida en los oxígenos puente también disminuye y aumenta la adsorbida sobre centros ácidos de Brönsted puente. Al bajar el pH a 3, aumenta significativamente los centros ácidos de Brönsted terminales.

En cambio, en el TiO_2-750t no tiene lugar una protonación superficial tan importante y parece que a pH = 5 los principales centros ácidos de Brönsted son los puente. Como se ha descrito en la bibliografía, los centros ácidos de Brönsted puentes son los responsables de reaccionar con los electrones fotogenerados. Estos deben ser más efectivos que los centros ácidos de Brönsted terminales. Al haber más proporción de estos grupos en el TiO_2-750t que en el P25 a pH = 5, se favorece la formación de radicales $^{\bullet}OH$ y con ello la degradación del fenol.

4.3.- Conclusiones

4.3.1.- Se ha podido relacionar la fotoactividad de los nuevos catalizadores sintetizados y la de los catalizadores comerciales, con el tamaño de partícula y el efecto que ello produce como es, la disminución en la velocidad de recombinación del par e^-/h^+.

4.3.2.- Se ha determinado que la capacidad de degradación y mineralización del fenol en un amplio rango de concentraciones, es mayor con el TiO_2-750t que con el P25.

4.3.3.- Esta mayor actividad del TiO_2-750t se atribuye entre otros aspectos a:

- la diferente distribución de centros ácidos de Brönsted presentes en la superficie del catalizador, responsables de la captura de los electrones fotogenerados.
- distinto carácter ácido de los grupos hidroxilos superficiales.
- menor adsorción de agua superficial que facilita el acceso a la superficie de las moléculas de fenol estudiadas.
- mayor tamaño de partícula que da lugar a una menor velocidad de recombinación del par $e-/h^+$.

4.3.4.- El tratamiento de tamizado, que permite la selección de agregados, parece ser un paso determinante para preparar este catalizador.

4.3.5.- Se ha identificado un complejo H_2O_2-fenol en la superficie del TiO_2 que favorece la formación de hidroquinona.

4.3.6.- Se ha demostrado, que las diferentes fuerzas de los centros ácidos de Lewis de los catalizadores P25 y TiO_2-750t modifica la capacidad de electrodonación de los fenolatos generados en la superficie de los catalizadores y, con ello, su mecanismo de degradación.

4.4.- Bibliografía

Agrios A. G., Pichat P., 2006, "Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO_2 sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water", J. Photochem. and Photobiol A: Chem., 180, 130-135.

Albella M. J. M., 2003, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones, vol 11, Editorial CSIC - CSIC Press, Madrid, España, 319-326.

Ambrus Z., Mogyorósi K., Szalai Á., Alapi T., Demeter K., Dombi A., Sipos P., 2008, "Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 with tailor-made rutile to anatase ratio", Appl. Catal. A: Gen., 340, 153-161.

Araña J., Doña R. J. M., González D. O., Herrera M. J. A, Fernández R. C., Peña P. J., 2006, "The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol", Appl. Catalal. A: Gen., 299, 274-284.

Araña J., Doña R. J. M., Portillo C. D., Rodriguez C. F., Perez P. J., González D. O., Navio J. A., Macias M., 2010, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO_2 catalysts", Appl. Catal. B-Environ., 100, 346-354.

Araña J., Doña R. J. M., Tello R. E., González D. O., Herrera M. J. A., G. Colón, J. A. Navío, Pérez P. J., 2004, "Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO_2 doped with Fe, Pd and Cu", J. Appl. Catal. B: Environ., 44, 153-160.

Araña J., Garriga C., I. G., Doña R. J. M., González D. O., Herrera M. J. A., Pérez P. J., 2004, "FTIR study of formic acid interaction with TiO_2 and TiO_2 doped with Pd and Cu in photocatalytic processes", Appl. Surf. Sci., 239, 60-71.

Araña J., Pulido M. E., Rodríguez L. V. M., Peña A. A., Doña R. J. M., González D. O., Pérez P. J., 2007, "Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds: Part I. Adsorption and FTIR study", J. Hazard. Mater., 146, 520-528.

Araña J., Rodríguez L. V. M., Pulido M. E., Suárez R. M. I., Doña R. J. M., González D. O., 2007, "Comparative study of phenolic compounds mixtures", Catal. Today, 129, 177-184.

Arrouvel C., M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, 2004a, "Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO_2 and γ-alumina catalytic supports", J. Catal., 222, 152-166.

Arrouvel C., Toulhoat H., Breysse M., Raybaud P., 2004b, "Effects of P_{H2O}, P_{H2S}, P_{H2} on the surface properties of anatase–TiO_2 and γ-Al_2O_3: a DFT study", J. Catal., 22, 260-272.

Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., Marchese L., Martra G., Palmesano L., Schiavello M., 1999, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO_2

catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation", Appl. Catal. B: Environ., 20, 15-27.

Balázs N., Mogyorósi K., Srankó D. F., Pallagi A., Alapi T., Oszkó A., Dombi A., Sipos P., 2008, "The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO_2 photocatalysts in phenol decomposition", Appl. Catal. B: Environ., 84, 356-362.

Barros R. B., Garcia A. R., Ilharco L. M., 2005, "The chemistry of formic acid on oxygen modified Ru (001) surfaces", Surf. Sci., 591, 142-152.

Bessekhouad Y., Robert D., Weber J. V., 2003, "Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions", J. Photochem. and Photob. A: Chem., 157, 47-53.

Billik P., Plesch G., 2007, "Mechanochemical synthesis of anatase and rutile nanopowders from $TiOSO_4$", Mater. Letters, 61, 1183-1186.

Bonapasta A. A., Filippone F., Mattioli G., Alippi P., 2009, "Oxygen vacancies and OH species in rutile and anatase TiO_2 polymorphs", Catal. Today, 144, 177-182.

Busca G., Saussey H., Saur O., Lavalley J. C., Lorenzelli V., 1985, "FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations", Appl. Catal., 14, 245-260.

Calza P., Pelizzetti E., Mogyorósi K., Kun R., Dékány I., 2007, "Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion", Appl. Catal. B: Environ., 72, 314-321.

Carp O., Huisman C. L., Reller A., 2004, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", Prog. Solid State Chem., 32, 33-177.

Chen J., Eberlein L., Langford C. H., 2002, "Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO_2 supported on a zeolite", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 183-189.

Colón G., Sánchez E. J. M., Hidalgo M. C., Navío J. A., 2006, "Effect of TiO_2 acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation", J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 179, 20-27.

Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., 1990, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, ISBN 0121825523, 9780121825522.

Davydov A. A., Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, Wiley, Chichester, 1990.

Davydov A., 2003, Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces ISBN: 9780471987314, Wiley, 690.

Deng Q., Wei M., Ding S., Jiang L., Wei K., Zhou H., 2010, "Large single crystal anatase TiO_2 bipyramids", J. Cryst. Growt, 312, 213-219.

Dionysiou D. D., Suidan M. T., Baudin I., Laıné J. M., 2004, "Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor", Appl. Catal. B: Environ., 50, 259-269.

Dzwigaj S., Arrouvel C., Breysse M., Geantet C., Inoue S., Toulhoat H., Raybaud P., 2005, "DFT makes the morphologies of anatase-TiO_2 nanoparticles visible to IR spectroscopy", J. Catal., 236, 245-250.

Fox M. A., Dulay M. T., 1993, "Heterogeneous photocatalysis", Chem. Rev., 93, 341-357.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A., 2008, "TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena Surf", Sci. Rep., 63, 515-582.

Gao L., Zhang Q., 2001, "Effects of amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles", Scripta Mater., 44, 1195-1198.

Gibson D. H., Ding Y., Miller R. L., Sleadd B. A., Mashuta M. S., Richardson J. F., 1999, "Synthesis and characterization of ruthenium, rhenium and titanium formate,acetate and trifluoroacetate complexes. Correlation of IR spectral properties and bonding types", Polyhedron, 18, 1189-1200.

González E. A. R., Munuera G., Soria J., 1979, "Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO_2 surfaces. Part 2.-Study of radical intermediates by electron paramagnetic resonance", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 75, 748-761.

Gonzalez R. L., Hernández P. I., Robles H. F. C., Dorantes R. H., Arce E. E. M., 2008, "Sonochemical synthesis of nanostruturated anatase and study of kinetics among phases transformation of coarsening as a fuction of heat treatmeant conditions" J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1585-1594.

Gumy D., Giraldo S. A., Rengifo J., Pulgarin C., 2008, "Effect of suspended TiO_2 physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation", Appl. Catal. B: Environ., 78, 19-29.

Hadjiivanov K. I., Klissurski D. G., 1996, "Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts", Chem. Soc. Rev., 25, 61-69.

Hathway T., Jenks W. S., 2008, "Effects of sintering of TiO_2 particles on the mechanisms of photocatalytic degradation of organic molecules in water", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 200, 216-224.

Hidalgo M. C., Aguilar M., Maicu M., Navío J. A., Colón G., 2007, "Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO_2 nanoparticles", Catal. Today, 129, 50-58.

Hidalgo M. C., Maicu M., Navio J. A., Colón G., 2008, "Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO_2", Appl. Catal. B: Environ., 81, 49-55.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D.W., 1995, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95, 69-96.

Hurum D. C., Agrios A. G., Gray K. A., Rajh T., Thurnauer M. C.,2003, "Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO_2 using EPR", J. Phys. Chem. B, 107, 4545-4549.

Ilisz I., László Z., Zombi A., 1999, "Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics", Appl. Catal. A: Gen., 180, 25-33.

Jenny B., Pichat Pierre, 1991, "Determination of the actual photocatalytic rate of H_2O_2 decomposition over suspended TiO_2. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood form", Langmuir, 7, 947-954.

Kontos A. I., Kontos A. G., Tsoukleris D. S., Vlachos G. D., Falaras P., 2007, "Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films", Thin Solid Films, 515, 7370-7375.

Ksibi M., Zemzemi A., Boukchina R., 2003, "Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO_2", J. Photochem. Photobiol A: Chem., 159, 61-70.

Liang Y., Gan S., Chambers S. A., 2001, "Surface Structure of Anatase TiO_2(001): Reconstruction, Atomic Steps, and Domains", Phys. Rev. B, 63, 235402-1-235409-7.

Liu S., Jaffrezic N., Guillard C., 2008, "Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO_2 catalysts", Appl. Surf. Sci., 255, 2704-2709.

Maira A. J., Yeung K. L., Lee C. Y., Yue P. L., Chan C. K., 2000, "Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO_2 Catalysts", J. Catal., 192, 185-196.

Martra G., 2000, "Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO_2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour", Applied Catalysis A: General, 200, 1-2, 275-285.

Martra G., Coluccia S., Marchese L., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M., 1999, "The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO_2 catalyst: A FTIR study", Catal. Today, 53, 695-702.

Matos J., Laine J., Herrmann J. M., Uzcategui D., Brito J. L., 2007, "Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation", Appl. Catal. B: Environ., 70, 461-469.

Mendoza A. D., Salas P., Chávez C. A., Pérez H. R., Castaño V. M., 2004, "Caracterización microestructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes", Revista Mexicana de Física, 50, suplemento 1, 12-16.

Morterra C., 1988, "An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.-Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 1617-1637.

Munuera G., Moreno F., Gonzalez F., in: J.S. Anderson, M.W. Roberts, F.S. Stone (Eds.), Reactivity of Solids, Chapman Hall, London, 1972.

Munuera G., Rives A. V., Saucedo A., 1979, "Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO_2 surfaces. Part 1.-Role of hydroxyl groups in photo-adsorption", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 75, 736-747.

Munuera G., Stone F. S., 1971, "Adsorption of water and organic vapours on hydroxylated rutile", Discuss. Faraday Soc., 52, 205-214.

Murakami N., Kurihara Y., Tsubota T., Ohno T., 2009, "Characteristic of water adsorbed on TiO_2 photocatalytic system on temperature increase as study of solid state", J. Phys. Chem. C, 113, 3062-3069.

Nosaka A. Y., Fujiwara T., Yagi H., Akutsu H., Nosaka Y., 2004, "Characteristics of Water Adsorbed on TiO_2 Photocatalytic Systems with Increasing Temperature as Studied by Solid-State H NMR Spectroscopy", J. Phys. Chem. B, 108, 9121-9125.

Panayotov D. A., Yates J. T., 2005, "Depletion of conduction band electrons in TiO_2 by water chemisorption - IR spectroscopic studies of the independence of Ti-OH frequencies on electron concentration", Chem. Phys. Letters, 410, 11-17.

Peiró A. M., Ayllón J. A., Peral J., Doménech X., 2001, "TiO_2-photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds", Appl. Catal. B: Environ., 30, 359-373.

Perego C., Revel R., Durupthy O., Cassaignon S., Jolivet J., 2010, "Thermal stability of TiO_2-anatase: Impact of nanoparticles morphology on kinetic phase transformation", Solid State Sciences, 12, 6, 989-995.

Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A., 2008, "Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", Applied Catalysis B: Environmental, 83, 140-149.

Popov A., Kondratieva E., Gilson J. P., Mariey L., Travert A., Maugé F., 2011, "IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation", Catalysis Today, 172, 132-135.

Primet M., Pichat P., Mathieu M. V., 1971, "Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups", J. Phys. Chem., 75, 1216-1220.

Qin H. L., Gu G. B., Liu S., 2008, "Preparation of nitrogen-doped titania using sol-gel technique and its photocatalytic activity", Materials Chemistry and Physics, 112, 346-352.

Renzi C., Guillard C., Herrmann J., Pichat P., Baldi G., 1997, "Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TIO_2 aqueous suspensions", Chemosphere, 35, 819-826.

Rivera P., Tanaka K., Hisanaga T., 1993, "Photocatalytic degradation of pollutant over TiO_2 in different crystal structures", Appl. Catal. B: Environ., 3, 37-44.

Sakkas V. A., Arabatzis I. M., Konstantinou I. K., Dimou A. D., Albanis T. A., Falaras P., 2004, "Metolachlor photocatalytic degradation using TiO_2 photocatalysts", Appl. Catal. B: Environ., 49, 195-205.

Selloni A., 2008, "Crystal growth: Anatase shows its reactive side", Nature Mater, 7, 613-615.

Serpone N., Lawless D., Khairlutdinov R., Pelizzetti E., 1995, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO_2 Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?", J. Phys. Chem., 99, 16646-16654.

Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzin´ski W., 2004, "Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2: an attempt to solve the reaction mechanism", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213, 225-230.

Szczepankiewicz S.H., Colussi A.J., Hoffmann M.R., 2000, "Infrared spectra of photoinduced species on hidroxylated titania surfases", J. Phys. Chem. B, 104, 9842-9850.

Tanner R. E., Sasahara A., Liang Y., Altman E. I., Onishi H., 2002, "Formic Acid Adsorption on Anatase TiO_2(001)-(1×4) Thin Films Studied by NC-AFM and STM", J. Phys. Chem. B, 106, 8211-8222.

Thompson T. L., John J., Yates T., 2005, "Monitoring Hole Trapping in Photoexcited TiO_2(110) Using a Surface Photoreaction", J. Phys. Chem. B, 109, 18230-18236.

Tryba B., Toyoda M., Morawski A. W., Nonaka R., Inagaki M., 2007, "Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO_2 in the relation to crystallinity", Appl. Catal. B: Environ., 71, 163-168.

Tsai S., Cheng S., 1997, "Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants", Catal. Today, 33, 227-237.

Valentin C. D., Pacchioni G., Selloni A., 2006, Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced Rutile TiO_2 (110) Surfaces, Phys. Rev. Lett., 97, 166803.

Vittadini A., Selloni A., Rotzinger F. P., Gratzel M., 1998, "Structure and energetic of water adsorbed at TiO_2 anatase (101) and (001) surfaces", Phys. Rev. Lett., 81, 2954-2957.

Wahab H. S., Bredow T., Aliwi S. M., 2008, “Computational investigation of water and oxygen adsorption on the anatase TiO_2 (100) surface”, J. Mol. Struct. Theochem, 868, 101-108.

Yang H. G., C. Sun Hua, Qiao Z. S., Zou J., Liu G., Campbell S. S., Ming C. H., Qing L. G., 2008, “Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets”, Nature Letters, 453, 638-641.

Yeh C. L., Yeh S. H., Ma H. K., 2004, “Flame synthesis of titania particles from titanium tetraisopropoxide in premixed flames”, Powder Technology, 145, 1-9.

Zhang H., Banfield J. F., 2000, “Understanding polymorphics phases transformations behaviour during growth and nanocrystalline aggregates”, J. Phys. Chem., B, 104, 3481-3487.

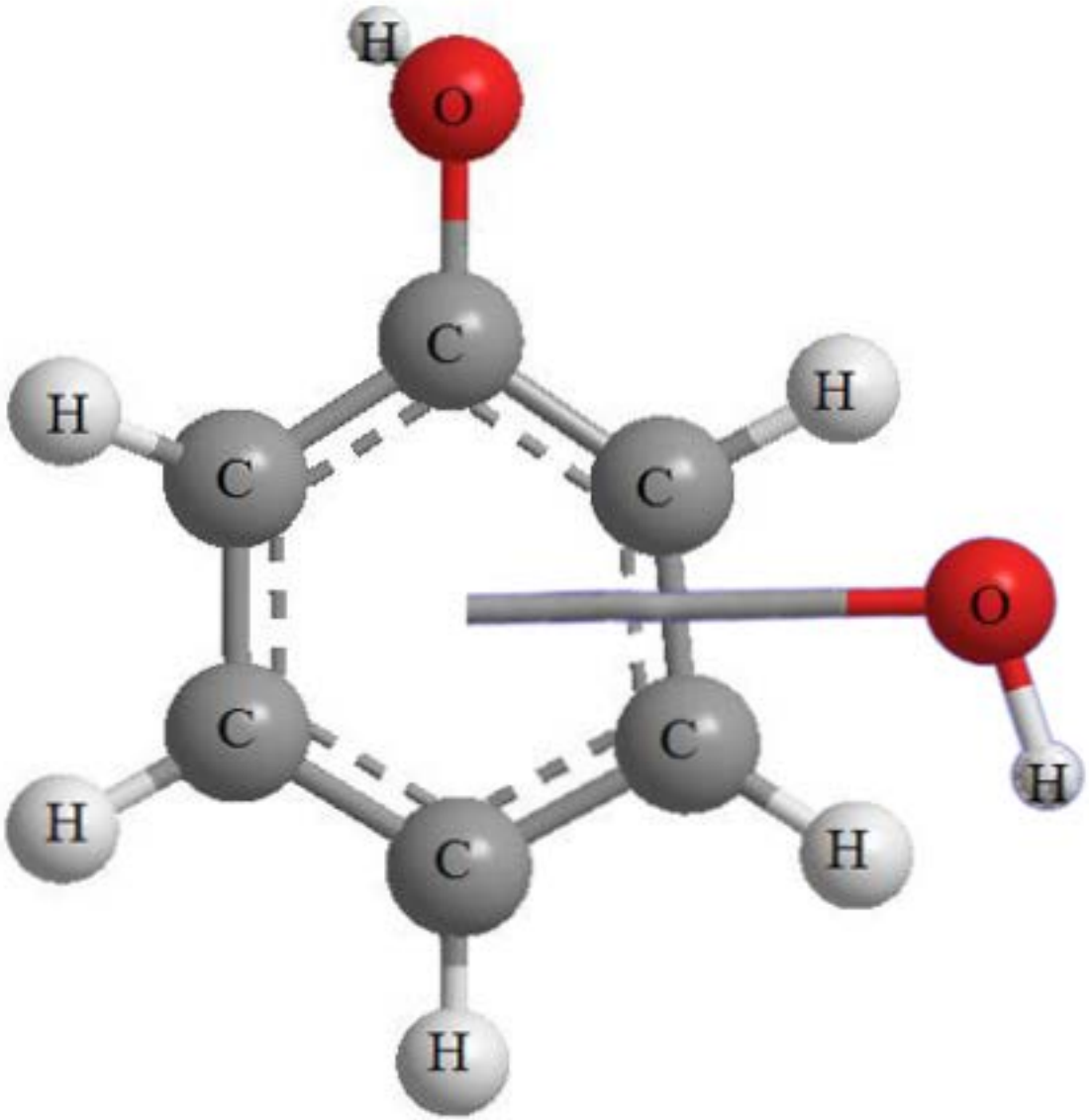
Zhang S., Liu C. Y., Liu Y., Zhang Z. Y., Mao L. J., 2009, “Room temperature synthesis of nearly monodisperse rodlike rutile TiO_2 nanocrystals”, Materials Letters, 63, 127-129.

Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. Y., 1998, “Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO_2-based Photocatalysts”, J. Phys. Chem. B, 102, 10871-10878.

Zhao H., Xu S., Zhong J., Bao X., 2004, “Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO_2 suspension systems”, Catal. Today, 93-95, 857-861.

Capítulo 5

Estudio cinético de los sustratos dihidroxilados: catecol, resorcinol e hidroquinona



5.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS DIHIDROXILADOS: CATECOL, RESORCINOL E HIDROQUINONA

5.1.- Introducción

El catecol, resorcinol e hidroquinona son los tres isómeros dihidroxibencenos, que han sido reconocidos ampliamente como contaminantes importantes del medio ambiente por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA), y la Unión Europea (UE), debido a su elevada toxicidad y a su baja degradabilidad en el medio ambiente (Xie et al., 2006), ver estructura general en la figura 5.1.

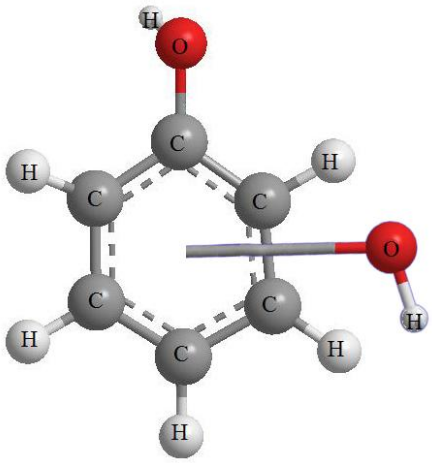


Figura 5.1*: Estructura de los dihidroxibencenos.*

Uno de los isómeros, el catecol, fue aislado por primera vez por H. Reinsch a partir de la catequina, pero industrialmente se puede obtener a partir de la hidroxilación del fenol en presencia de peróxido de hidrógeno. También se ha obtenido por medio de la hidrólisis de fenoles disustituidos, especialmente el 2-clorofenol, con soluciones acuosas calientes que contienen hidróxidos de metales alcalinos (Fiegel et al., 2002). Por otro lado, el resorcinol se puede obtener mediante la fusión de varias resinas (*galbano, asafétida,* etc.) con hidróxido de potasio, o por destilación del extracto de palo del Brasil (Meyer, 1897). Por su parte, la hidroquinona puede ser obtenida por medio de la oxidación de la anilina (Raff y Ettling, 1966), o por la alquilación de benceno con propileno. Además, por medio de la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, se pueden producir mezclas de hidroquinona y catecol que luego pueden ser aisladas (IARC, 1977).

El catecol se produce libremente en kino y en el alquitrán de la hulla (Zheng et al., 2008), por su parte, la hidroquinona en estado libre se ha encontrado en las hojas del árbol de pera (Smale y Keil, 1966). Además, la arbutina, que es un glucósido de la hidroquinona, se encuentra distribuida ampliamente en las hojas, cortezas, brotes y frutos de muchas plantas (Raff y Ettling, 1966), especialmente el *Ericaceae* (Ahtardjieff, 1966). Tanto el catecol, como el resorcinol, y la hidroquinona, han sido detectados en el humo del cigarrillo (Izard et al., 1966; Sakuma et al., 1982; Smale y Keil, 1966; Wynder y Hoffmann, 1967), y se estima que en 100 cigarrillos hay unos 50 mg de catecol además de otros tipos de fenoles (Wynder y Hoffmann, 1967).

5.1.1.- Nomenclatura de los Dihidroxibencenos

Existen diversas reglas para nombrar a los tres isómeros dihidroxibenceno (catecol, resorcinol e hidroquinon), algunos de sus nombres o sinónimos son mostrados en la Tabla 5.1.

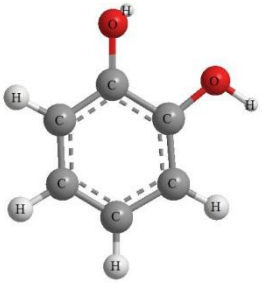
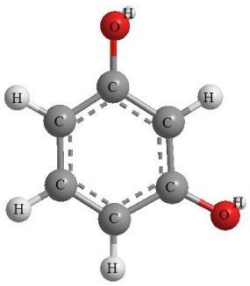
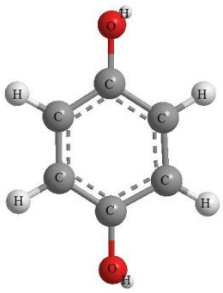
Nombre	Fórmula	Otros nombres	Referencia
Catecol		pirocatecol 1,2-bencenodiol 1,2-dihidroxibenceno pirocatequina 1,2-bencenodiol 2-hidroxifenol o-bencenodiol o-dihidroxibenceno	**(EPA CASRN 120-80-9, 2000; CEPA CAS No. 120-80-9, 2006)**
Resorcinol		1,3-bencenodiol m-bencenodiol 1,3-dihidroxibenceno m-dihidroxibenceno 3-hidroxifenol m-hidroxifenol	**(CDC CAS No. 108-46-3, 2011)**
Hidroquinona		1,4-bencenodiol p-bencenodiol 1,4-dihidroxibenceno p-dihidroxibenceno p-dioxibenceno dihidroxibenceno	**(EPA CASRN 123-31-9, 1990)**

***Tabla 5.1**: Nomenclatura de los Dihidroxilados.*

5.1.2.- Efecto de los Dihidroxibencenos en el hombre y los animales

El catecol, es un compuesto que puede ser absorbido por las personas, a través de la piel o la inhalación y es capaz de producir convulsiones y daños en la sangre. En los animales, las absorciones repetitivas de dosis subletales, puede inducir a trastornos como metahemoglobinemia, leucopenia y anemia. En experimentos hechos con ratones, se ha determinado el incremento del efecto carcinogénico de la piel.

El resorcinol, en la forma de disolución o bálsamo a concentraciones del orden de 3-25%, puede ocasionar una dermatitis y pérdida de la capa superficial de la piel de las personas. Además, puede causar metahemoglobinemia, convulsiones, y hasta la muerte. La administración por vía oral produce efectos similares. Casos aislados, como el de un niño que ingirió 4 g, produjo mareos y somnolencia. Otro niño, luego de ingerir 8 g del compuesto, presentó hipotermia, disminución de la presión arterial, y disminución de la frecuencia respiratoria. Por otro lado, trabajadores de la industria expuestos a 10 ppm del compuesto, no presentaron malestares. El resorcinol, puede ser fácilmente absorbido por el tracto gastrointestinal y, en disolventes adecuados, es rápidamente absorbido a través de la piel de las personas. Puede ser excretado por la orina en estado libre, y conjugado con ácido hexurónico y sulfúrico entre otros. En experimentos realizados con ratones, realizando repetidas aplicaciones en la piel, no se encontraron efectos carcinogénicos.

La hidroquinona, puede provocar nauseas, aumento de la frecuencia respiratoria, y colapso, cuando las personas ingieren 1 g de ella. Al contacto con la piel, puede producir dermatitis, y se han reportado daños en los ojos de hombres que han sido expuestos a concentraciones del orden de 10 a 30 mg/m^3. Además, puede inducir a la muerte provocando un paro respiratorio, al ingerir entre 5 y 12 g. La ingesta de algunos tés, elaborados a partir de hojas de arándano, arándano rojo, deben ser evitados ya que las hojas pueden contener grandes cantidades de hidroquinona, capaces de producir intoxicación sistémica. La hidroquinona es absorbida por el tracto gastrointestinal mucho más que el fenol, y puede ser oxidada por el organismo formando quinona, la cual es mucho más tóxica que la hidroquinona. En estudios realizados, se consiguió inactiva como iniciador carcinogénesis de piel.

5.1.3.- Niveles máximos permisibles

En la Tabla 5.2 se muestran algunos valores de toxicidad reportados por la EPA. Entre los principales parámetros mostrados se encuentra el LD_{50}, ensayado con ratones. De los valores se deduce, que la dosis letal más baja corresponde al resorcinol, lo que significa que este isómero es el más toxico para la especie ensayada.

Isómero/Parámetro	catecol	resorcinol	hidroquinona
Olor umbral en agua	-	40 ppm	-
LD_{50} (oral en ratones)	3.890 mg/Kg	301 mg/Kg	320 mg/Kg
Toxicidad en pez	0,8-5 ppm	-	-
TLV	5 ppm	10 ppm	0,44 ppm

***Tabla 5.2**: Niveles tóxicos de los diferentes Dihidroxibencenos.*

Otro parámetro importante es el valor de exposiciones ocupacionales, que para la hidroquinona la NIOSH recomienda 2 mg/m^3 por un tiempo máximo de 15 min. Por otro lado, el criterio de calidad de agua de la EPA y NAS/NAE recomienda para el suministro de aguas domésticas, una concentración máxima de dihidroxibencenos de 1µg/L.

Otros valores a tomar en cuenta para los dihidroxibencenos son: la concentración mínima para una toxicidad aguda (CMTA), y la concentración permisible estimada (CPE), mostrados en la tabla 5.3 (Kingsbury et al., 1979).

Parámetro /Ambiente	Catecol		Resorcinol		Hidroquinona	
	CMTA	**CPE**	**CMTA**	**CPE**	**CMTA**	**CPE**
Aire, Salud	5 ppm	-	10 ppm	-	0,44 ppm	-
Agua, Salud	5 ppb	-	5 ppb	-	5 ppb	-
Tierra, Salud	1 ppm	-	1ppm	-	1 ppm	-
Aire, Ecología	-	-	-	-	-	-
Agua, Ecología	500 ppb	-	500 ppb	-	500 ppb	-
Tierra, Ecología	100 ppm	-	100 ppm	-	100 ppm	-
EPC_{AH1}	-	48 $\mu g/m^3$	-	107 $\mu g/m^3$	-	4,76 $\mu g/m^3$
EPC_{AH1a}	-	0,01 ppm	-	0,02 ppm	-	0,001 ppm
EPC_{WH1}	-	720 ppb	-	1.605 ppb	-	71,4 ppb
EPC_{WH2}	-	280 ppb	-	621 ppb	-	27,6 ppb
EPC_{WHs} (compuestos fenolicos)	-	1 ppb	-	1 ppb	-	1 ppb
EPC_{LH}	-	0,2 ppm	-	0,2 ppm	-	0,2 ppm
EPC_{WE2} (para prevenir adulteración)	-	800 ppb	-	-	-	-
EPC_{WES} (compuestos fenolicos)	-	100 ppb	-	100 ppb	-	100 ppb
EPC_{LE}	-	20 ppm	-	20 ppm	-	20 ppm

***Tabla 5.3**: Niveles tóxicos de CMTA y CPE para Dihidroxibencenos.*

5.1.4.- Aplicaciones de los Dihidroxibencenos

Los dihidroxibencenos, son intermedios orgánicos muy importantes para los productos de la industria y la agricultura (Korbahti y Tanyolac, 2003), ya que son usados mayoritariamente como disolventes industriales. El primero de sus isómeros es el catecol, el cual es ampliamente utilizado en la producción de aditivos para los alimentos, tintes para el cabello, y antioxidantes (Dellinger et al., 2001). El segundo isómero es el resorcinol, el cual es empleado mayoritariamente en la producción de tintas, plásticos, fibras sintéticas (Hays et al., 2005), adhesivos, y como ingrediente en preparaciones farmacéuticas para el tratamiento tópico de afecciones cutáneas (Ksibi et al., 2003). La hidroquinona, es utilizada en diversas industrias como antioxidante o estabilizador para ciertos materiales, en la producción de antioxidantes, antiozonante, productos agroquímicos, la industria de polímeros, además, puede ser utilizada como revelador en la fotografía en blanco y negro y artes gráficas relacionadas como la litografía, y para fines medicinales entre otros (Varagnat, 1981; CIR, 1986).

Los dihidroxibencenos, generalmente se encuentran en efluentes provenientes de la industria textil, del papel y celulosa, acero, petroquímica, refinería de petróleo, cauchos, tintes, plásticos, productos farmacéuticos, cosméticos, etc. También se pueden encontrar en las aguas residuales que provienen de los procesos sintéticos de conversión del carbón de combustible (Kumar et al., 2003; Schweigert et al., 2001), las cuales pueden contener concentraciones de catecol y resorcinol entre 1-1000 ppm (Phutdhawong et al., 2000).

Estos compuestos son de sumo interés para la EPA, ya que son contaminantes ambientales muy importantes, dada su bioacumulación y toxicidad (Ksibi et al., 2003), además, son difíciles de degradar, sus estructuras y características son similares, y suelen coexistir e interferir unos con otros (Zhang et al., 2011), por lo tanto, su eliminación es una necesidad para preservar el medio ambiente.

5.1.5.- Antecedentes de estudios realizados

Chang et al., (2009); realizaron una investigación sobre la degradación y mineralización abiótica del catecol, resorcinol e hidroquinona catalizada por δ-MnO_2. Para ello, prepararon suspensiones a pH inicial de 6 con aire, y otras con nitrógeno a temperatura ambiente y libre de actividad microbiana. Sus resultados mostraron, que los

cambios cinéticos relacionados de pE versus tiempo y pH versus tiempo, dependen de las características estructurales de los compuestos fenólicos, y de la presencia de aire o nitrógeno en el sistema de reacción. Además, determinaron que el orden de la secuencia de mineralización (expresado por la liberación de CO_2), catalizada por δ-MnO_2 y en presencia de aire fue: catecol > hidroquinona ≥ resorcinol, y las diferencia fueron significativas. No obstante, determinaron que bajo atmosfera de N_2 las cantidades de CO_2 liberadas se redujeron drásticamente, con diferencias insignificantes entre los tres sistemas de reacciones.

Karunakaran y Dhanalakshmi, (2008); realizaron estudios para determinar la actividad catalítica de una serie de catalizadores, utilizando compuestos fenólicos y luz solar. Ellos determinaron, que con la luz solar natural y los catalizadores, TiO_2 (anatasa), Fe_2O_3, CuO, ZnO, ZnS, ZrO_2, CdO, HgO, PbO, PbO_2 y Al_2O_3, la degradación del fenol era catalizada, sin embargo, con los catalizadores MoO_3, Co_3O_4, CdS, SnO_2, Sb_2O_3, La_2O_3, CeO_2, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Pb_2O_3 y Bi_2O_3 no ocurría lo mismo. Además, observaron que la velocidad de degradación aumentaba de forma lineal con la concentración de fenol, y con el área del catalizador, pero disminuía linealmente con el pH. También determinaron, que el aire es esencial para la degradación fotocatalítica, y que los catalizadores presentan una fotocatálisis sostenible. Por otro lado, observaron que una pre-sonicación falla para mejorar la fotocatálisis, y que el sistema no responde a la aplicación de un potencial eléctrico para mejorar la fotocatálisis. Observaron que, entre otros compuestos fenólicos, el catecol, resorcinol e hidroquinona, se degradaban mucho más lentamente que el fenol, y que la facilidad de degradación de los compuestos, no se relaciona con la liberación de electrones, capacidad de eliminar el sustituyente, o la posición en el anillo aromático. Finalmente, observaron que la eficiencia fotocatalítica del semiconductor no depende de su band-gap.

Halhouli, (2008); determinó el efecto de la concentración inicial, pH de la disolución, temperatura, adición de H_2O_2, burbujeo de O_2, y carga del catalizador. Para ello, realizó estudios de degradación fotocatalítica con TiO_2 (Degusa P25), radiación UV, e hidroquinona como sustrato de prueba. Los resultados mostraron una cinética de pseudo primer orden entre $17{,}1x10^{-3}$ y $5{,}6x10^{-3}$ min^{-1}, con una velocidad constante, la cual fue disminuyendo con el aumento de la concentración inicial. Observó, que el H_2O_2 mejoraba significativamente la cinética de degradación y, para las condiciones experimentales, no hubo ningún efecto significativo relacionado con la dosificación de

catalizador. Además, observó que la velocidad de degradación de la hidroquinona aumentaba hasta cierto valor, con el aumento de la temperatura, pero luego disminuyo.

Araña et al., (2007a); realizaron un estudio comparativo de los procesos de adsorción en TiO_2 Degusa P25, y los tipos de interacciones del fenol y algunos compuestos fenólicos, como catecol y resorcinol entre otros, para determinar cómo estas variables pueden afectar su fotodegradación. También, aplicaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich a los estudios de adsorción. Los resultados mostraron, que la adsorción del catecol es mayor que la de los otros compuestos fenólicos, y su interacción se produce preferentemente a través de la formación de un catecolato monodentado. Además, determinaron que el resorcinol y los otros compuestos estudiados interactúan por medio de puentes de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo, y su adsorción es menor que la del catecol. Finalmente determinaron, que el fenol presenta un comportamiento intermedio con una constante de adsorción de Langmuir, K_L, mucho más baja que la del catecol, pero con una interacción similar. Además, estudiaron por FTIR las interacciones de las moléculas seleccionadas con la superficie del catalizador, lo que les permitió determinar la probabilidad de ataque de los radicales ·OH al anillo aromático.

Araña et al., (2007b); estudiaron la fotodegradación de mezclas binarias de compuestos fenólicos, entre los cuales estaban catecol y resorcinol, para determinar como la afinidad de estos compuestos por los sitios de adsorción afecta la degradación. Los experimentos fueron realizados a diferentes concentraciones, para determinar si los cambios observados se deben a la competencia por los centros de adsorción y/o a los radicales generados, o por la alteración de la superficie del catalizador debido a la interacción con las moléculas. Además, estudiaron el efecto de la presencia de H_2O_2 y aire en la degradación de los compuestos fenólicos, para explicar las observaciones encontradas en las mezclas de compuestos. Los resultados mostraron, que en presencia de H_2O_2 la velocidad de degradación es más determinante por la localización de centros de adsorción específicos, que por la cantidad de moléculas adsorbidas o el número de posiciones activantes generados por los sustituyentes en el anillo aromático. También encontraron, que la interacción del catecol con los hidroxilos, responsables de la formación de más radicales ·OH fotoactivos, ralentiza la degradación de los otros compuestos fenólicos. Además, observaron que la interacción de cada compuesto con la superficie de TiO_2, provoca un cambio de la fotoadsorción del oxígeno, por

consiguiente, la velocidad de degradación de las mezclas es también determinada por la fotoadsorción de O_2.

Sobczynski y Duczmal, (2004); realizaron estudios de fotodegradación del catecol utilizando TiO_2 (anatasa) y luz UV. Los resultados mostraron que la oxidación del catecol en presencia de TiO_2, presenta un comportamiento cinético de primer orden con respecto a la concentración del sustrato. Además, determinaron que el valor de la constante cinética de la reacción, calculada a partir de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, es $k = 2{,}03x10^{-8}$ $mol.dm^{-3}.s^{-1}$, y $K_{ads} = 1{,}63x10^{4}$ $dm^3.mol$. Estos resultados mostraron, que las constantes calculadas son muy parecidas a otras ya publicadas por ellos en estudios de degradación del resorcinol e hidroquinona. También determinaron, que la mineralización completa del catecol es un proceso de múltiples etapas, que involucra principalmente los intermedios 1,2,4-bencenotriol y el glicol, y que finalmente conducen a la mineralización completa del sustrato.

Han et al., (2004); investigaron la descomposición fotocatalítica de la hidroquinona, entre otros sustratos, y la eficiencia de la mineralización bajo irradiación UV (ultravioleta) y VUV (ultravioleta de vacío). Los resultados determinaron, que la irradiación VUV fue más eficiente en la degradación de los compuestos orgánicos. Además, observaron diferentes mecanismos de fotocatálisis y fotólisis bajo irradiación VUV. También encontraron, que la velocidad de degradación estuvo sujeta a las estructuras moleculares de los sustratos, y que la hidroquinona se mineralizo fácilmente. Finalmente, determinaron que la radiación de VUV era eficiente para descomponer compuestos refractarios, mientras que el catalizador fue eficiente en la reducción del TOC.

Ksibi et al., (2003); realizaron estudios para determinar el efecto de la estructura y, en consecuencia, de algunas propiedades de los diferentes sustratos sobre su fotorreactividad en suspensiones acuosas de TiO_2. También, relacionaron la degradabilidad fotocatalítica de algunos fenoles sustituidos con la constante de Hammett, entre los compuestos estaban el resorcinol y la hidroquinona. Los resultados mostraron, que la irradiación directa de UV sobre la suspensión de TiO_2 y sustrato, destruye al resorcinol y la hidroquinona, entre otros sustratos fenólicos. Además, observaron que la fotodegradación de estos compuestos sigue una cinética de seudo-primer orden. Por otro lado, determinaron que la fotoreactividad se ve afectada, tanto

por el carácter electrónico (electro aceptores o donadores), como por la posición de los grupos sustituyentes en el anillo aromático. Además, determinaron que la constante de Hammett, cuyo valor se traduce en el efecto electrónico de los diferentes sustituyentes en el anillo aromático de los fenoles estudiados, resulto ser el parámetro que mejor describió la susceptibilidad de los sustratos a ser fotodegradados. Por otro lado, observaron que el pH inicial de la disolución irradiada, es una variable importante a tener en cuenta en la fotodegradación de los compuestos fenólicos estudiados, donde los hidroxibenceno resultaron menos sensibles a las variaciones. Finalmente, determinaron que la DBO_5 en las soluciones fenólicas se incrementó con la disminución de la COD durante la reacción de fotodegradación. Esto indicó, que en la fotoreacción se pudieran estar rompiendo enlaces de moléculas específicas, o reorganizando las estructuras moleculares de algunos complejos orgánicos a compuestos más simples, dando lugar a que algunas sustancias no biodegradables se conviertan en biodegradables.

Peiró et al., (2001); investigaron la cinética y los mecanismos de degradación fotocatalítica del fenol, y otros tres derivados fenólicos, entre los cuales figuraba el catecol. Discutieron la reactividad fotocatalítica, según la naturaleza del grupo funcional de los compuestos, y además, determinaron el efecto competitivo por lo sitios fotoreactivos del catalizador, y también, estudiaron la cinética de la degradación fotocatalítica en soluciones acuosas que contenían los cuatro compuestos orgánicos. Los resultados determinaron que la irradiación UV conduce a la eliminación total de los compuestos estudiados, siendo el proceso menos eficiente en disoluciones altamente alcalinas. Además, determinaron que la fotodegradación de los compuestos obedece a una cinética de Langmuir-Hinshelwood cuyas constantes de velocidad disminuían en el orden: otros compuestos > fenol > catecol, que era el mismo orden obtenido para la estabilidad de los σ-complejos, estimada teóricamente de las reacciones homogéneas entre el anillo aromático y los radicales ·OH, excepto para el catecol, debido probablemente a su fuerte adsorción sobre el fotocatalizador. También determinaron, una gran cantidad de compuestos intermedios altamente hidroxilados en las reacciones de fotoxidación. Además, observaron la presencia de un compuesto intermedio con dos anillos, y determinaron que posiblemente se hayan formado por la combinación directa de radicales fenoxi. Finalmente observaron, que en los estudios realizados con mezclas de sustratos la simple cinética de Langmuir-Hinshelwood puede ser aplicada para dar

cuenta de la competencia entre las diferentes moléculas orgánicas por los sitios reactivos del fotocatalizador.

Duczmal y Sobczynski, (1999); realizaron estudios sobre el mecanismo de mineralización fotocatalíco del fenol, además, los resultados de la fotoxidación del resorcinol, uno de los posibles intermedios de la destrucción fotocatalítica del fenol, también son mostrados, lo mismo que la cinética de los procesos. Los resultados determinaron, que el etanodiol, anhídrido butanoico y trihidroxibenceno, son los intermedios principales de la oxidación fotocatalítica del resorcinol. Además, la velocidad de la fotoreacción mostró una dependencia de primer orden con respecto a la concentración del resorcinol. Finalmente, la constante de velocidad de reacción calculada fue $2{,}1x10^{-8}$ $mol.dm^{-3}.s^{-1}$, similar a la reportada para el fenol en un trabajo anterior.

En general, podemos decir que la investigación se encuentra orientada hacia el estudio de la cinética, la mineralización (Chang et al., 2009; Duczmal y Sobczynski, 1999; Han et al., 2004; Peiró et al., 2001; Sobczynski y Duczmal, 2004), y los mecanismos de la degradación fotocatalítica (Duczmal y Sobczynski, 1999; Peiró et al., 2001). También, se han realizado estudios sobre la fotoactividad de los catalizadores y la sostenibilidad del sistema fotocatalítico. Por otro lado, se ha investigado sobre la factibilidad de la degradación entre diferentes sustratos y su relación con los parámetros, liberación de electrones, capacidad de eliminación del sustituyente, así como también, se ha investigado la relación entre la eficiencia fotocatalítica y el band-gap del fotocatalizador (Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008). También, algunos investigadores han determinado el efecto en la cinética de degradación de la presencia o ausencia de oxígeno (Chang et al., 2009; Halhouli, 2008; Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008), la concentración inicial del sustrato, el pH (Halhouli, 2008; Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008), la presencia de H_2O_2 (Halhouli, 2008), la estructura del sustrato (Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008; Ksibi et al., 2003; Peiró et al., 2001), el área superficial del fotocatalizador, de sonicar las suspensiones (Karunakaran y Dhanalakshmi, 2008), la temperatura, la carga del fotocatalizador (Halhouli, 2008). Además, han estudiado los procesos de adsorción y los tipos de interacciones, así como, su efecto en la fotodegradación (Araña et al., 2007a). También, han estudiado la fotodegradación de mezclas binarias (Araña et al., 2007b), y el efecto de la afinidad por los sitios de adsorción (Araña et al., 2007b; Peiró et al., 2001).

Debido al creciente uso de los dihidroxibencenos a nivel industrial, y al crecimiento cada vez mayor de efluentes residuales industriales que contienen este tipo de contaminantes, hemos seleccionado al catecol, resorcinol e hidroquinona para realizar estudios comparativos de cinética y adsorción, utilizando un fotocatalizador de TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel, y el catalizador comercial Degusa P25. También hay que destacar, que en los estudios anteriormente mencionados no se han realizado estudios en profundidad de la evolución de la toxicidad durante el tratamiento, lo cual será abordado en el presente capítulo**.**

5.2.- Resultados y discusión

Teniendo en cuenta los resultados indicados en el capítulo 4, los estudios de degradación de los compuestos dihidroxilados, cresoles (Capítulo 6) y aminofenoles (Capítulo 7) se han realizado con el catalizador sintetizado que mejor eficiencia mostró en la degradación del fenol (TiO_2-750t) y el comercial P25. El catalizador sintetizado en este capítulo y en los sucesivos es nombrado como TiO_2-750.

5.2.1.- Pruebas de fotólisis

En la Figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de fotólisis realizadas al catecol, resorcinol e hidroquinona. En la figura, se observa que a 120 min de irradiación existe una reducción en la concentración de 4, 2 y 5% para el caso del catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de mineralización no fue mayor al 4 %. Por otro lado, los cromatogramas obtenidos por HPLC no mostraron intermedios que confirmarán fotodegradación directa en alguno de los tres isómeros estudiados. Estos resultados, al igual que en los sustratos anteriores, confirman que tanto la degradación como la mineralización observada en las pruebas de reactividad, son provocadas en casi su totalidad por el fotocatalizador en presencia de luz UV. Resultados similares ya han sido obtenidos por otros investigadores (Han et al., 2004; Peiró et al., 2001).

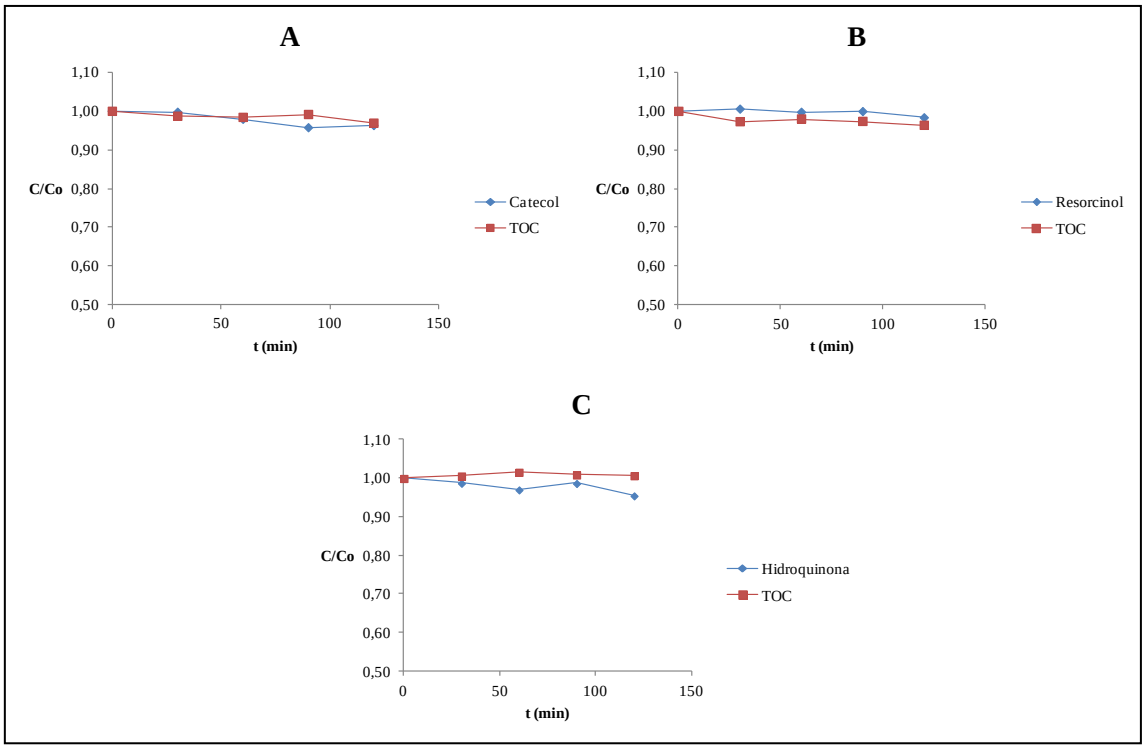


***Figura 5.2**: Fotólisis de 0,53 mM de (A) catecol, (B) resorcinol y (C) hidroquinona a pH = 5.*

5.2.2- Estudios de degradación del catecol

5.2.2.1.- Efecto de la concentración inicial del catecol

El efecto de la concentración del catecol en la velocidad inicial de degradación, fue estudiado utilizando los catalizadores TiO_2-750 y P25, manteniendo constante la relación catalizador/disolución (1 g/L). En la Figura 5.3 se representan las velocidades iniciales de reacción frente a las diversas concentraciones ensayadas.

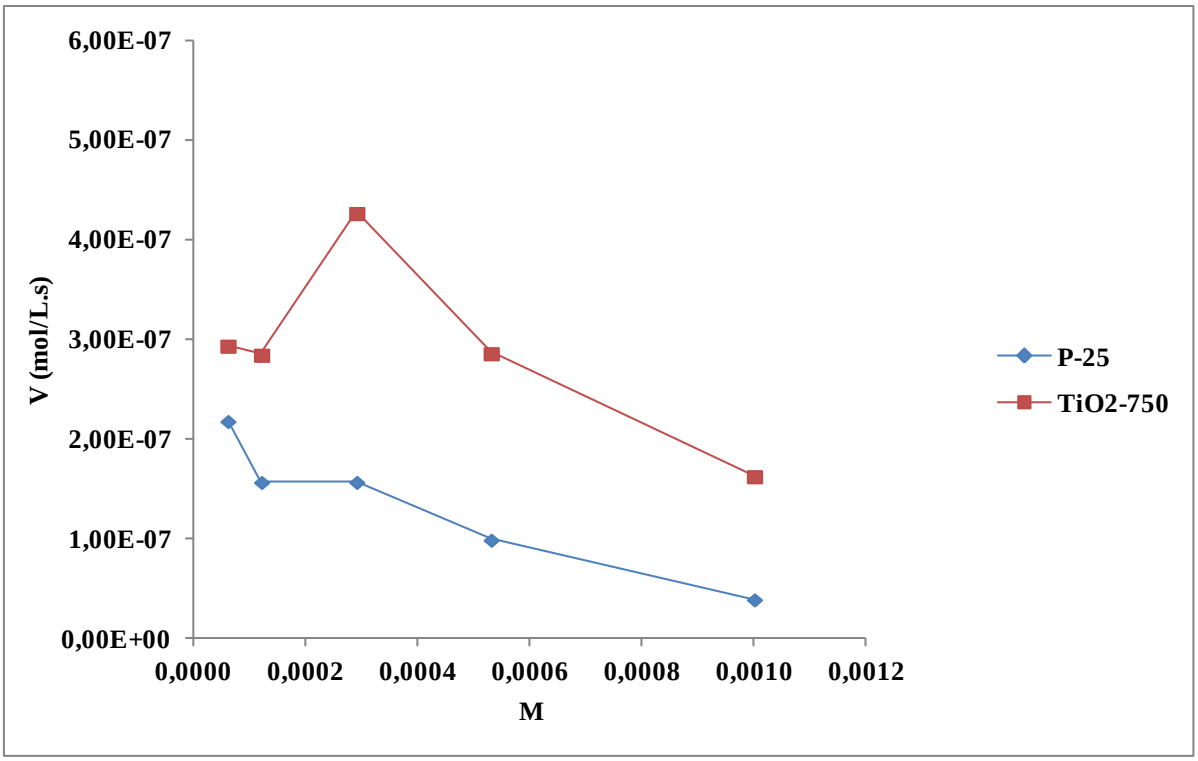


***Figura 5.3**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del catecol.*

Se puede observar, que al utilizar TiO_2-750 ocurre un incremento en la velocidad inicial de reacción a medida que aumenta la concentración inicial del catecol, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir rápidamente. Posiblemente este efecto se deba, a que la generación de radicales libres $^{\bullet}OH$ en la superficie del fotocatalizador disminuya, debido a que los sitios activos del mismo se encuentran cubiertos por moléculas de catecol, las cuales son capaces de provocar la saturación del fotocatalizador. Otra razón de esta observación pudiera ser, el efecto de apantallamiento que provocan altas concentraciones de moléculas de catecol a los rayos UV, ya que son capaces de adsorber una cantidad importante de la radiación que pudiera ser aprovechada por la superficie del fotocatalizador, reduciendo de esta manera la eficiencia fotocatalítica debido a la disminución de la concentración de los radicales libres $^{\bullet}OH$ y $O_2^{\bullet-}$, los cuales son cruciales en el proceso de degradación (So et al., 2002; Grzechulska y Morawski, 2002; Daneshvar et al., 2003). Al utilizar P25, la velocidad inicial de la reacción disminuye progresivamente con el incremento de la concentración de catecol, lo cual pudiera indicar, que los centros activos de éste catalizador se saturan a concentraciones más bajas que los del TiO_2-750.

En la Figura 5.3, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,34 veces mayor que cuando se usa el fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 5.4, se representa la cinética de degradación de catecol a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración del sustrato se ralentiza la cinética de fotodegradación. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de catecol fue $\leq$ 50,57% cuando se utilizó el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue $\leq$ a 26,19%. A 2700 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 19,91 y 1,25% para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, tomando como referencia el tiempo de reacción de 3600 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de catecol a 0,53 y 1 mM, fue de 54,64 y 86,61% respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 15,87 y 53,54%. Estas observaciones muestran que al aumentar la concentración de catecol, el porcentaje de sustrato remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor, además, queda claro que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación del catecol.

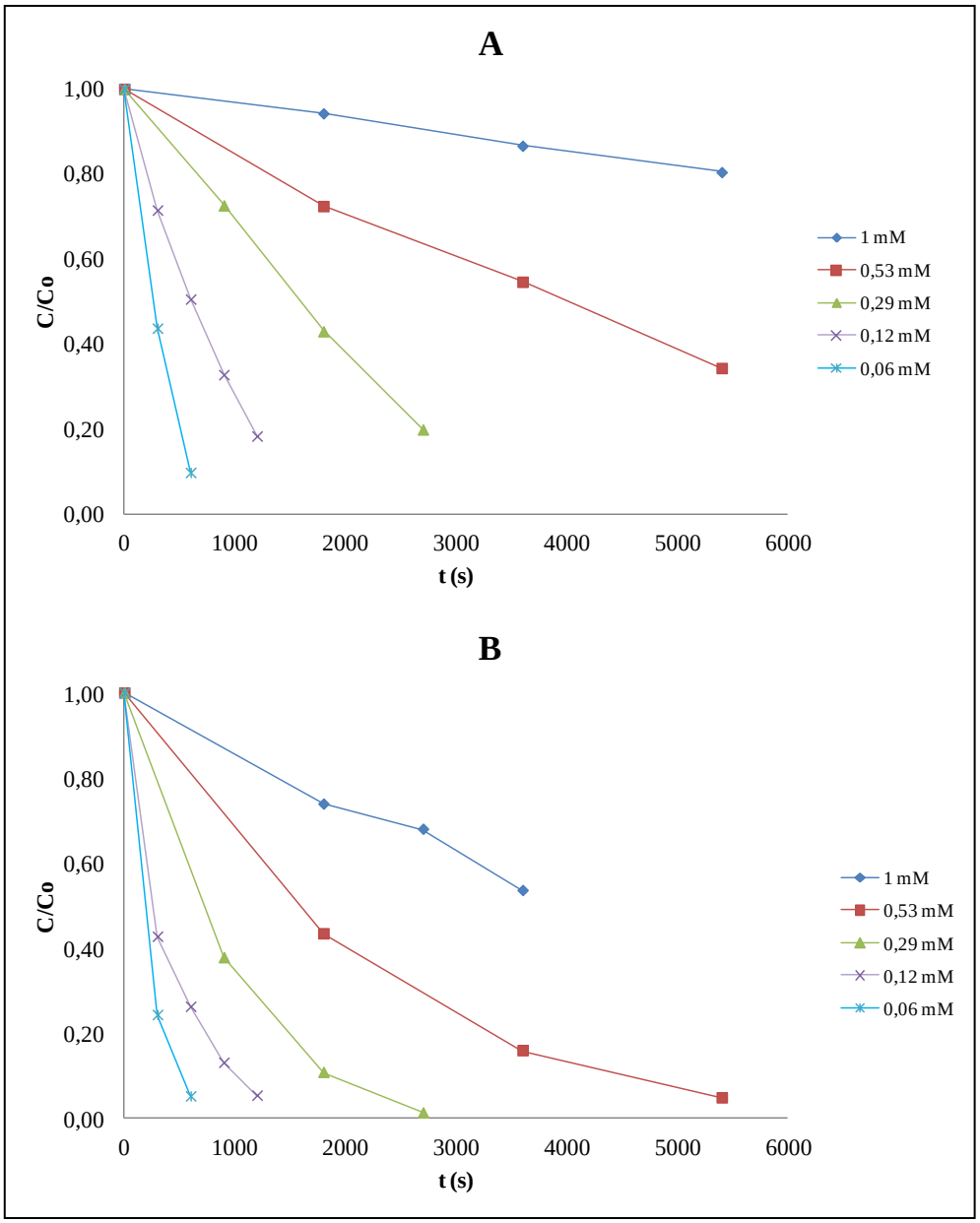


***Figura 5.4**: Evolución de la concentración del catecol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 5.5, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 5.4 se presentan las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas (ecuación 1.2), ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores que 0,977 y 0,978 para el P25 y TiO_2-750 respectivamente.

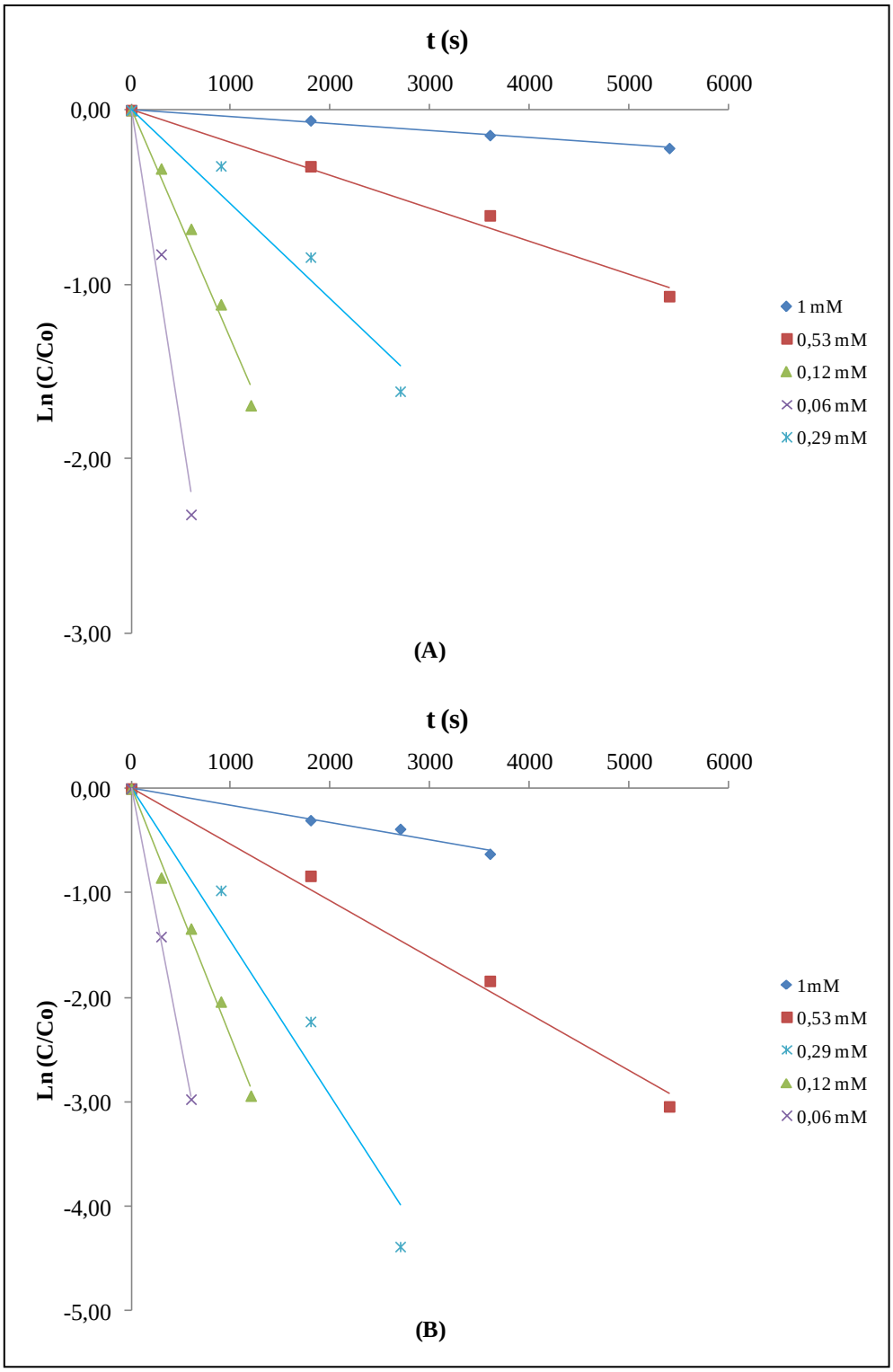


***Figura 5.5**: Ajuste a -cinéticas de orden 1 de la degradación de catecol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	36,46	0,984	0,968	2,19
	0,12	0,00012	13,13	0,991	0,981	1,58
P25	0,29	0,00029	5,44	0,977	0,954	1,58
	0,53	0,00053	1,88	0,993	0,986	1,00
	1	0,00100	0,40	0,997	0,994	0,40
	0,06	0,00006	49,07	1,000	0,999	2,94
	0,12	0,00012	23,78	0,996	0,991	2,85
TiO_2-750	0,29	0,00029	14,74	0,978	0,956	4,28
	0,53	0,00053	5,41	0,996	0,991	2,87
	1	0,00100	1,63	0,989	0,978	1,63

***Tabla 5.4**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de catecol.*

5.2.2.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del catecol.

En la Figura 5.6, se muestra el efecto del H_2O_2 (20 mM) en la cinética de degradación de catecol para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B).

Se puede observar que al utilizar el sistema P25+aire+H_2O_2, la cinética de degradación mejora luego de los 30 min de reacción, en comparación con el sistema P25+aire. En el caso del sistema TiO_2-750+aire+H_2O_2, la cinética de degradación del sustrato también mejora ligeramente después de los 30 min de reacción, en comparación con el sistema TiO_2-750+aire. Los porcentajes remanentes de catecol para los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2, TiO_2-750+aire, P25+aire+H_2O_2 y P25+aire, fueron respectivamente 24, 38, 49 y 61%, lo que significa que en ambos catalizadores la presencia de H_2O_2 aumenta ligeramente la cinética de degradación del sustrato.

Al observar la evolución de la mineralización, vemos que en los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2 y P25+aire+H_2O_2, la mineralización fue mejor que la obtenida en los sistemas P25+aire y TiO_2-750+aire. De lo anterior, se puede deducir que el uso de H_2O_2 como agente aceptor de electrones, en presencia de aire, acelera el proceso de fotodegradación y mejora la mineralización del sustrato. Además, se observa que el catalizador de TiO_2-750, en ausencia y presencia de H_2O_2, fue mejor que el P25 en la fotodegradación del sustrato. En la mineralización, se observa que hubo una mejor eficiencia en los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2 y P25+aire+H_2O_2, con una ligera mejora en el caso de TiO_2-750+aire+H_2O_2, sin embargo, en ausencia de H_2O_2 el sistema

P25+aire fue ligeramente mejor en la mineralización que el TiO_2-750+aire. En los sistemas donde se sustituyó aire por N_2, TiO_2-750+N_2+H_2O_2 y P25+N_2+H_2O_2, se observa claramente que tanto la fotodegradación como la mineralización empeoran para ambos catalizadores.

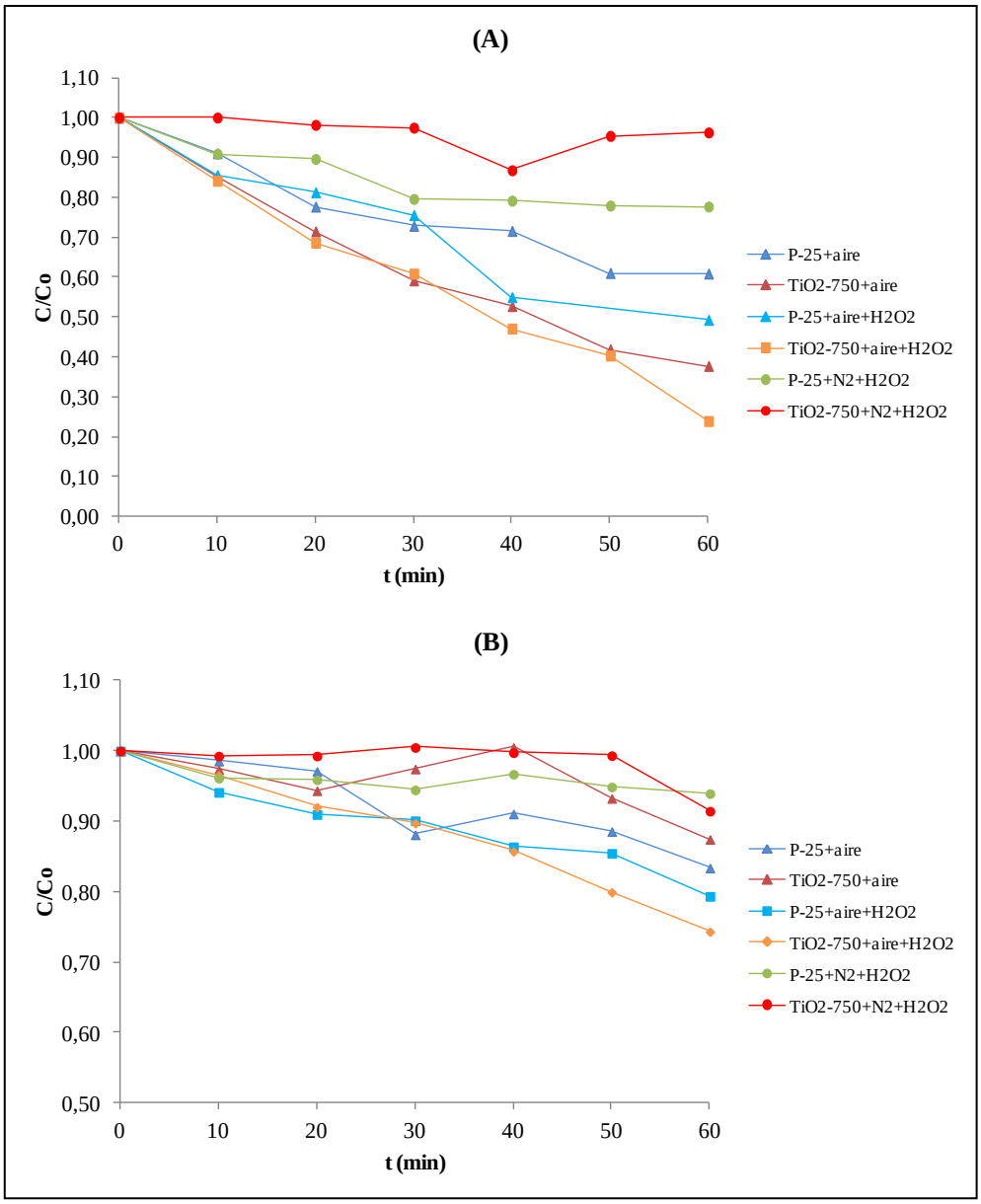


***Figura 5.6**: Degradación de catecol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 y TiO_2-750 (A) Cinética y (B) TOC.*

Hoy en día, hay suficientes evidencias que sugieren que los radicales ˙OH son las especies oxidantes principales, capaces de iniciar las reacciones de degradación en la fotocatálisis de varios sustratos orgánicos (Ceresa et al., 1983; Jaeger y Bard, 1979; Turchi y Ollis, 1990). Además, se sabe que las reacciones que más contribuyen a la

formación de estos radicales en los procesos fotocatalíticos son la 5.2 y la 5.3 (Matthews, 1984). En el caso la figura 5.6, el incremento observado en la cinética de degradación y la mineralización, posiblemente se deba al aumento de la concentración de los radicales libres $^{\cdot}OH$ en el proceso fotocatalítico, provocado por la adición de H_2O_2 el cual ha sido señalado en varios estudios como una fuente generadora adicional de estos radicales, reacción 5.4 - 5.6 (Draper y Crosby, 1981; Kormann et al., 1988).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV} \quad (5.1)$$

$$OH^-_{ads} + h^+_{BV} \rightarrow {}^{\bullet}OH_{ads} \quad (5.2)$$

$$H_2O + h^+_{BV} \rightarrow {}^{\bullet}OH_{ads} + H^+ \quad (5.3)$$

$$H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH \quad (5.4)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}O_2^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH + O_2 \quad (5.5)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2{}^{\bullet}OH \quad (5.6)$$

En el caso de los sistemas P25+aire y TiO_2-750+aire, los estudios de HPLC revelan que tras los 20 minutos de reacción, los intermedios del sistema TiO_2-750+aire se acumulan y se muestran resistentes a la fotodegradación hasta el final de cinética. Posiblemente, el efecto competitivo entre los compuestos intermedios generados esté incidiendo en la mineralización, ya que se pudieran estar adsorbiendo en la superficie del fotocatalizador, reduciendo de esta manera la concentración de catecol en la superficie y su posterior mineralización (Sindhu et al., 2013). En el caso de P25+aire, también se observó la acumulación de ciertos intermedios, pero no tan pronunciadamente como en el sistema TiO_2-750+aire.

En la Figura 5.6, también se observa que al sustituir el aire por N_2 el porcentaje remanente para P25+N_2+H_2O_2 y TiO_2-750+N_2+H_2O_2 es de 78 y 96% respectivamente. Estos resultados, confirman que la presencia de O_2 molecular como aceptor de electrones en la superficie del fotocatalizador, ver reacción 5.7, es esencial para la fotocatálisis, ya que aumentan el tiempo de vida de los huecos fotogenerados al reaccionar con los electrones que se encuentran en la banda de conducción y, posteriormente, formar especies oxidantes como los radicales libres $^{*}OH$ (Alfano et al., 1997; Linsebigler et al., 1995; Serpone et al., 1993).

$$O_{2(ads)} + e^-_{BC} \rightarrow O_2^{\cdot-} \xrightarrow{H^+} HO_2^{\cdot} \xrightarrow{HO_2^{\cdot}} O_2 + H_2O_2 \xrightarrow{e^-} O_2 + {}^{\cdot}OH + {}^{-}OH \quad (5.7)$$

En este caso, el H_2O_2 desempeñaría el papel del O_2 reaccionando con los electrones fotogenerados, de esta forma, la poca degradación observada en los experimentos pareciera considerar únicamente las reacciones (5.1), (5.2) y (5.4).

5.2.2.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales.

En la Figura 5.7, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales del catecol obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 5.5, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

Para obtener las constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich, los valores experimentales de q_e y Ce fueron ajustados a la forma no lineal utilizando las ecuaciones 1.3 y 1.6, mediante el programa estadístico "Sigma Plot 8.0". En relación al cálculo de las constantes de Langmuir y Freundlich, algunos autores prefieren la forma linealizada de la ecuación (Bekkouche et al., 2004; Valente et al., 2006; Belessi et al., 2009), sin embargo, nosotros consideramos que la forma no linealizada minimiza los errores asociados a los valores obtenidos de la ordenada en el origen.

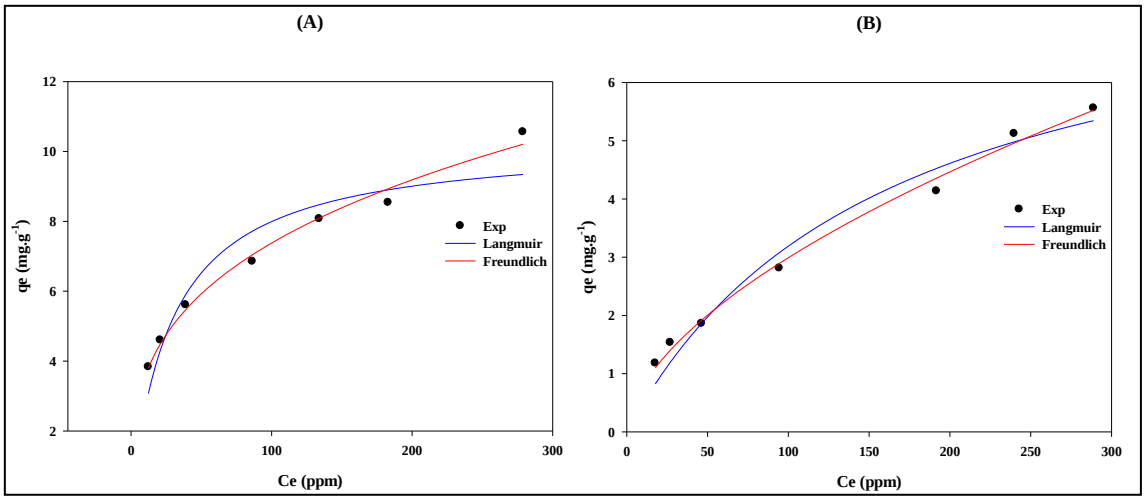


***Figura 5.7**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de catecol a pH =5 y en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
Catecol	P25	10,32	0,0344	0,9034	1,7184	3,1606	0,9896
	TiO_2-750	8,34	0,0062	0,9720	0,2086	1,7295	0,9942

***Tabla 5.5**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de catecol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 5.7, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución no alcanza la *meseta* que indica la saturación del catalizador.

La característica esencial del modelo de Langmuir puede ser expresada en términos de un factor de separación adimensional, R_L (McKay et al., 1987; Hall et al., 1996). Este valor de R_L implica que la adsorción puede ser no favorable ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o irreversible ($R_L = 0$). En nuestro caso, los valores de R_L para P25 y TiO_2-750 fueron 0,0883 y 0,3496 respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es favorable según este modelo. Por otro lado, al aplicar el modelo de Freundlich se observó que la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es 8,24 veces mayor que la del TiO_2-750. Además, los valores de n, tanto para P25 como para TiO_2-750, fueron mayores que uno, lo cual sugiere una condición de adsorción favorable tanto para el P25 como para el TiO_2-750 (Hameed et al., 2009). De los resultados obtenidos, podemos decir que el catecol se adsorbe más en el fotocatalizador P25 que en el de TiO_2-750. Finalmente, los resultados muestran que ambos modelos son adecuados para representar la adsorción del catecol.

5.2.2.4.- Interpretación de los espectros FTIR del catecol.

En la Figura 5.8, se muestra el espectro de referencia del catecol (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y TiO_2-750 (c), y en la Tabla 5.6 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los compuestos dihidroxilados.

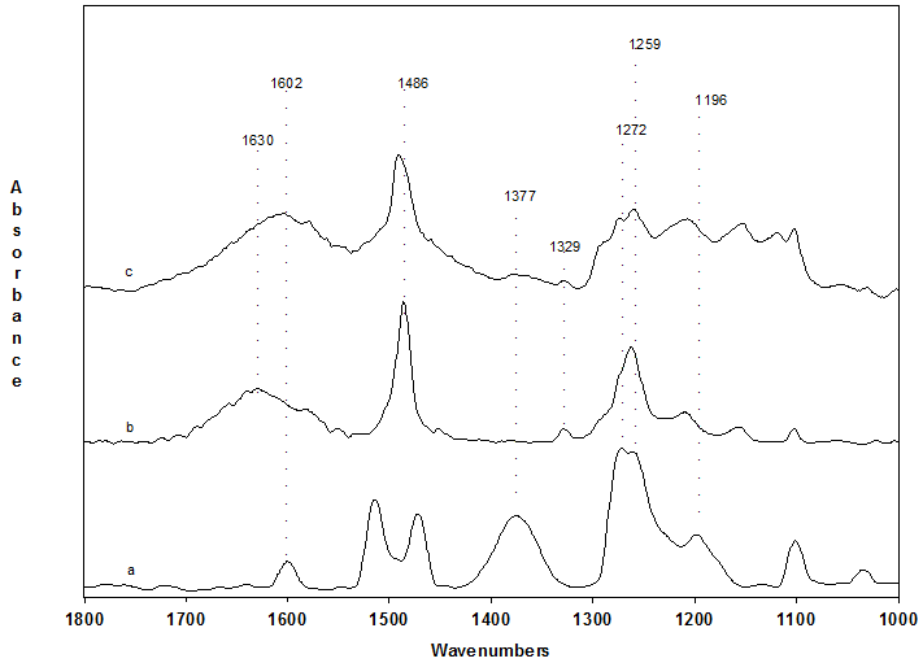
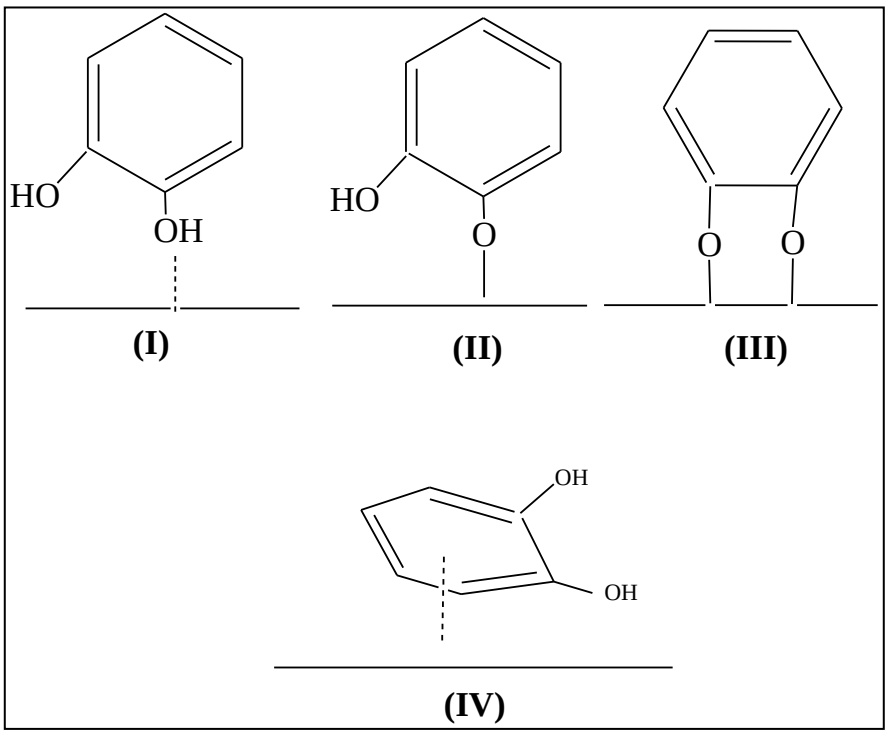


Figura 5.8: Espectro de FTIR de referencia de catecol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).

Las interacciones del catecol con la superficie del catalizador, como se ha indicado en el capítulo anterior, pueden tener lugar mediante el esquema 5.1:



Esquema 5.1*: Posibles interacciones entre el catecol y la superficie del fotocatalizador.*

En la interacción del catecol con el P25, se observa la desaparición total de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1377 cm^{-1}. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión νC-O desde 1272 cm^{-1} en el *o-cresol* de referencia a 1259 cm^{-1} en su interacción con P25. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la banda νC=C desde 1514 cm^{-1} a 1486, además de observarse un aumento de la intensidad relativa de la banda νC=C, y la desaparición de una de sus bandas en comparación con la del espectro de referencia, lo cual podría estar indicando un cambio en la distribución de los electrones y simetría del anillo aromático durante el proceso de adsorción, (Lichtenberger et al., 2006). Las observaciones anteriores hacen suponer las siguientes interacciones:

- interacción perpendicular entre el sustrato y la superficie del catalizador de tipo catecolato, estructuras II y III.

Asignación	Número de onda
νH_2O	1630
νC-C aromático	1602-1486
δOH	1377
νC-O	1272-1250

Tabla 5.6: Asignaciones de los grupos funcionales.

Con respecto a la interacción del catecol con el TiO_2-750, se observa la desaparición parcial de la intensidad de la vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión νC-O, desde 1272 cm^{-1} en el catecol de referencia a 1259 cm^{-1} en su interacción con TiO_2-750. Por otro lado, se observa un aumento de la intensidad relativa de la banda atribuida a la vibración νC=C a 1489 cm^{-1}, con desaparición de una de sus bandas, en comparación con la del espectro de referencia. Lo descrito anteriormente hace suponer interacciones formando un catecolato monodentado y mediante puentes de hidrógeno (estructuras I, II y IV).

5.2.2.5.- Estudios de toxicidad del catecol con bacterias *Vibrio fischeri*.

En la Figura 5.9, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

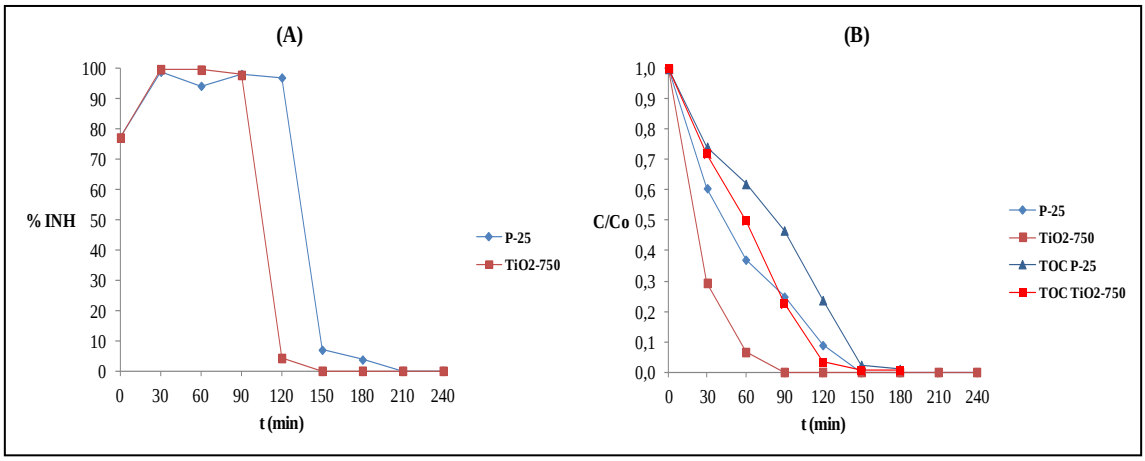


Figura 5.9: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), degradación del catecol y eliminación del TOC vs. tiempo (B) (1g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750, pH = 5 y 0,53 mM).

En este ensayo, las bacterias luminiscentes son expuestas a muestras de un contaminante tomadas a diferentes tiempos de fotodegradación, y el % de INH indica el grado de inhibición de las bacterias expuestas. De acuerdo al ensayo de screening, un valor de %INH menor o igual a 10% correspondería una muestra no tóxica. En la Figura 5.9A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 77,23% de INH, lo que significa que 0,53 mM de catecol son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que a 60 min de reacción la toxicidad se ha incrementado a 94,35 y 99,70 %INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Luego de 90 min de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir. Es de resaltar, que a pesar de la desaparición total del catecol a 90 min (figura 5.9B), los valores de toxicidad se mantienen en 97,97%, lo que significa que los productos intermedios formados son más tóxicos que el compuesto parental. Sin embargo, hay que indicar que este intermedio que se genera que es más tóxico que el catecol (probablemente el pirogalol) se degrada rápidamente. De hecho, como se puede observar, la mineralización tiene lugar casi simultáneamente con la degradación del catecol. También se observa en la figura 5.9A, que a los 120 min los valores son 97,11 y 4,24 %INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra de TiO_2-750 ha dejado de ser tóxica. A los 150 min de reacción, el TiO_2-750 ha alcanzado la detoxificación total, mientras que el catalizador P25 presenta un 6,96 %INH. La detoxificación total de P25 se alcanza finalmente a los 210 min de reacción.

Con respecto a la fotodegradación, figura 5.9B, se observa que a 90 min la fracción de catecol remanente es de 0,25 y 0 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Sin

embargo, a ese mismo tiempo de reacción, la fracción de TOC fue de 0,47 y 0,22 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Los altos valores de TOC remanente, se deben a la formación de compuestos intermedios, posiblemente recalcitrantes, capaces de competir entre sí por los sitios activos del fotocatalizador. Por otro lado, a los 150 min de reacción, tiempo en que TiO_2-750 detoxifica completamente 0,53 mM de catecol y se obtiene casi la mineralización total de la disolución, la fracción de TOC es de 0,020 y 0,00 para P25 y TiO_2-750 respectivamente.

5.2.3- Estudios de degradación del resorcinol

5.2.3.1.- Efecto de la concentración inicial del resorcinol

El efecto de la concentración del resorcinol en la velocidad inicial de degradación, fue estudiado utilizando los catalizadores TiO_2-750 y Degusa P25, manteniendo constante la relación catalizador/disolución (1 $g.L^{-1}$). En la Figura 5.10, se representan las velocidades iniciales de reacción versus las diversas concentraciones ensayadas.

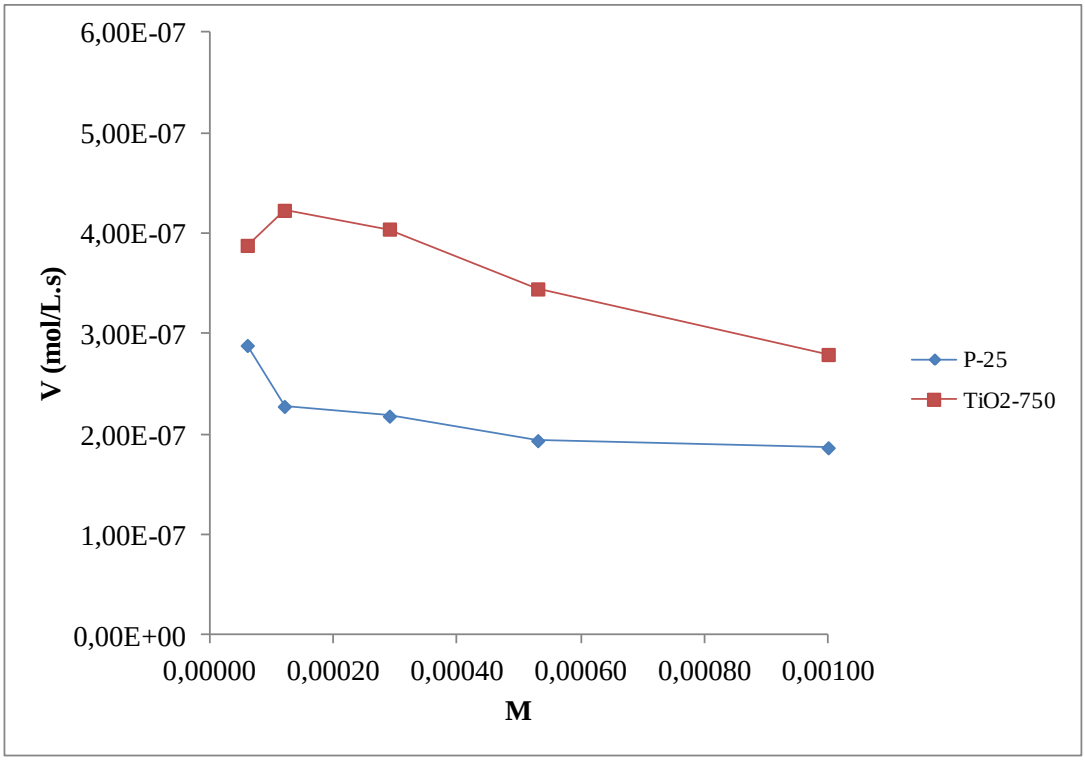


***Figura 5.10**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del resorcinol* (1$g.L^{-1}$ de P25 o TiO_2-750 y pH = 5).

Se puede observar, que al utilizar TiO_2-750 ocurre un incremento en la velocidad inicial de reacción al aumentar la concentración inicial del resorcinol de 0,00006 a

0,00012 M, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00012 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir ligeramente. Posiblemente este efecto se deba, a las mismas razones explicadas en el apartado 5.2.2.1. Al utilizar P25, la velocidad inicial de la reacción disminuye progresivamente con el incremento de la concentración de resorcinol, lo cual pudiera indicar, que los centros activos de éste catalizador se saturan a concentraciones más bajas que las del TiO_2-750. Hay que destacar, que la disminución de la velocidad de degradación con la concentración es mayor en el TiO_2-750 que en el P25.

En la Figura 5.10, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,35 veces mayores que cuando se usa el fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 5.11, se representa la cinética de degradación de resorcinol a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración del sustrato se ralentiza la cinética de fotodegradación. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de resorcinol fue $\leq$ 39,06% cuando se utilizó el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue $\leq$ a 15,20%. A 2700 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 12,42 y 1,98% para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, tomando como referencia el tiempo de reacción de 3600 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de resorcinol a 0,53 y 1 mM, fue de 28,00 y 54,29% respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 9,79 y 36,03%. Estas observaciones muestran que al aumentar la concentración de resorcinol, el porcentaje de sustrato remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor, además, queda claro que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación de este sustrato.

En la Figura 5.12, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 5.7 se presentan las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas (ecuación 1.2), ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta

cuyos coeficientes de correlación fueron mayores que 0,973 y 0,988 para el catalizador P25 y TiO_2-750 respectivamente.

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	48,07	0,973	0,947	2,88
	0,12	0,00012	18,98	0,975	0,951	2,28
P25	0,29	0,00029	7,52	0,995	0,990	2,18
	0,53	0,00053	3,65	0,995	0,990	1,94
	1	0,00100	1,87	0,996	0,992	1,87
	0,06	0,00006	64,69	0,999	0,998	3,88
	0,12	0,00012	35,25	0,990	0,979	4,23
TiO_2-750	0,29	0,00029	13,94	0,996	0,992	4,04
	0,53	0,00053	6,51	0,999	0,998	3,45
	1	0,00100	2,79	0,988	0,976	2,79

***Tabla 5.7**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de resorcinol.*

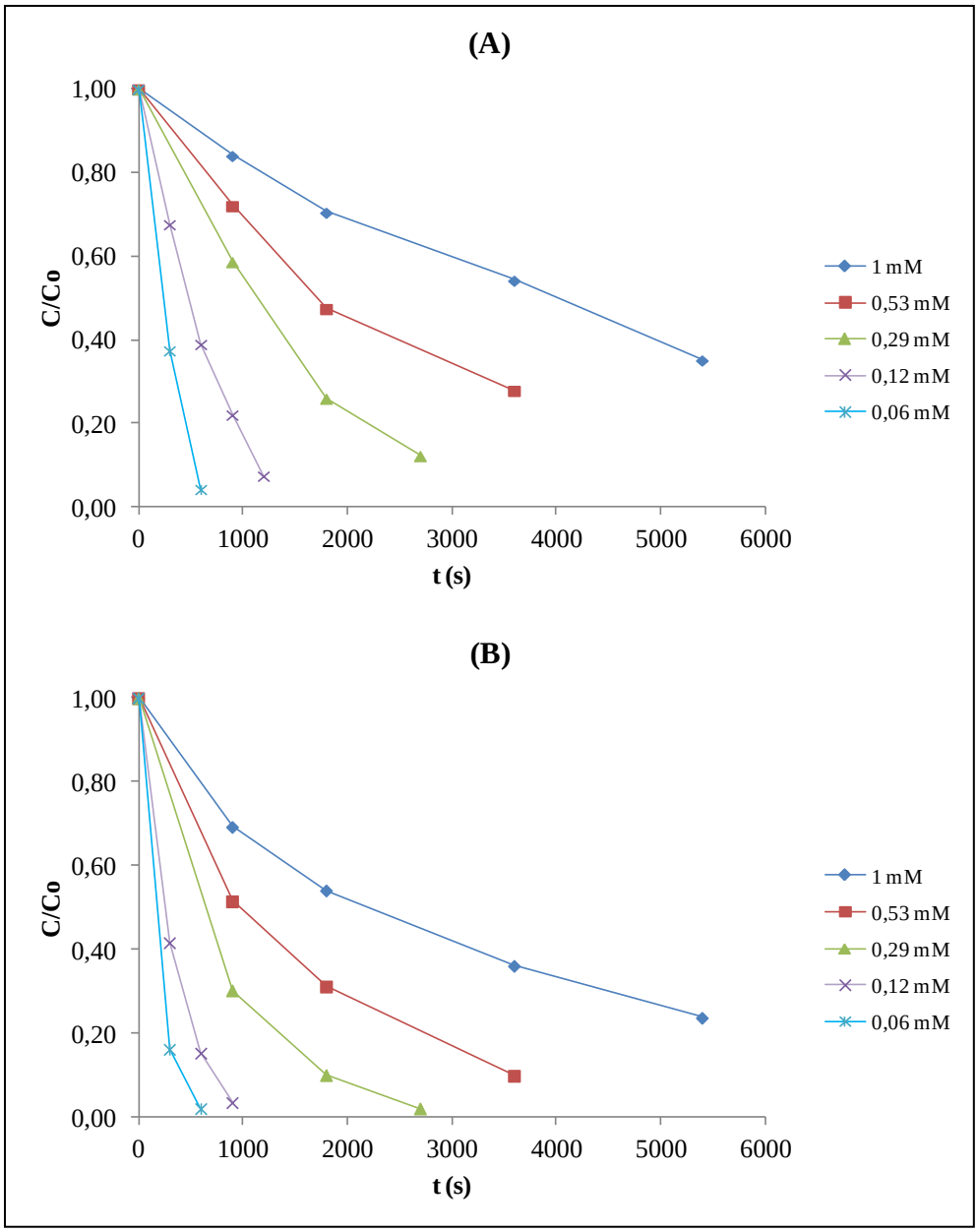


***Figura 5.11**: Evolución de la concentración del resorcinol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

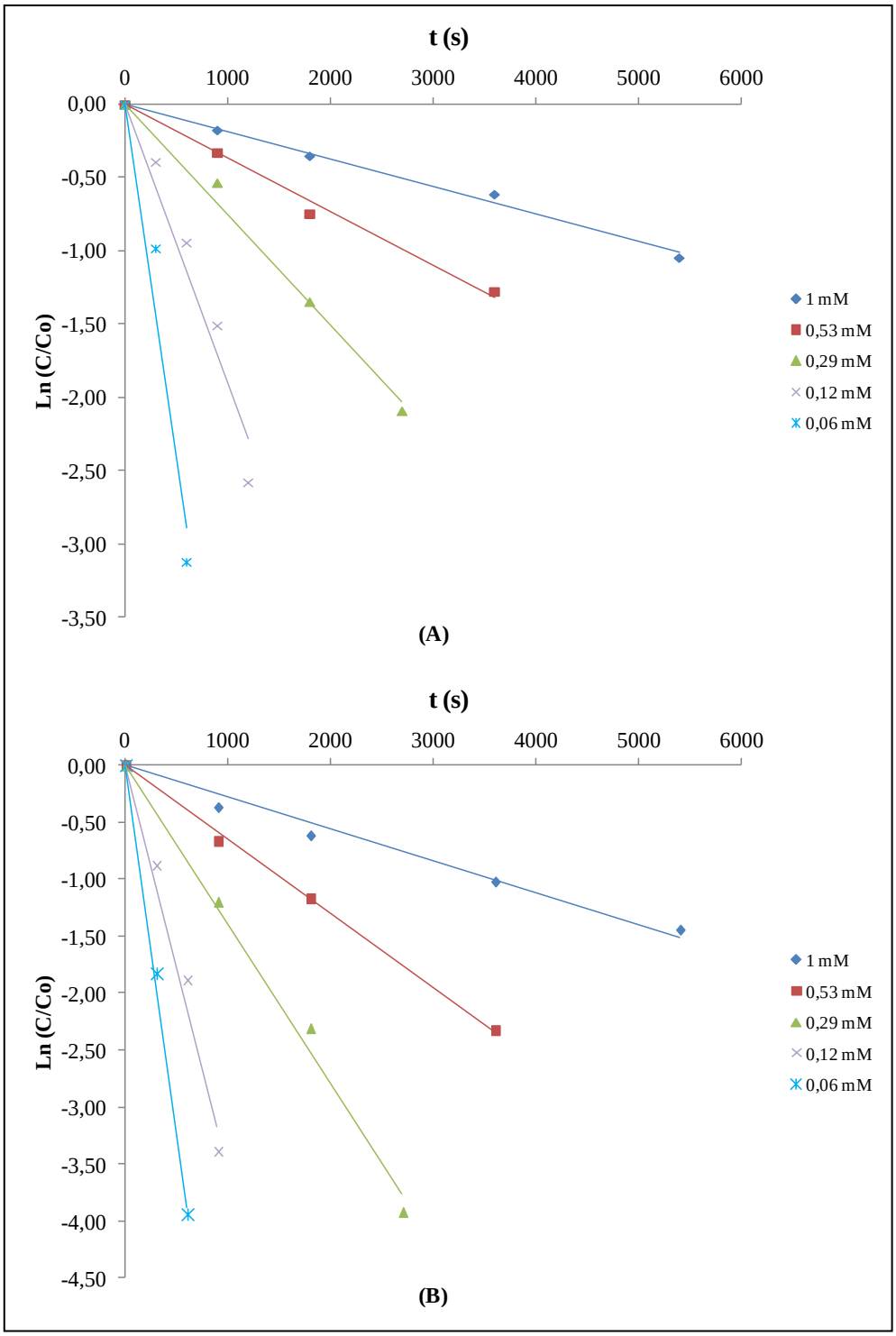


***Figura 5.12**: Ajuste a cinéticas de orden 1 de la degradación de resorcinol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

5.2.3.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del resorcinol

En la Figura 5.13, se muestra el efecto del H_2O_2 (20 mM) en la degradación del resorcinol para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B).

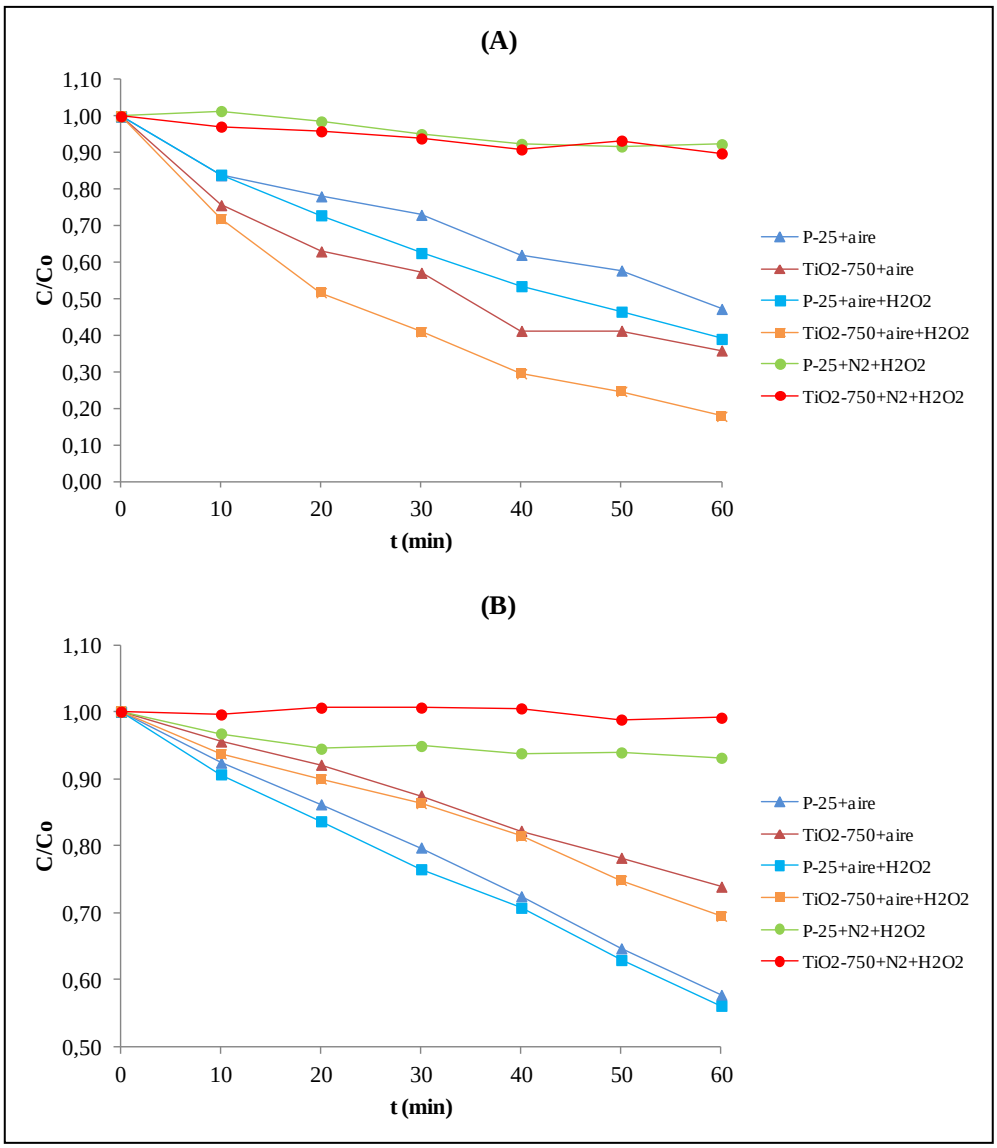


***Figura 5.13**: Degradación de resorcinol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 y TiO_2-750, (A) Cinética y (B) TOC.*

En la Figura 5.13A, se puede observar que al utilizar los sistemas P25+aire+H_2O_2 y TiO_2-750+aire+H_2O_2, la cinética de degradación mejora en relación a P25+aire y TiO_2-750+aire respectivamente. Los porcentajes remanentes de resorcinol para los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2, TiO_2-750+aire, P25+aire+H_2O_2 y P25+aire a 60 min de reacción, fueron respectivamente 18, 36, 39 y 47%, lo que significa que en ambos catalizadores la presencia de H_2O_2 aumenta la cinética de degradación del

sustrato. Además, se observa que el catalizador de TiO_2-750, en ausencia y presencia de H_2O_2, fue mejor que el P25 en la fotodegradación del sustrato. Al observar la figura 5.13B, vemos que en los sistemas P25+aire+H_2O_2 y P25+aire la mineralización resultó ser muy similares, mientras que, en los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2 y TiO_2-750+aire se observó una ligera diferencia. A partir de estos resultados, podemos afirmar que el catalizador P25 resultó ser mejor en la mineralización que el TiO_2-750 a 60 min de reacción. De lo anterior, se puede deducir que el uso H_2O_2 como agente aceptor de electrones, en presencia de aire, acelera el proceso de la fotodegradación y mejora ligeramente la mineralización del sustrato. En los sistemas donde se sustituyó aire por N_2, TiO_2-750+N_2+H_2O_2 y P25+N_2+H_2O_2, se observa claramente que tanto la fotodegradación como la mineralización empeoran para ambos catalizadores. Las posibles causas, de todas las observaciones mostradas anteriormente son las mismas que se explicaron en el apartado 5.2.2.2.

5.2.3.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales.

En la Figura 5.14, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales de resorcinol obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 5.8, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

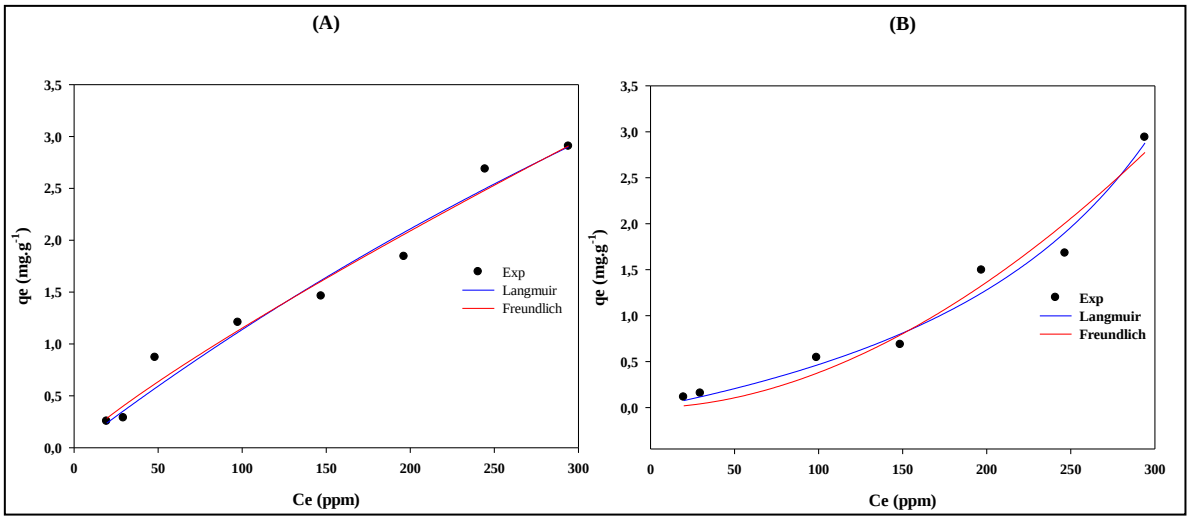


***Figura 5.14**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de resorcinol en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
resorcinol	P25	13,78	0,0009	0,9692	0,0222	1,1655	0,9726
	TiO_2-750	-1,76	-0,0021	0,9777	$7{,}92 \times 10^{-5}$	0,5432	0,9641

***Tabla 5.8**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de resorcinol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 5.14, se observa, al igual que en el catecol, que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración en el equilibrio de la disolución, no alcanza la *meseta* que indicaría la saturación del catalizador.

En este caso, los valores de R_L para P25 y TiO_2-750 fueron 0,7874 y 2,7027 respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es favorable para el catalizador P25, pero desfavorable para TiO_2-750. Por otro lado, al aplicar el modelo de Freundlich se observó que la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es 280,30 veces mayor que la del TiO_2-750. Además, el valor de n para P25 fue mayor que uno, lo cual sugiere una condición de adsorción favorable para P25, mientras que para TiO_2-750 el valor de n fue menor que uno, lo cual representa una condición de adsorción desfavorable (Hameed et al., 2009). De los resultados obtenidos, podemos decir que el resorcinol se adsorbe favorablemente en el fotocatalizador P25, mientras que en el TiO_2-750 no, lo cual está en concordancia con el área superficial. Finalmente, los resultados muestran que ambos modelos son adecuados para el P25, sin embargo, para el TiO_2-750 no.

5.2.3.4.- Interpretación de los espectros FTIR del resorcinol

En la Figura 5.15, se muestra el espectro de referencia del resorcinol (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y TiO_2-750 (c), en la Tabla 5.6 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los compuestos dihidroxilados, y en el esquema 5.2 las posibles formas de interaccionar de esta molécula con la superficie del catalizador.

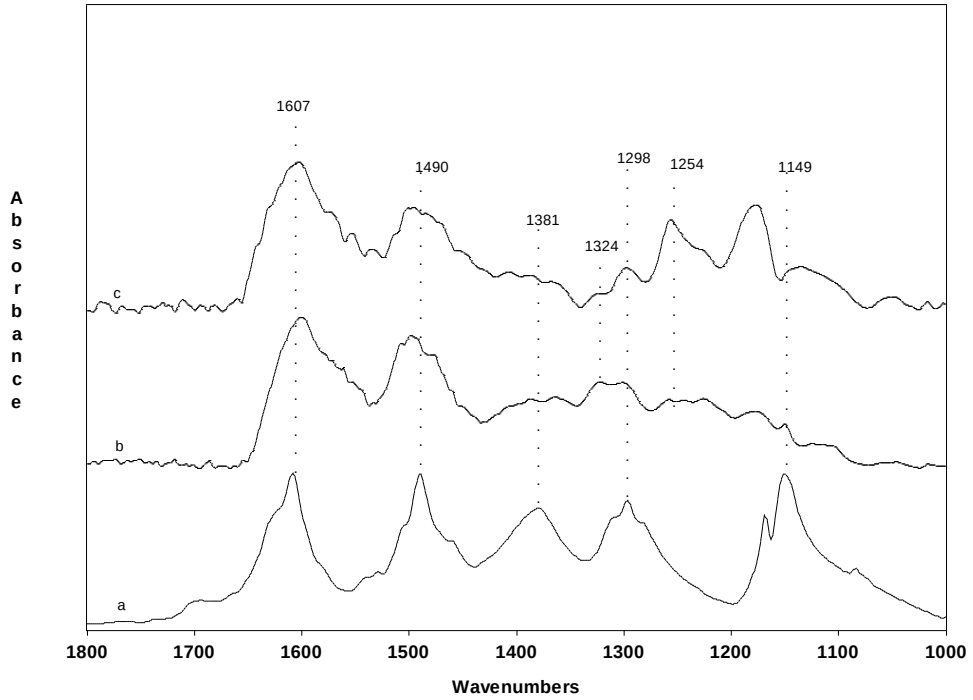
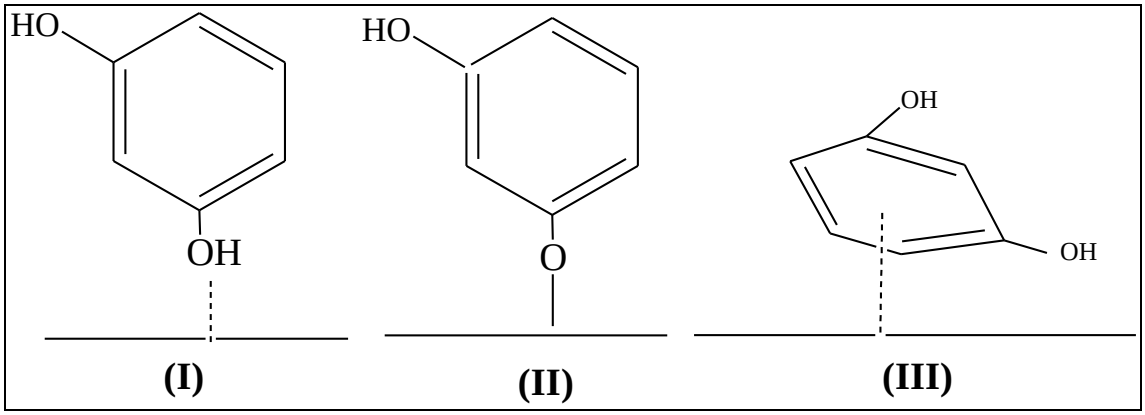


Figura 5.15: Espectro de FTIR de referencia de resorcinol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).



Esquema 5.2: Posibles interacciones entre el resorcinol y la superficie del fotocatalizador.

En la interacción del resorcinol con el P25, se observa una disminución de la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1381 cm^{-1}, y un ligero desplazamiento hacia frecuencias más altas (Araña et al., 2007a). También, se observa una ligera disminución de la intensidad de la vibración de tensión νC-O a 1298 cm^{-1} en relación al espectro de referencia del resorcinol. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la banda νC=C desde 1490 cm^{-1} a frecuencias más altas 1495, además de observarse una ligera disminución de la intensidad relativa de la

banda atribuida a la vibración νC=C, lo cual podría estar indicando un cambio en la distribución de los electrones y simetría del anillo aromático durante el proceso de adsorción (Lichtenberger et al., 2006). Las observaciones anteriores hacen suponer que las interacciones son mediante puentes de hidrógeno (estructuras (I y III)

Con respecto a la interacción del resorcinol con el TiO_2-750, se observa una disminución de la intensidad de la banda de la vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa una disminución de la intensidad de la vibración de tensión νC-O, a 1298 cm^{-1}. Por otro lado, se observa una disminución de la intensidad relativa de la banda atribuida a la vibración νC=C, en comparación con la del espectro de referencia. Lo descrito anteriormente, también hace suponer interacciones mediante puentes de hidrógeno.

5.2.3.5.- Estudios de toxicidad del resorcinol con bacterias *Vibrio fischeri*.

En la Figura 5.16, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

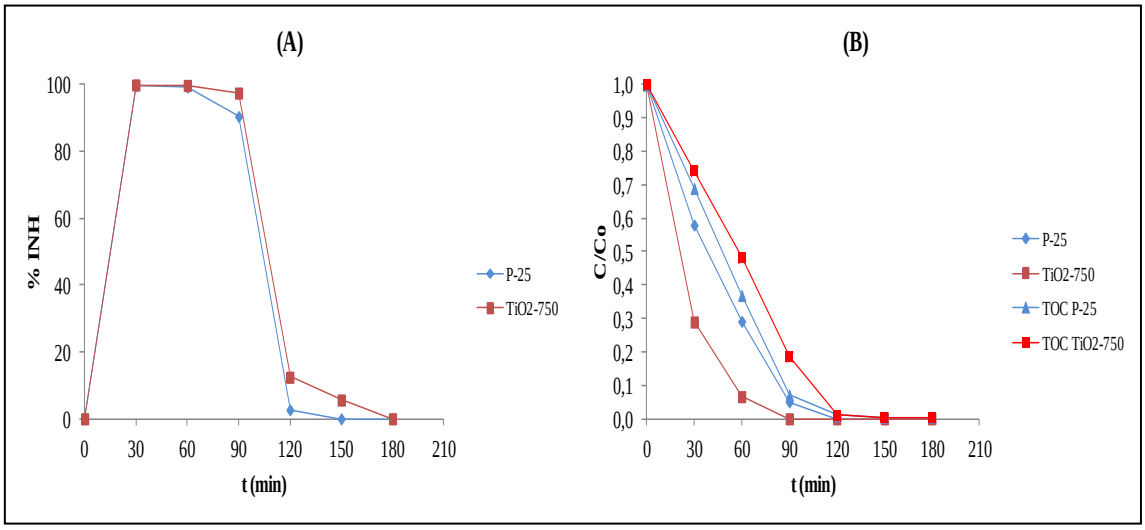


***Figura 5.16**: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), (1g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750, pH = 5 y 0,53 mM).*

En la Figura 5.16A, se observa que inicialmente la muestra presenta 0% de INH, lo que significa que 0,53 mM de resorcinol no son tóxicos (< 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que a 60 min de reacción la toxicidad se ha incrementado a 99,26 y 99,81 %INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Luego de 90 min de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir. A los 120 min, los valores son 2,68 y 12,44 %INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que

significa que la muestra de P25 ha dejado de ser tóxica. A los 150 min, el %INH para TiO_2-750 es de 5,62; lo que significa que la muestra ya no es tóxica. A los 180 min de reacción, se ha alcanzado la detoxificación total, tanto para el P25, como para el TiO_2-750. Con respecto a la fotodegradación (figura 5.16B), se debe resaltar, que a pesar de que las fracciones de resorcinol a 90 min de reacción fueron 0,05 y 0,0 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, los valores de toxicidad fueron muy altos, lo que significa que los intermedios remanentes eran muy tóxicos. A ese mismo tiempo de reacción, las fracciones de TOC fueron 0,07 y 0,19 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Por otro lado, a los 150 min de reacción, tiempo en que ambos catalizadores detoxifican completamente 0,53 mM de resorcinol, se obtiene la mineralización total de la disolución.

5.2.4- Estudios de degradación de hidroquinona

5.2.4.1.- Efecto de la concentración inicial de hidroquinona

El efecto de la concentración de la hidroquinona en la velocidad inicial de degradación, fue estudiado utilizando los catalizadores TiO_2-750 y Degusa P25, y manteniendo constante la relación catalizador/disolución (1 $g.L^{-1}$). En la Figura 5.17, se representan las velocidades iniciales de reacción versus las diversas concentraciones ensayadas.

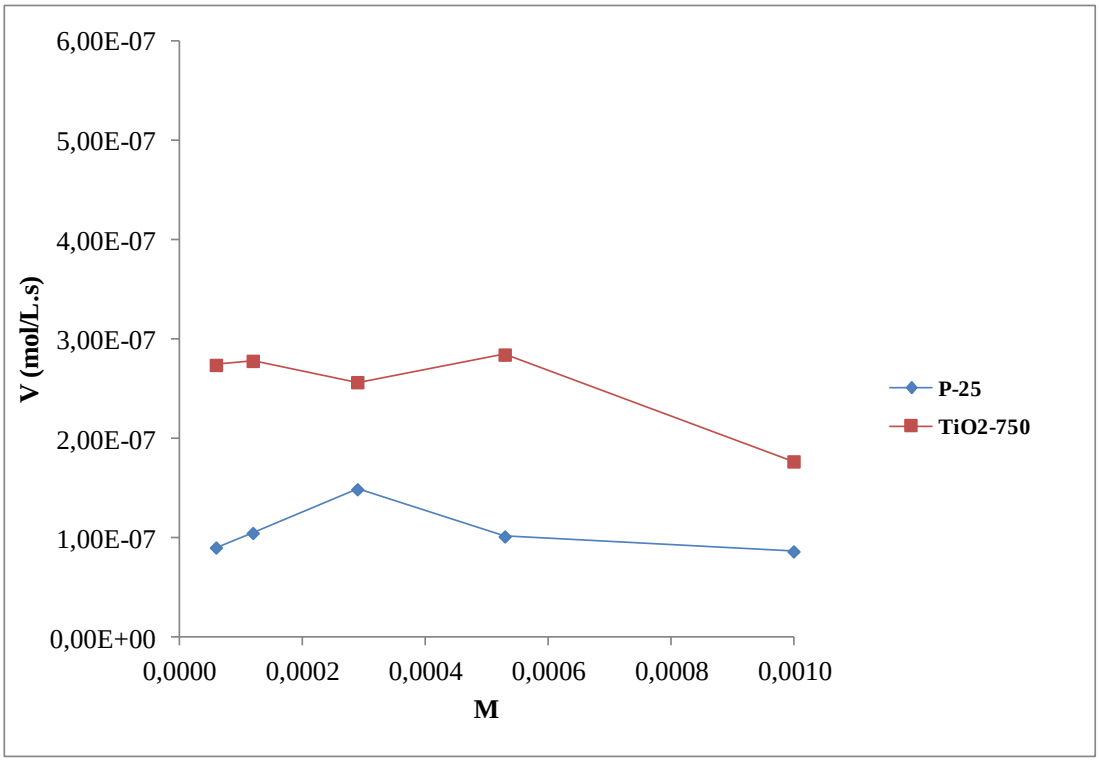


***Figura 5.17**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar de hidroquinona.*

Se puede observar, que al utilizar TiO_2-750 la velocidad inicial de reacción prácticamente se mantiene constante entre 0,00006 y 0,0053 M. Sin embargo, a concentraciones mayores que 0,0053 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir ligeramente. Nuevamente se repite la dependencia de velocidad inicial de reacción con la concentración, y posiblemente este efecto también se deba a las mismas razones explicadas en el apartado 5.2.2.1. Al utilizar P25, la velocidad inicial de la reacción tiende a aumentar ligeramente hasta 0,00029 M, sin embargo, a concentraciones mayores la velocidad inicial tiende a disminuir lentamente, lo cual pudiera indicar que los centros activos de éste catalizador se han saturado.

En la Figura 5.17, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,72 veces mayores que cuando se usa el fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 5.18, se representa la cinética de degradación de la hidroquinona a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración del sustrato se ralentiza la cinética de fotodegradación. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje

remanente de hidroquinona fue ≤ 63,22% cuando se utilizó el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ 30,04%. A 2700 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 22,20 y 7,95% para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, tomando como referencia el tiempo de reacción de 3600 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de hidroquinona a 0,53 y 1 mM, fue de 55,13 y 73,79% respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 19,38 y 49,83%. Estas observaciones muestran que al aumentar la concentración de hidroquinona, el porcentaje de sustrato remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor, además, queda claro que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación de este sustrato.

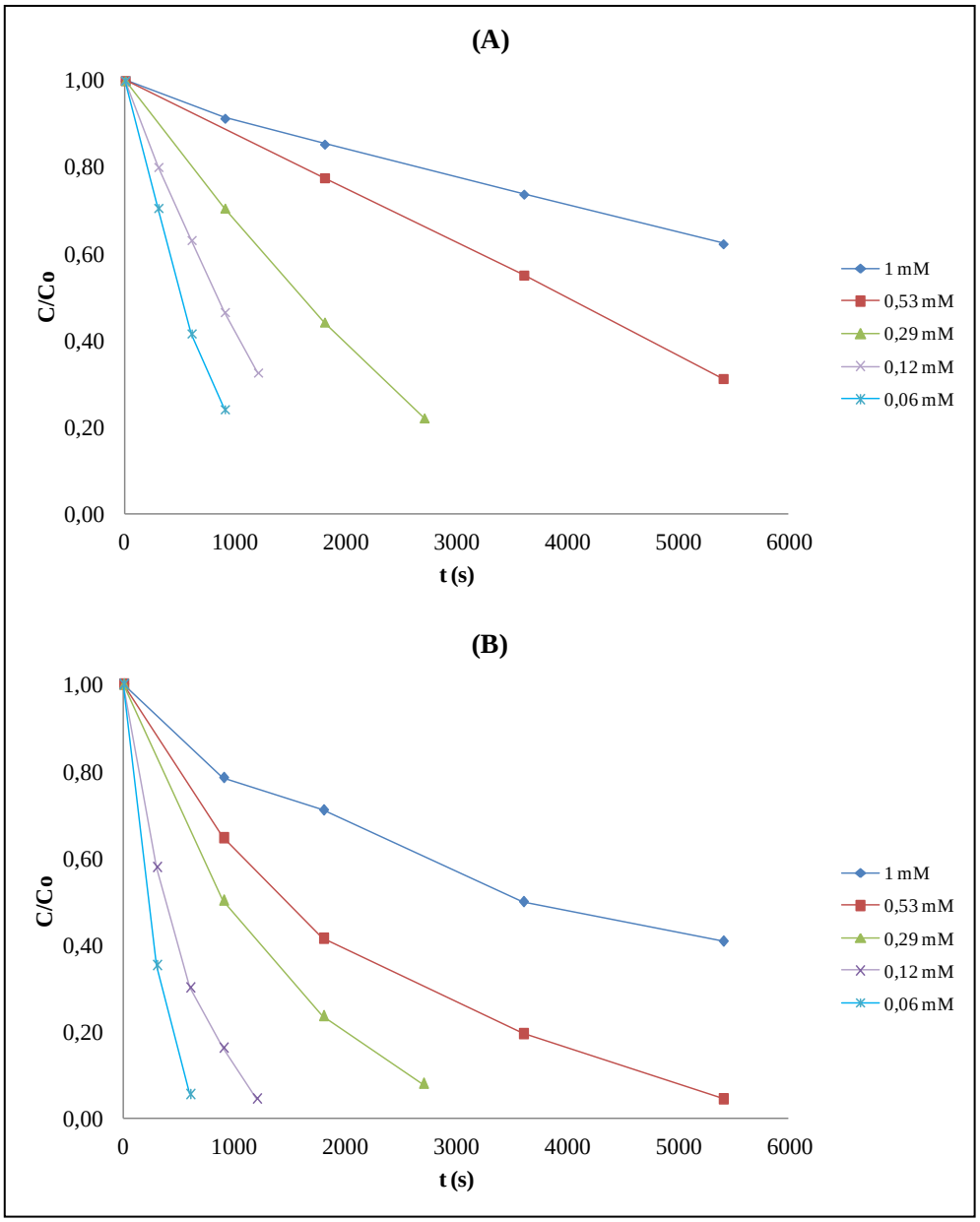


***Figura 5.18**: Evolución de la concentración de la hidroquinona durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 5.19, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación de la hidroquinona con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 5.9 se presentan las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas (ecuación 1.2), ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores que 0,978 y 0,979 para el catalizador P25 y TiO_2-750 respectivamente.

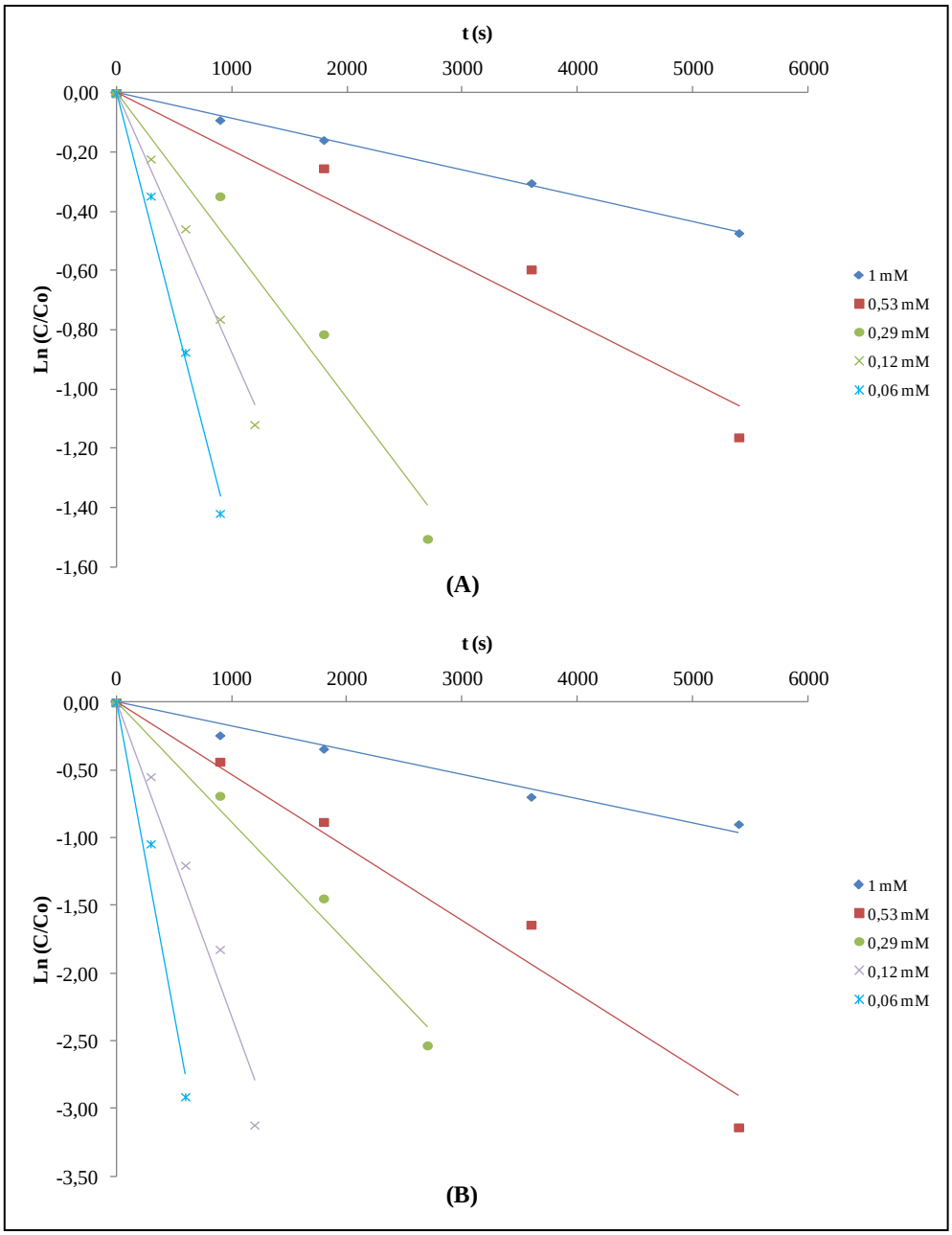


***Figura 5.19**: Ajuste a cinéticas de orden 1 de la degradación de hidroquinona a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	R	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	15,14	0,993	0,986	0,87
	0,12	0,00012	8,79	0,993	0,985	1,04
P25	0,29	0,00029	5,15	0,984	0,969	1,49
	0,53	0,00053	1,96	0,978	0,957	1,05
	1	0,00100	0,87	0,999	0,998	0,91
	0,06	0,00006	45,76	0,984	0,969	2,75
	0,12	0,00012	23,22	0,979	0,959	2,79
TiO_2-750	0,29	0,00029	8,87	0,992	0,985	2,57
	0,53	0,00053	5,38	0,988	0,975	2,85
	1	0,00100	1,77	0,986	0,972	1,77

***Tabla 5.9**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de hidroquinona.*

5.2.4.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación de hidroquinona

En la Figura 5.20, se muestra el efecto del H_2O_2 (20 mM) en la cinética de degradación de la hidroquinona para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B).

En la Figura 5.20A, se puede observar que al utilizar el sistema P25+aire+H_2O_2, la cinética de degradación mejora ligeramente en relación a P25+aire, sin embargo, en el caso del sistema TiO_2-750+aire+H_2O_2 la degradación del sustrato fue ligeramente peor que la del sistema TiO_2-750+aire. Por otro lado, los porcentajes remanentes de hidroquinona para los sistemas TiO_2-750+aire+H_2O_2, TiO_2-750+aire, P25+aire+H_2O_2 y P25+aire a 60 min de reacción, fueron respectivamente 34, 32, 49 y 58%, lo que significa, que solo en el catalizador de P25 la presencia de H_2O_2 aumenta la cinética de degradación del sustrato. Además, se observa que en el sistema TiO_2-750+aire la cinética de degradación de la hidroquinona fue mejor que en el catalizador P25.

En la Figura 5.20B, se observa que en el P25 la mineralización se favoreció con la adición de H_2O_2, mientras que, en el TiO_2-750 se observa un ligero empeoramiento. Con estos resultados podemos afirmar, que el catalizador P25 resultó ser mejor en la mineralización que el TiO_2-750 a 60 min de reacción. De lo anterior se puede deducir, que el uso H_2O_2 como agente aceptor de electrones en presencia de aire, acelera el proceso de la fotodegradación y mejora la mineralización del sustrato en el catalizador P25, mientras que el catalizador TiO_2-750 empeoran ligeramente.

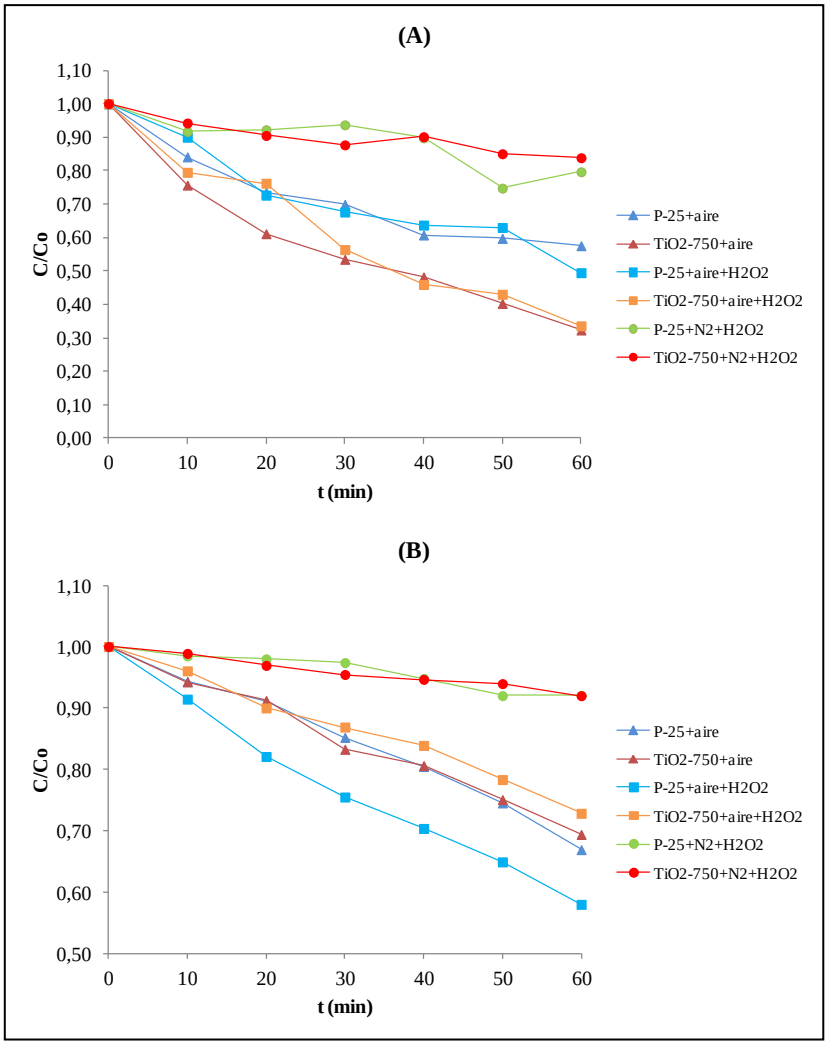


***Figura 5.20**: Degradación de hidroquinona en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 y TiO_2-750 (A) Cinética y (B) TOC.*

El incremento observado en la cinética y la mineralización, al utilizar P25, pudiera deberse a las mismas razones explicadas en el apartado 5.2.2.2. Sin embargo, el efecto inhibidor observado en el TiO_2-750 pudiera deberse a la competencia entre el H_2O_2 y el O_2 por los centros de adsorción. Una vez adsorbido el H_2O_2 en la superficie, no solo pudiera consumir los radicales $^{\bullet}OH$ formados (ecuación (4.3) y (5.8)), sino que también pudiera reaccionar con los huecos fotogenerados (ecuación (5.9)), inhibiendo de esta forma la principal fuente de radicales libres $^{\bullet}OH$.

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (5.8)$$

$$H_2O_2 + h^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad (5.9)$$

De esta forma, los radicales hidroperoxil formados son menos reactivos que los radicales hidroxilos en la oxidación de la hidroquinona. Este mecanismo de inhibición puede representar el mayor efecto negativo de los peróxidos inorgánicos en la fotoactividad de los catalizadores. Además, los oxidantes peróxidos pueden reaccionar con el catalizador y formar en la superficie complejos peroxi-titanio que bloquean irreversiblemente los centros activos del fotocatalizador (McGeever, 1983).

Efectos similares fueron encontrados por otros investigadores, que observaron una inhibición en la fotocatálisis a bajas y altas concentraciones de H_2O_2 (Tanaka et al., 1990; Maillard et al., 1992). Un caso concreto es el de McGeever, (1983); que encontró que ha concentraciones de H_2O_2 de hasta $3x10^{-3}$ disminuía la velocidad de degradación de Percloroetileno en presencia de UV/TiO_2. Por su parte, Wang y Hong, (1999); determinaron que la eficiencia en la cinética para la fotodegradación de 2-clorobifenil, se incrementaba linealmente al agregar H_2O_2 hasta concentraciones de 10^{-2} M, sin embargo, futuros incrementos hasta 10^{-1} M producían una inhibición en la cinética.

En los sistemas donde se sustituyó aire por N_2, TiO_2-750+N_2+H_2O_2 y P25+N_2+H_2O_2, se observa claramente que tanto la fotodegradación como la mineralización empeoran drásticamente para ambos catalizadores.

Al analizar los cromatogramas de HPLC, se observa que en el caso del sistema P25+aire+H_2O_2, tanto el H_2O_2 como los intermedios se degradan con el transcurso del tiempo y no se acumulan, sin embargo, en caso de TiO_2-750+aire+H_2O_2 se observa una gran acumulación de H_2O_2 y de un intermedio hasta el final de cinética. Posiblemente, la acumulación del H_2O_2 e intermedios, tenga relación con la saturación de los centros activos del fotocatalizador TiO_2-750, con lo cual, se esté inhibiendo la degradación y la mineralización del sustrato.

5.2.4.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 5.21, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales de hidroquinona obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 5.10, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

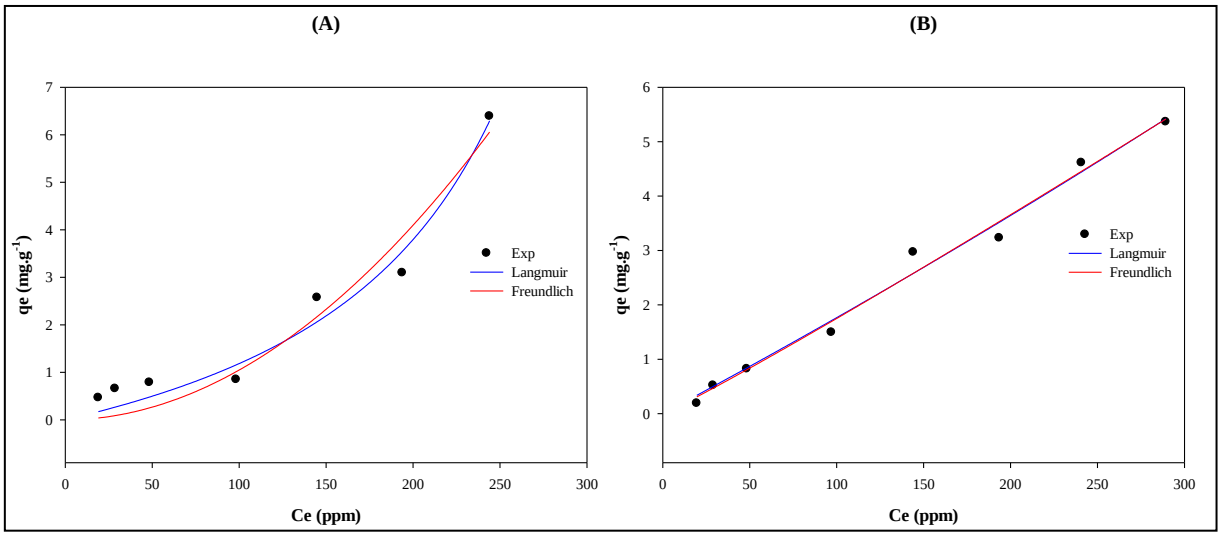


***Figura 5.21**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de hidroquinona en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
hidroquinona	P25	-3,1842	-0,0027	0,9677	0,0001	0,5087	0,9399
	TiO_2-750	-57,00	-0,0003	0,9872	0,0131	0,9402	0,9876

***Tabla 5.10**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de hidroquinona a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 5.21, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración en el equilibrio de la disolución, no alcanza la *meseta* que indicaría la saturación del catalizador. Por otro lado, los valores de R_L para P25 y TiO_2-750 fueron 5,2632 y 1,0989 respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción no es favorable en ambos catalizadores. Por otro lado, al aplicar el modelo de Freundlich se observó que la capacidad de adsorción (K_F) del TiO_2-750 es 1,85 veces mayor que la del P25. Además, el valor de n para P25 y TiO_2-750 fue menor que uno, lo cual representa una condición de adsorción desfavorable (Hameed et al., 2009). De los resultados obtenidos, podemos decir que la hidroquinona se adsorbe desfavorablemente en ambos catalizadores. Finalmente, los resultados muestran que ninguno de los modelos de adsorción aplicados es adecuado para los catalizadores P25 y TiO_2-750.

5.2.4.4.- Interpretación de los espectros FTIR de hidroquinona

En la Figura 5.22, se muestra el espectro de referencia de la hidroquinona (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y TiO_2-750 (c), en la Tabla 5.6 se

muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los compuestos dihidroxilados, y en el esquema 5.3 las posibles formas de interacción de la hidroquinona con la superficie.

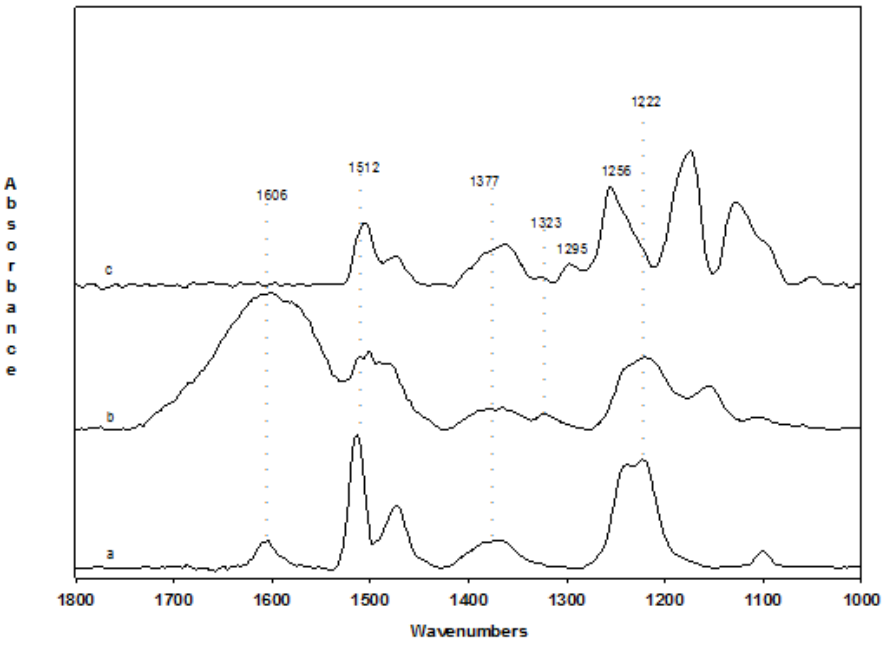
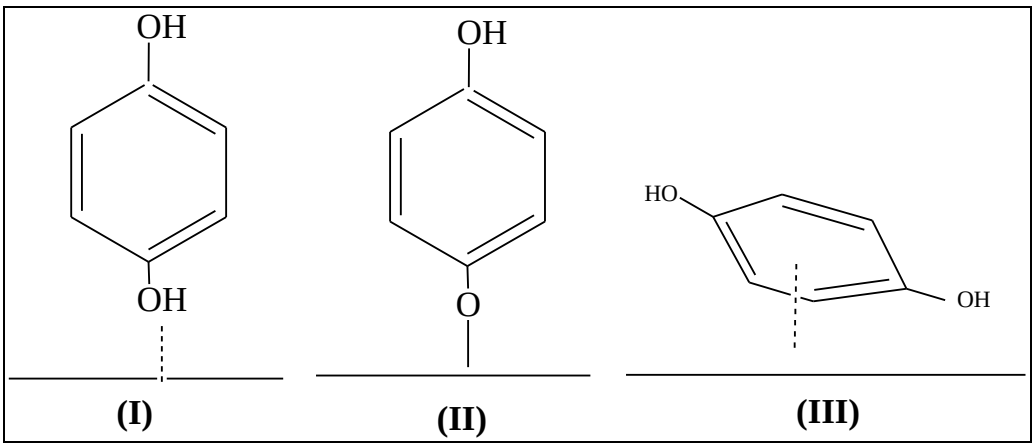


***Figura 5.22**: Espectro de FTIR de referencia de hidroquinona (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).*



***Esquema 5.3**: Posibles interacciones entre la hidroquinona y la superficie del fotocatalizador.*

En la interacción de hidroquinona con el P25, se observa una disminución de la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1377 cm^{-1}. También, se observa un ligero desplazamiento de la banda de la vibración de tensión νC-O de 1222 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas, en relación al espectro de

referencia de la hidroquinona. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la banda νC=C desde 1512 cm^{-1} a frecuencias más bajas 1509 cm-1, además de observarse una ligera disminución de la intensidad relativa de la banda atribuida a la vibración νC=C, lo cual podría estar indicando un cambio en la distribución de los electrones y simetría del anillo aromático durante el proceso de adsorción, (Lichtenberger et al., 2006). Las observaciones anteriores hacen suponer que está teniendo lugar interacciones mediante puentes de hidrógeno (estructuras I y III) y formación de alcoholatos (II)

Con respecto a la interacción de la hidroquinona con el TiO_2-750, se observa un ligero desplazamiento de banda de la vibración de deformación del grupo δOH de 1377 cm^{-1} hacia frecuencias más altas, por lo que aparentemente la interacción es sólo mediante puentes de hidrógeno.

5.2.4.5.- Estudios de toxicidad de hidroquinona con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 5.23, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

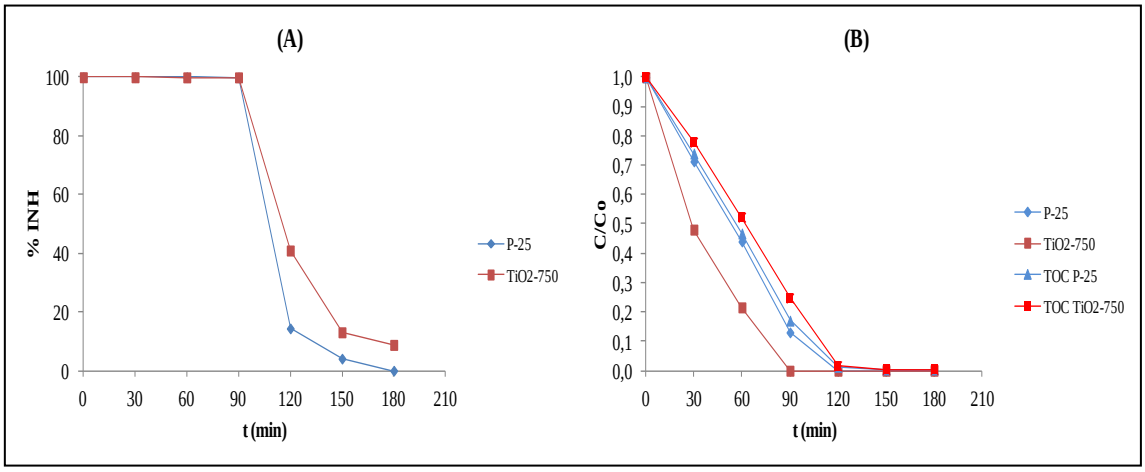


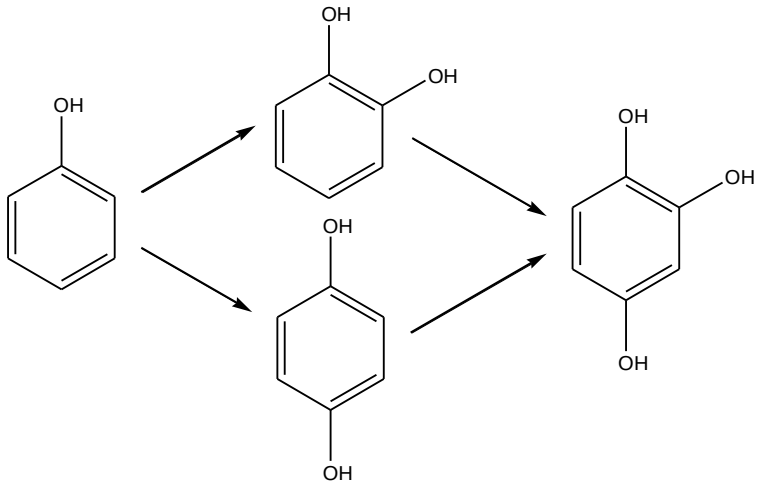
Figura 5.23: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), (1g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750, pH = 5 y 0,53 mM).

En la Figura 4.23A, se observa que inicialmente la muestra presenta 100% de INH, lo que significa que 0,53 mM de hidroquinona son tóxicos. Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que persiste el 100 %INH, tanto para P25 como para TiO_2-750, hasta los 90 min de reacción. Luego de 90 min de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir. A los 150 min, los valores son 4,11 y 13,09 %INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra de P25 ha dejado de ser tóxica, mientras que la de TiO_2-750 aun lo sigue siendo. Ya a los 180 min, se

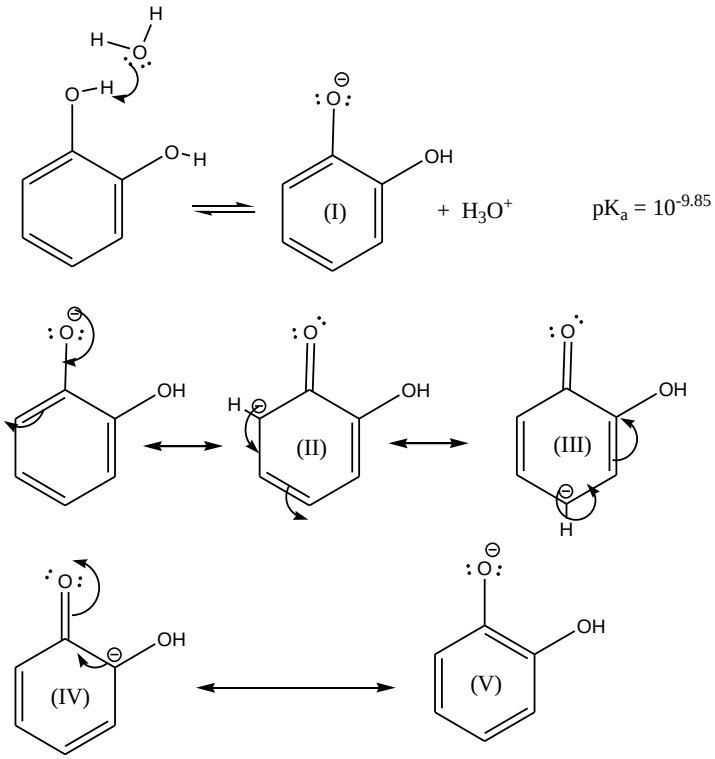
consigue la detoxificación total con el catalizador P25 (0 %INH), mientras que con el de TiO_2-750 la muestra ha dejado de ser tóxica (8,80 %INH). Con respecto a la fotodegradación (figura 5.23B), se debe resaltar, que a pesar de que las fracciones de hidroquinona a 90 min de reacción fueron 0,13 y 0,0 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, los valores de toxicidad eran de 100 %INH, lo que significa que los intermedios remanentes eran fuertemente tóxicos. A ese mismo tiempo de reacción, las fracciones de TOC fueron 0,17 y 0,25 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Por otro lado, a pesar de que ambos catalizadores mineralizaron completamente la muestra a los 180 min de reacción, solo con el P25 se observó la detoxificación total de 0,53 mM de hidroquinona, mientras que el TiO_2-750 no. Posiblemente, trazas de algún intermedio resistente hayan retardado la detoxificación total de la muestra de TiO_2-750 hasta después de 180 min de reacción.

5.2.5.- Comparación entre los resultados obtenidos del catecol, resorcinol e hidroquinona

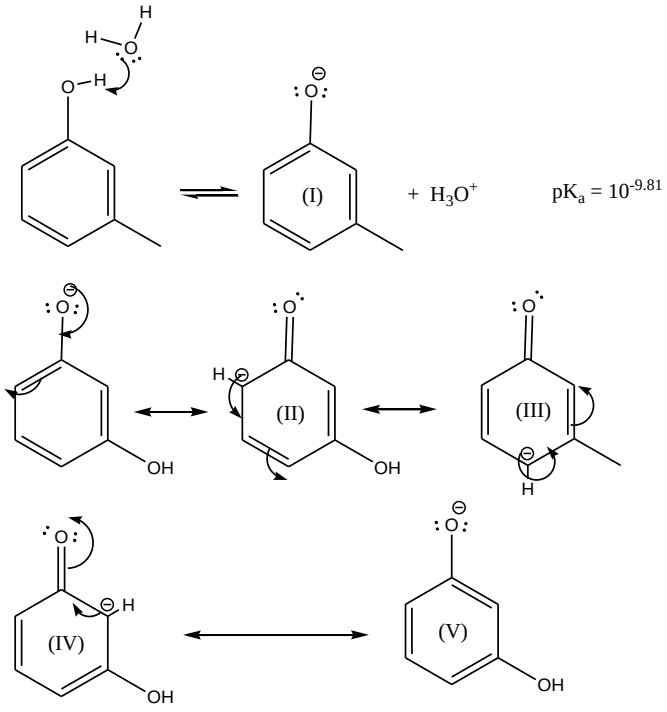
El mecanismo de degradación descrito para los dihidroxibencenos está basado en el ataque del anillo aromático por medio de los radicales $^{\bullet}OH$ (Sleiman et al., 2009).



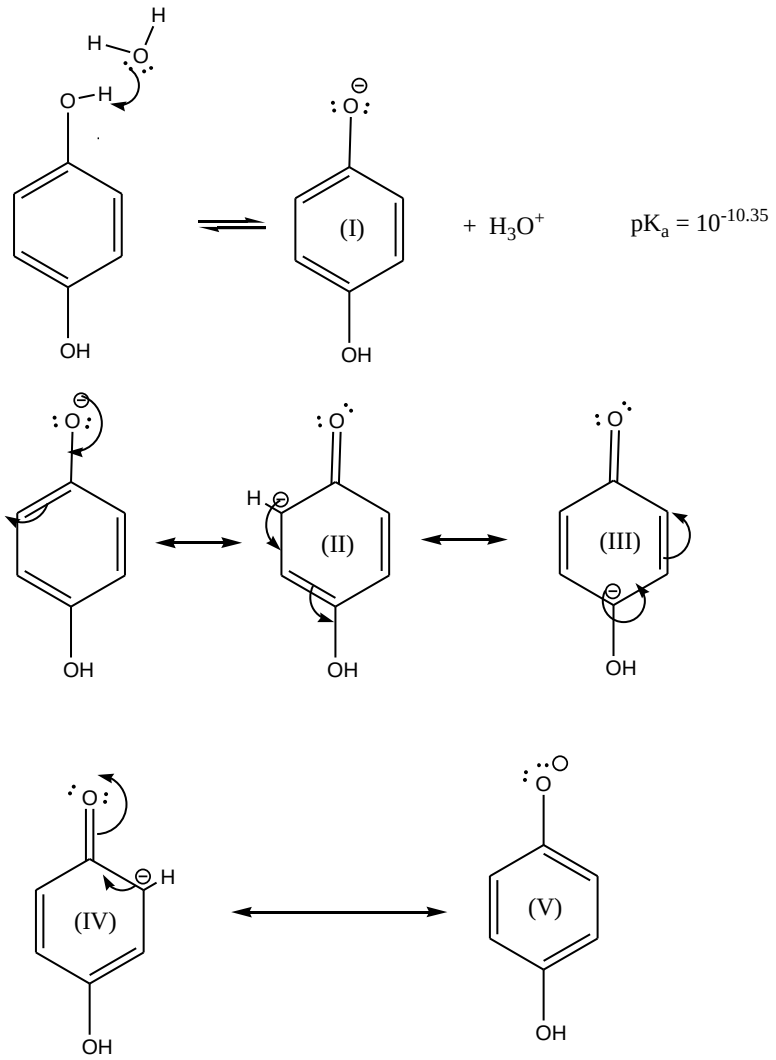
Según el número e intensidad de las posiciones activantes la velocidad de degradación será mayor o menor. En el siguiente esquema se muestran las posiciones activantes que puede generar cada uno de los isómeros estudiados



Estructuras resonantes del catecol



Estructuras resonantes del resorcinol



Estructuras resonantes de la hidroquinona

De esta forma, el catecol e hidroquinona pueden generar 4 posiciones activantes para el ataque del anillo aromático, mientras que el resorcinol puede generar tres posiciones doblemente activadas. Por tanto, la velocidad de degradación del resorcinol debe ser mayor que las de los otros dos isómeros y las de estos últimos similares.

En las Figuras 5.24-5.27, se comparan las velocidades de degradación y las constantes n y Kf deducidas de las isotermas de Freunlich para cada uno de los catalizadores.

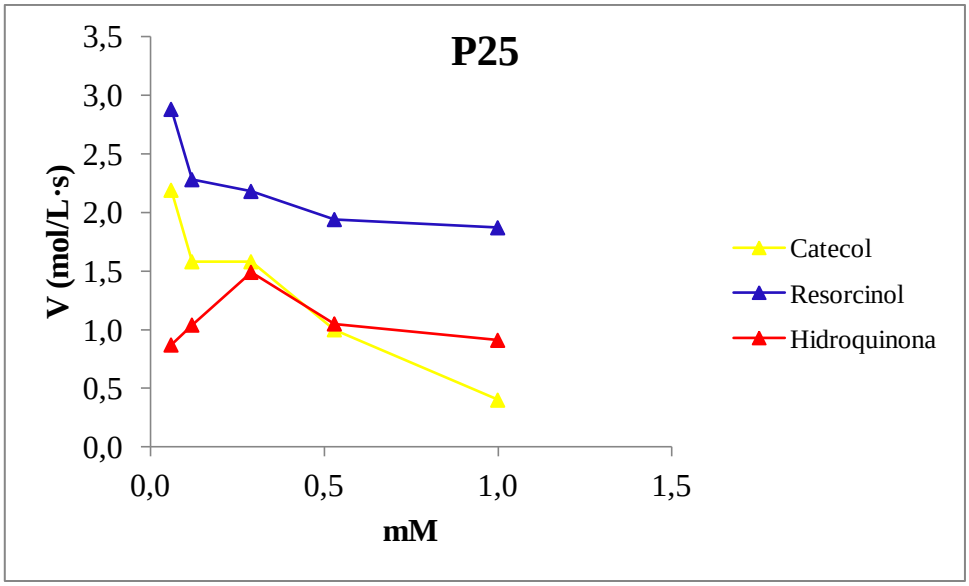


Figura 5.24: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el P25.

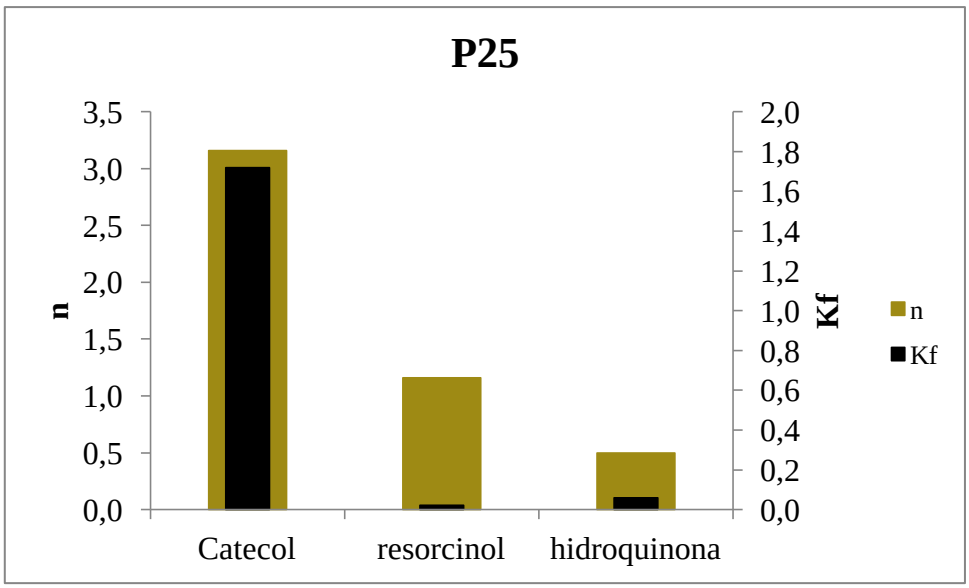


Figura 5.25: Comparación de las constantes de Freundlich de los tres isómeros con el P25

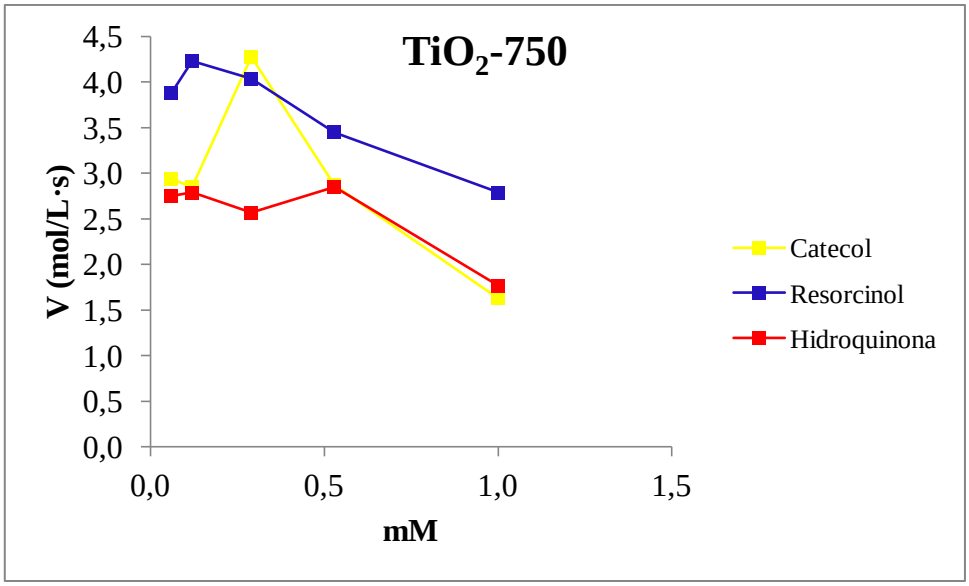


Figura 5.26: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el TiO2-750.

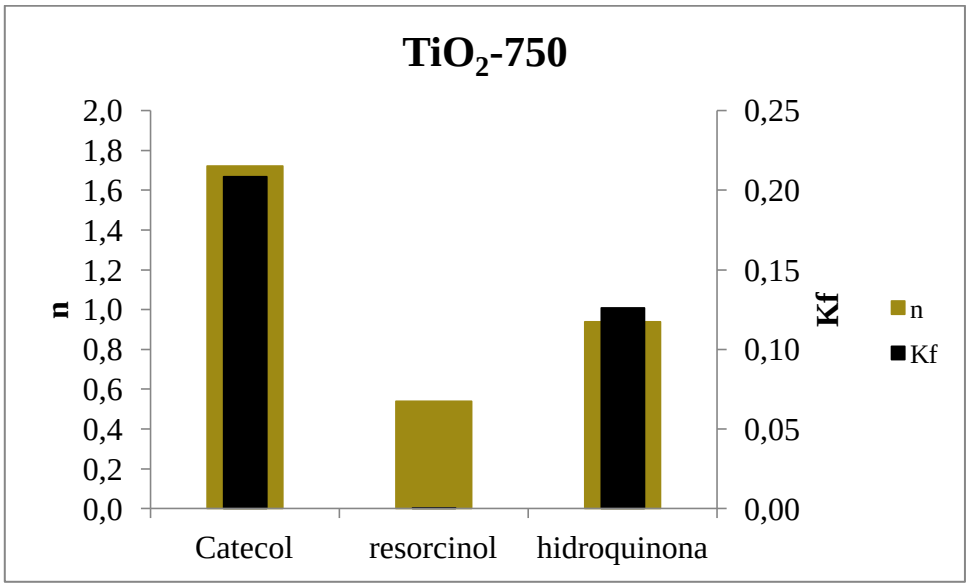


Figura 5.27: Comparación de las constantes de Freundlich de los tres isómeros con el P25

Como se puede observar con ambos catalizadores y en todas las concentraciones estudiadas (excepto en 0,29 mM con TiO_2-750) se cumple la secuencia teórica indicada de que la velocidad de degradación del resorcinol es mayor que la del catecol e hidroquinona. En cuanto a estos últimos, son similares como predice la teoría a altas concentraciones, y dispares a bajas concentraciones.

Como se puede observar en las Figuras 5.25 y 5.27, el valor de las constantes n y K_F del catecol son superiores a las de los otros isómeros, siendo la diferencia mayor en el P25 que en TiO_2-750. Esta aseveración, se ve claramente reflejada en los patrones de

comportamiento de las curvas asociadas a las constantes unificadas de adsorción de Freundlich aplicadas a estos isómeros y para los dos fotocatalizadores mencionados (Figura 5.28).

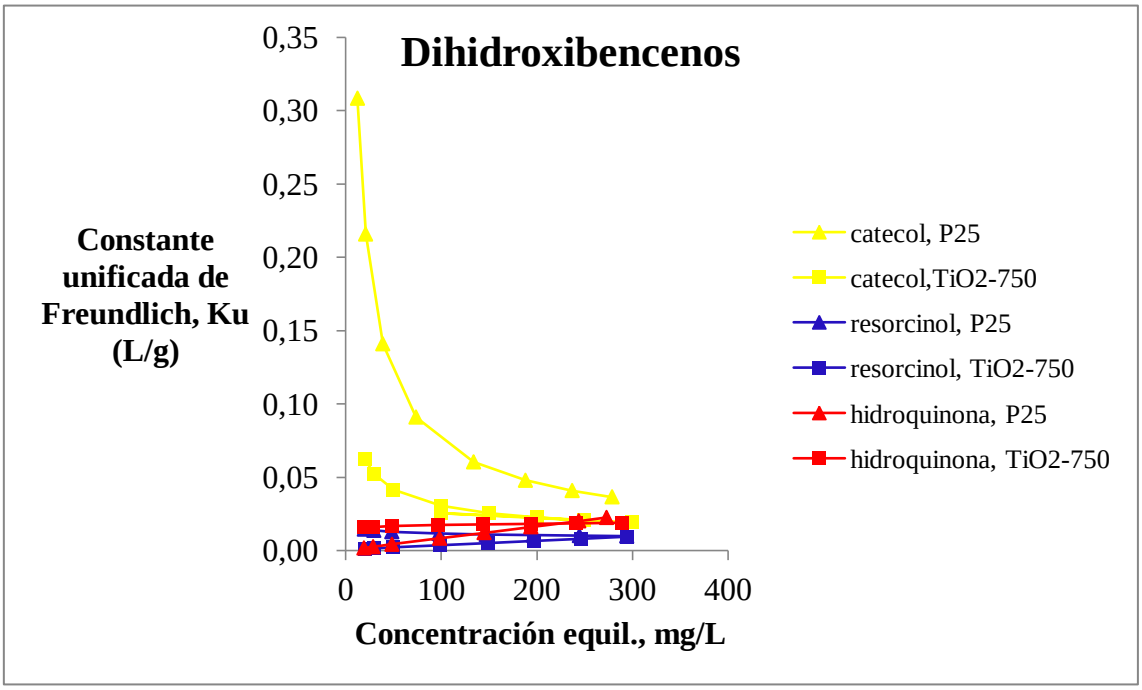


Figura 5.28: *Comportamiento de la adsorción unificada de Freundlich constante* K_u.

A la vista de la Figura 5.28, se aprecia que el que presenta mayor adsorción es el catecol sobre el P25, tal y como habíamos anticipado a través de los parámetros iniciales de la isoterma de Freundlich. El catecol se adsorbe sobre el fotocatalizador comercial con una intensidad que es de dos órdenes de magnitud superior a la que exhibe sobre el TiO_2-750. Ambos patrones de adsorción responden a curvas en forma de L características de valores de n mayores que 1 y valores de K_F apreciables. La adsorción sobre el fotocatalizador comercial es muy intensa a concentraciones bajas de contaminante, y a medida que aumenta el valor de la concentración ensayada. La adsorción del resto de isómeros, resorcinol e hidroquinona, es muy poco significativa y responde a un patrón de curva de K_u que es creciente con el aumento de la concentración o permanece prácticamente constante con ella.

En los estudios FTIR, se ha observado que el catecol forma catecolatos mono o bidentados con el P25, y monodentado o interacción mediante puentes de hidrógeno con el TiO_2-750. Esto significa, que el P25 tiene presente en la superficie más grupos hidroxilos que el TiO_2-750, capaz de reaccionar con el catecol.

En el P25 la velocidad de degradación del catecol con la concentración, disminuye más rápidamente en comparación con las de los otros isómeros (Figura 5.24). Esto se atribuye, a la interacción con los grupos hidroxilos responsables de la formación de los radicales.

En cuanto al resorcinol, como se podía observar en la Figura 5.28, presenta una adsorción baja o nula en el TiO_2-750 en comparación al P25. Los estudios FTIR indican que esta molécula interacciona mediante puentes de hidrógeno. Como se ha indicado en el capítulo de caracterización, el P25 al pH de estudio presenta una superficie significativamente más protonada que el TiO_2-750, lo que justificaría la mayor adsorción observada.

Por otra parte, en la hidroquinona (Figura 5.28), justamente lo contrario, la adsorción es significativamente mayor sobre el TiO_2-750 que en el P25, pudiéndose explicar en ambos casos atendiendo a la interacción mediante puentes de hidrógeno. En este caso, las razones de tipo estérico pueden ser las responsables de la diferencia de adsorción entre ambos fotocatalizadores, aunque en magnitud, la adsorción presenta valores bajos de K_u. En cualquier caso, lo que sí se podría indicar es que la alta protonación superficial afectaría positiva o negativamente sobre la adsorción según factores estéricos.

Si comparamos las velocidades de degradación de los distintos isómeros, con los dos catalizadores estudiados, observamos que en todos los estudios el TiO_2-750 presenta mayor velocidades de degradación (Figura 5.29). Con el catecol, la velocidad de degradación del TiO_2-750 respecto al P25, aumenta progresivamente y de forma importante al aumentar la concentración inicial. Como se ha indicado anteriormente, la adsorción de este isómero es mayor en el P25, y en cada interacción con este catalizador se neutralizan dos grupos hidroxilos que pueden actuar como formadores de radicales $^{\bullet}OH$. En cambio, en el TiO_2-750 la adsorción es menor y la interacción es mediante la formación de un catecolato monodentado, o mediante puentes de hidrógeno, por lo que se neutralizan menos grupos hidroxilos. Por eso, la gran diferencia en las velocidades de degradación al aumentar la concentración en estudio.

En el resorcinol, la relación entre las velocidades de degradación del TiO_2-750 y P25 son más similares, y apenas se modifica con la concentración. Como se ha indicado anteriormente, las concentraciones de moléculas adsorbidas en este caso son muy

pequeñas, siendo menores en el TiO_2-750 y por ello la menor diferencia. En cambio, en la hidroquinona no hay una tendencia clara en función de la concentración. Como se ha indicado en el P25, pueden existir fenolatos o interacciones por puentes de hidrógeno de esta molécula, en cambio en el TiO_2-750 parece que sólo interacciones por puentes de hidrógeno. La prevalencia de una u otra interacción en el P25, en función de la concentración, puede ser la causa de estas variaciones.

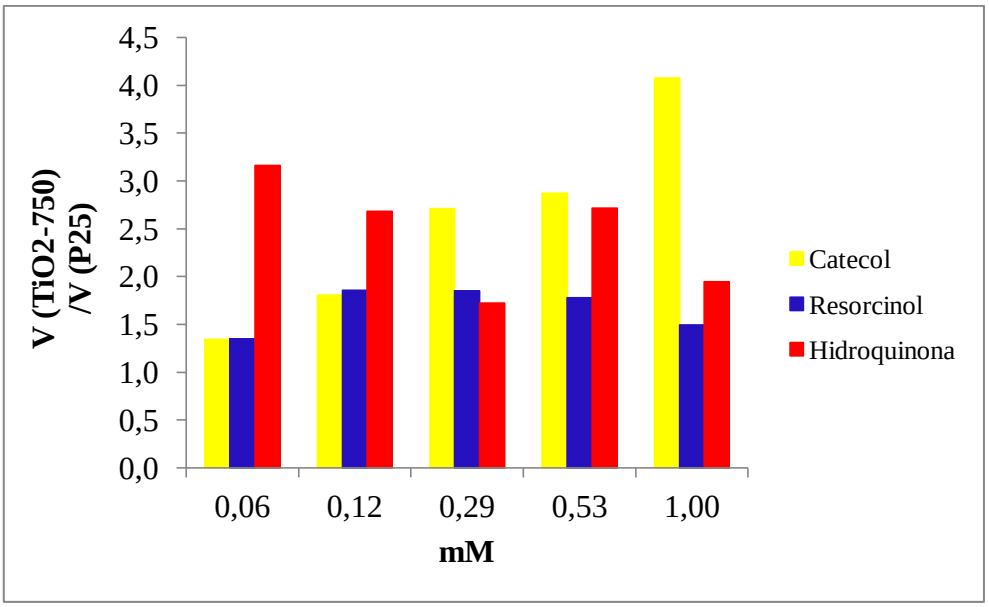


***Figura 5.29**: Cociente entre las velocidades iniciales de degradación de TiO_2-750 y P25 con cada isómero.*

5.3.- Conclusiones

5.3.1.- Las velocidades de degradación de los dihidroxibencenos está directamente relacionada con la capacidad para generar posiciones activantes en el anillo aromático. De esta forma, con los dos catalizadores estudiados el resorcinol se degrada más rápidamente que los otros dos isómeros. La relación en la degradación del catecol e hidroquinona depende bastante del tipo e intensidad de la interacción.

5.3.2.- La interacción del catecol con el P25 es mediante la formación de catecolatos con los grupos hidroxilos superficiales del catalizador. En cambio, la interacción con el TiO_2-750 es una mezcla entre catecolato monodentado e interacciones mediante puentes de hidrógeno. Esta diferente interacción hace que al aumentar la concentración inicial, la velocidad en el P25 se ralentice más que la del TiO_2-750, debido a la mayor neutralización de grupos hidroxilos responsables de la formación de radicales $^{\bullet}OH$.

5.3.3.- Los estudios de toxicidad han mostrado, como en la degradación de todos estos isómeros dihidroxilados se generan compuestos más tóxicos que los parentales. Sin embargo, estos nuevos compuestos se degradan rápidamente de forma que pocos minutos después de que se ha degradado todo el compuesto parental se elimina la toxicidad de la muestra.

5.4.-Bibliografía

Ahtardjieff C., 1966, "Uber das Vorkommen von Arbutin und Gerbstoffen in einheimischen Vertretem der Familie der Ericaceen", Pharmazie, 21, 59-60.

Alfano O. M., Cabrera M. I., Cassano A. E., 1997, "Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack: I. Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects", J. Catal., 172, 370-379.

Araña J., Pulido M. E., Rodríguez L. V. M., Peña A. A., Doña R. J. M., González D. O., Peña P. J., 2007a, "Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study", J. Hazard. Mater., 146, 520-528.

Araña J., Rodríguez L. V. M., Pulido M. E., Suárez R. M. I., Doña R. J. M., González D. O., 2007b, "Comparative study of phenolic compounds mixtures", Catal. Today, 129, 177-184.

Bekkouche S., Bouhelassa M., Hadj Salah N., Meghlaoui F.Z., 2004, "Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO_2)", Desalination, 166, 355-362.

Belessi V., Romanos G., Boukos N., Lambropoulou D., Trapalis C., 2009, "Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO_2 nanoparticles", J. Hazard. Mater., 170, 836-844.

CDS (Center for Disease Control and Prevention), 04-04-2011, Resorcinol (CAS No. 108-46-3), http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0543.html.

CEPA (Canadian Environmental Protection Act), 09-12-2006, Catechol (CAS No. 120-80-9), http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch1_120-80-9_en.pdf.

Ceresa E. M., Burlamacchi L., Visca M., 1983, "An ESR study on the photoreactivity of titania pigments", J. Mater. Sci., 18, 289-294.

Chang S. W., Chen H. L., Wang M. C., Seshaiah K., 2009, "Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite", Chemosphere, 74, 1125-1133.

CIR, 1986, "Expert panel-cosmetic ingredient review. Final report on the safety assessment of hydroquinone and pyrocatechol", J. Am. Coll. Toxicol., 5, 123-165.

Dellinger B, Pryor W. A., Cueto R., Squadrito G. L., Hegde V., Deutsch W. A., 2001, "Role of free radicals in the toxicity of airborne fine particulate matter", Chem. Res. Toxicol., 14, 1371-1377.

Draper W. M., Crosby D. G., 1981, "Hydrogen peroxide and hydroxyl radical: intermediates in indirect photolysis reactions in water", J. Agric. Food Chem., 29, 699-702.

Duczmal L., Sobczynski A., 1999, "Photocatalytic Water Purification: Destruction of Resorcinol by Irradiated Titania", React. Kinet. Catal. Lat., 66, 2, 289-295.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 01-01-2000, Catechol (CASRN 120-80-9), http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/pyrocate.html.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 10-01-1990, Hydroquinone (CASRN 123-31-9), http://www.epa.gov/iris/subst/0508.htm.

Fiegel H., Voges H. W, Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H. J, Garbe D., Paulus W., 2002, Phenol Derivatives in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, New York.

Halhouli K. A., 2008, "Effect of pH and temperature on degradation of dilute dihydroxybenzene, in aqueous titanium dioxide suspension irradiated by UV light", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 200, 421-425.

Hall K. R., Eagleton A., Acrivos T., Vermeulen T., 1966, "Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern condition", Ind. Eng. Fund., 5, 212-223.

Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L., 2009, "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones", J. Hazard. Mater., 163, 121-126.

Han W., Zhu W., Zhang P., Zhang Y., Li L., 2004, "Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light", Catal. Today, 90, 319-324.

Hart H., Craine L. E., Hart D. J., Hadad C. M., 2007, Química Orgánica, 12ª ed., Madrid, España, McGraw-Hill, 132-138.

Hays M. D, Fine P. M, Geron C. D, Kleeman M. J, Gullett B. K., 2005, "Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions", Atmos. Environ., 39, 6747-6764.

IARC: Some fumigants, the herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, chlorinated dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, pp. 155-l75. IARC, Lyon (1977).

Izard C., Lacharpagne J., Testa P., 1966, Sur l'activite biologique de divers condensats de fumee de cigarettes, lee par les tests auxiniques. C.R. Acad. Sci. Paris Ser D 262, 1859-1861.

Jaeger C. D., Bard A. J., 1979, "Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO_2 particle systems", J. Phys. Chem., 83, 3146-3152.

Karunakaran C., Dhanalakshmi R., 2008, "Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 1315-1321.

Korbahti B. K., Tanyolac A., 2003, “Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor”, Water Res., 37, 1505-1514.

Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R., 1988, “Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2, ZnO and desert sand”, Environ. Sci. Technol., 22, 798-806.

Ksibi M., Zemzemi A., Boukchina R., 2003, “Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO_2”, J. Photochem. and Photobiol. A-Chem., 159, 61-70.

Kumar A., Kumar S., Kumar S., 2003, “Adsorption of resorcinol and catechol on activated carbon: equilibrium and kinetics”, Carbon, 41, 3015-3025.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., 1995, “Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, Chem. Rev., 95, 735-758.

Maillard C., Guillard C., Pichat P., 1992, “Comparative effects of the TiO_2-UV, H_2O_2-UV, H_2O_2-Fe^{2+} systems on the disappearance rate of benzamide and 4-hydroxybenzamide in water”, Chemosphere, 24, 1085-1094.

Matthews R. W., 1984, “Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions”, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 80, 457-471.

McGeever C. E., 1983, “Effect of hydrogen peroxide on photocatalysis of perchloroethylene in aqueous suspensions of titanium dioxide”, Master's thesis, University of California at Davis.

McKay G., El-Geundi M. S., Nassar M. M., 1987, "Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith", WaterRes., 21, 1523-1530.

Meyer J., 1897, “Article for resorcinol: 10% hydrochloric acid on 1,3-diaminobenzene”, Ber, 30, 2569.

Peiró A. M., Ayllón J. A., Peral J., Doménech X., 2001, “TiO_2 photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds”, Appl. Catal. B-Environ., 30, 359-373.

Phutdhawong W., Chowwanapoonpohn S., Buddhasukh D., 2000, “Electro coagulation and subsequent recovery of phenolic compounds”, Anal. Sci., 16, 1083-1084.

Raff R., Ettling B. V., 1966, Hydroquinone, resorcinol and pyrocatechol. In: Kirk, RE, Othmer, DF (eds.) Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed,. Wiley, New York, 462-492.

Sakuma H., Matsushima S., Munakata S., Sugawara S., 1982, “Pyrolysis of chorogenic acid. Pyrolysis of polyphenols”, Agric. Biol. Chem., 46, 5, 1311-1317.

Schlotzhauer W. S., Chortyk O. T., 1987, “Recent advances in studies on the pyrosynthesis of cigarette smoke constituents”, J. Anal. Appl. Pyrol., 12, 193-222.

Schweigert N., Zehnder A. J. B., Eggen R. I. L., 2001, "Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals", Environ. Microbiol., 3, 81-91.

Serpone N., Pelizzitti E., Hidaka H., 1993, Photocatalytic Purificationand Traitment of Water, Air, Elsevier, Amsterdam.

Sindhu J., Jyothi K.P., Suja P. D., Suguna Y., Yesodharan E.P., 2013, "Influence of Reaction Intermediates on the Oscillation in the Concentration of insitu formed Hydrogen peroxide during the Photocatalytic Degradation of Phenol Pollutant in Water on Semiconductor Oxides", Res. J. Recent. Sci., 2 (ISC-2012), 82-89.

Sleiman M., Conchon P., Ferronato C., Chovelon J. M., 2009, "Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization", Appl. Catal. B-Environ., 86, 159-165.

Smale B. C, Keil H. L, 1966, "A biochemical study of the intervarietal resistance of Pyrus communis to fire blight", Phytochem., 5, 1113-1120.

Sobczynski A., Duczmal L., 2004, "Photocatalytic Destruction Of Catechol On Illuminated Titania", React. Kinet. Catal. Lett., 82, No. 2, 213-218.

Tanaka K., Hisanaga T., Harada K., 1990, "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO_2", J. Photochem. Photobiol A-Chem., 54, 113-118.

Turchi C. S., Ollis D. F., 1990, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack", J. Catal., 122, 178-192.

Valente J., Padilha P. M., Florentino A. O., 2006, "Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO2", Chemosphere, 64, 1128-1133.

Varagnat J., 1981, Hydroquinone, resorincol, and catechol. In: Grayson med. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition. Wiley, New York, USA, 39-69.

Wang Y., Hong C. S., 1999, "Effect of Hydrogen Peroxide, Periodate and Persulfate on Photocatalysis of 2-Chlorobiphenyl in Aqueous TiO_2 Suspensions", Wat. Res., 33, 9, 2031-2036.

Wynder E. L, Hoffmann D., 1967, Certain constituents of tobacco products: phenolic compounds and carboxylic acids. In: Tobacco and Tobacco Smoke, Academic, New York, 381-410.

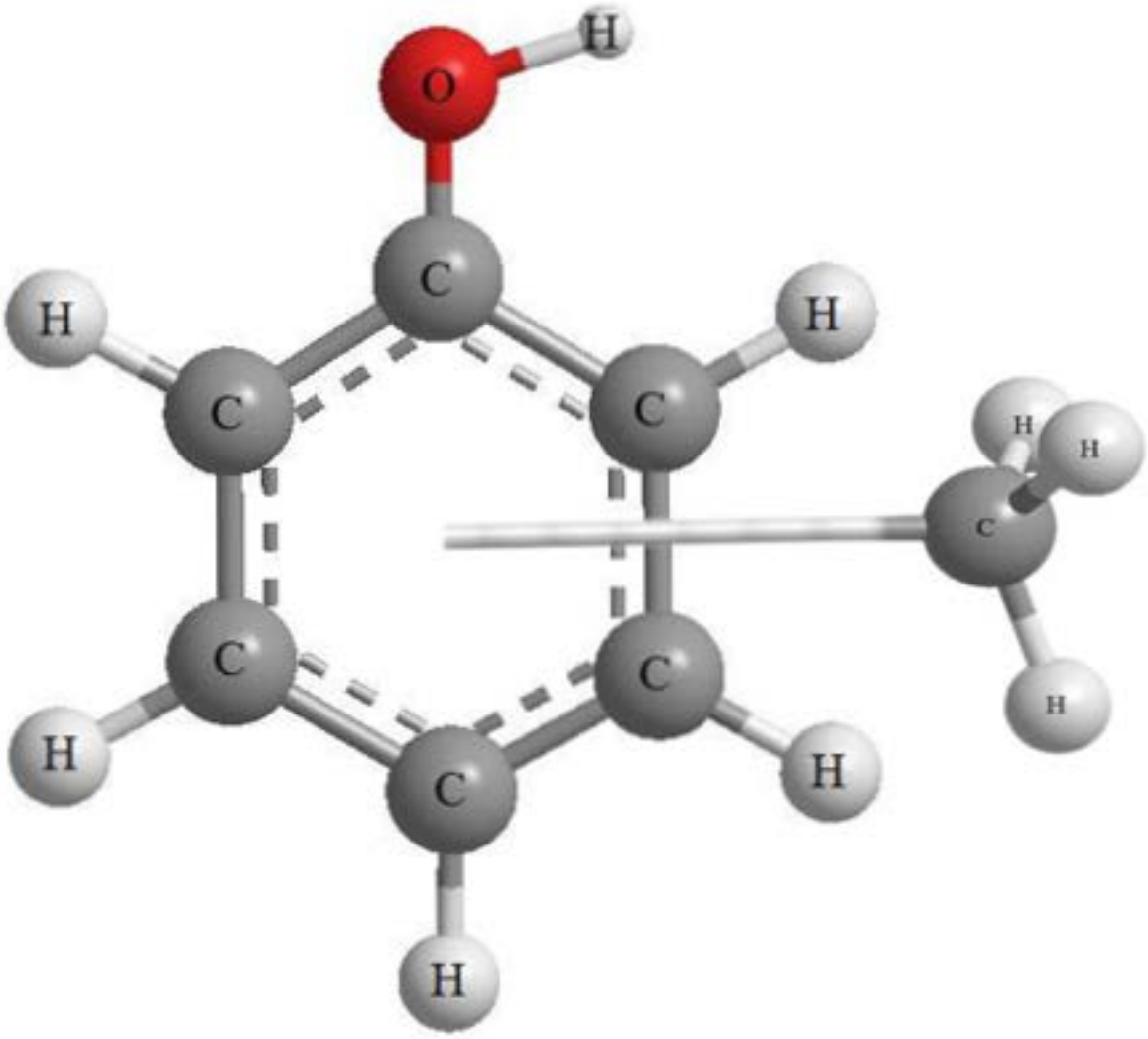
Xie T., Liu Q., Shi Y., Liu Q., 2006, "Simultaneous determination of positional isomers of benzenediols by capillary zone electrophoresis with square wave amperometric detection", J. Chromatogr. A, 1109, 2, 317-321.

Zhang X., Duan S., Xu X., Xu S., Zhou C., 2011, "Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode", Electrochim. Acta, 56, 1981-1987.

Zheng L. T, Ryu G. M, Kwon B. M, Lee W. H, Suk K., 2008, "Anti-inflammatory effects of catechols in lipopolysaccharide-stimulated microglia cells: inhibition of microglial neurotoxicity", Eur. J. Pharmacol, 588, 106-113.

Capítulo 6

Estudio cinético de los sustratos fenólicos: o-, m- y p-cresol



6.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS FENÓLICOS: *o-, m- y p-cresol*

6.1.- Introducción

Los cresoles son derivados monometilados del fenol, que pueden existir en forma de tres isómeros (*o-cresol*, *m-cresol* y *p-cresol*; ver estructura general en la figura 6.1) (Kirk, 2004; Sanders et al., 2009).

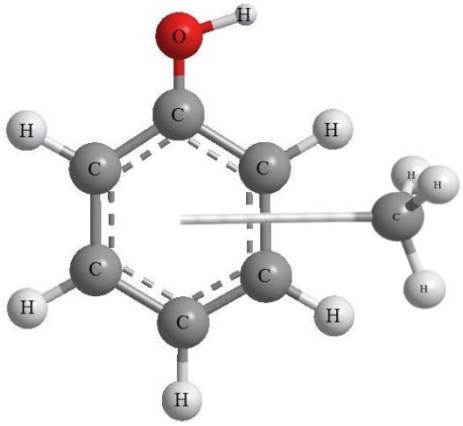


***Figura 6.1**: Estructura de los cresoles.*

Estos compuestos son producidos comercialmente mediante síntesis química o por destilación del petróleo o alquitrán de hulla (Kirk-Othmer, 2004). Por otro lado, se han encontrado en muchos alimentos y bebidas (Lehtonen, 1982; Ho et al., 1983; Suriyaphan et al., 2001; Kilic y Lindsay, 2005; Guillén et al., 2006; Zhou et al., 2002) y se han detectado en el aire, sedimentos, suelos superficiales y subterráneos, principalmente en zonas cercanas a fuentes puntuales (Thornton et al., 2001; Atagana et al., 2003; Tortajada et al., 2003; Morville et al., 2006). También se pueden encontrar de forma natural y, en su forma pura, son sólidos incoloros, sin embargo, sus mezclas tienden a ser liquidas. Estos compuestos suelen estar presentes en la madera, humo de tabaco, petróleo o alquitrán de la hulla entre otros, y son moderadamente solubles en agua y solubles en muchos solventes orgánicos (ATSDR, 2011).

6.1.1.- Nomenclatura de los Cresoles

Según la IUPAC el nombre químico de estos compuestos es Metil fenol (Acuña, 2006), sin embargo, en la literatura se pueden encontrar diversos sinónimos para estos tres isómeros tal como se muestra en la Tabla 6.1.

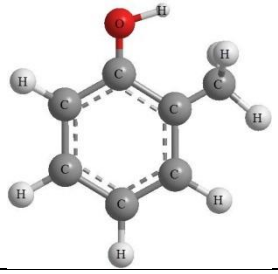
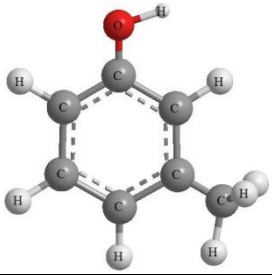
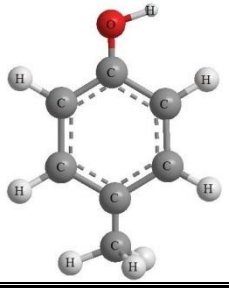
Nombre	Fórmula	Otros nombres	Referencia
o-cresol		2-metilfenol ácido o-cresílico o-hidroxitolueno o-metilfenol o-metilfenilol o-oxitolueno 1-hidroxi-2-metilbenceno 2-cresol 2-hidroxitolueno	**(EPA CASRN 95-48-7, 1988)**
m-cresol		3-metilfenol ácido m-cresílico m-hidroxitolueno m-metilfenol m-oxitolueno 1-hidroxi-3-metilbenceno 3-cresol 3-hidroxitolueno	**(EPA CASRN 108-39-4, 1988)**
p-cresol		4-metilfenol ácido p-cresílico p-hidroxitolueno p-metilhidroxibenceno p-metilfenol p-oxitolueno 1-hidroxi-4-metilbenceno 1-metil-4-hidroxibenceno 4-cresol 4-hidroxitolueno	**(EPA CASRN 106-44-5, 1988)**

***Tabla 6.1**: Nomenclatura de los cresoles.*

6.1.2.- Efecto de los Cresoles en el hombre y los animales

El aire contiene bajos niveles de cresoles, provenientes del escape de los automóviles, plantas de energía y refinerías de petróleo entre otras. Exposiciones cortas a inhalaciones de mezclas de cresoles en seres humanos, han evidenciado irritaciones en el tracto respiratorio con síntomas como: sequedad, constricción nasal, e irritación de la garganta. Por otro lado, se ha demostrado que las mezclas de cresoles son fuertes irritantes dérmicos (EPA 1319-77-3, 95-48-7, 108-39-4, 106-44-5, 2000). En seres humanos, se ha logrado la detección de cresoles y sus metabolitos en tejido y orina, luego de exposiciones intencionadas o accidentales (Yashiki et al., 1990; Wu et al., 1998). Por otra parte, se ha evidenciado la presencia de cresoles en humanos luego de la adsorción de otros compuestos fenólicos como, por ejemplo, el tolueno (Dills et al., 1997; Pierce et al., 2002).

En la actualidad no se dispone de información sobre efectos crónicos (a largo plazo) de las mezclas de cresoles en seres humanos. Sin embargo, estudios en animales han determinado que la exposición oral o la inhalación de mezclas de cresoles, pueden causar daño en la sangre, hígado, riñones, sistema nervioso central y peso corporal. En muchos estudios con animales se ha evidenciado que el o-, m- y *p-cresol* pueden actuar como precursores tumorales, por lo que la EPA ha clasificado a estos tres isómeros en el grupo C, como posibles carcinógenos humanos (EPA 1319-77-3, 95-48-7, 108-39-4, 106-44-5, 2000).

6.1.3.- Niveles máximos permisibles

En la Tabla 6.2, se muestran algunos valores de toxicidad reportados por la EPA. Entre los principales parámetros mostrados se encuentra el LD_{50}, ensayado con ratones. De los valores se deduce que la dosis letal más baja corresponde al *o-cresol*, lo que significa que este isómero es el más toxico para la especie ensayada.

Isómero/Parámetro	*o-cresol*	*m-cresol*	*p-cresol*	Mezclas
Reconocimiento del olor	0,9-1,21 mg/m^3 o 0,20-0,27 ppm	0,9-1,21 mg/m^3 o 0,20-0,27 ppm	0,9-1,21 mg/m^3 o 0,20-0,27 ppm	-
Olor umbral en el aire	-	-	4 µg/m^3 o 0,001 ppm	-
Olor umbral en agua	-	-	0,00025 mg/L	-
LD_{50} (oral en ratones)	121 mg/Kg	242 mg/Kg	207 mg/Kg	-
Toxicidad en pez (Trucha Arcoiris)	-	-	5 ppm	-
LC_{50} en pez 96 h (Trucha Arcoiris)	-	-	19 mg/L, 96 h	-
TLm (96 h)	-	-	-	1-10 ppm

***Tabla 6.2**: Niveles tóxicos de los diferentes cresoles.*

Otro parámetro importante es el valor límite umbral (TLV), que para el caso de los cresoles es de 5 ppm. En el caso de exposiciones ocupacionales la NIOSH recomienda 10 mg/m^3. Por otro lado, el criterio de calidad de agua de la EPA y NAS/NAE recomienda para el suministro de aguas domésticas, una concentración máxima de 1µg/L de fenol (incluyendo compuestos fenólicos).

Otros valores a tomar en cuenta para los cresoles son: la mínima concentración de toxicidad aguda (MCTA) y la concentración permisible estimada (EPC), mostrados en la tabla 6.3 (Kingsbury et al., 1979).

Parámetro/Ambiente	MCTA	**EPC**
Aire, Salud	2 ppm	-
Agua, Salud	5 µg/L	-
Tierra, Salud	1 µg/g	-
Agua, Ecología	500 µg/L	-
Tierra, Ecología	100 µg/L	-
EPC_{AH1}	-	24 $\mu g/m^3$
EPC_{AH1a}	-	0,005 ppm
EPC_{WH1}	-	360 µg/L
EPC_{WH2}	-	138 µg/L
EPC_{WHs}	-	1 µg/L (compuestos fenolicos)
EPC_{LH}	-	0,2 µg/g
EPC_{WE1}	-	50 µg/L
EPC_{WE2}	-	70 µg/L (para prevenir adulteración)
EPC_{WES}	-	100 µg/L (compuestos fenolicos)
EPC_{LE}	-	10 µg/gr

***Tabla 6.3**: Niveles tóxicos de MCTA y CPE para cresoles.*

6.1.4.- Aplicaciones de los Cresoles

Los compuestos derivados del fenol, como cresoles, son utilizados ampliamente en la fabricación de resina fenólica, fibra de vidrio (Saritha et al., 2007), herbicidas (como di-nitro-o-cresol (DNOC)), productos farmacéuticos, ácido tricresílico, surfactantes (Shivaraman y Pandey, 2000), desinfectantes, preservativos, desodorantes, solventes, intermedios en la producción de antioxidantes, insecticidas, tintes, y explosivos entre otros (Sanders et al., 2009). Además, estos compuestos son los principales constituyentes orgánicos en los efluentes de los procesos de conversión del carbón, hornos de coque y refinerías de petróleo entre otros (Saritha et al., 2007). Debido a esto, en las últimas décadas el uso industrial de fenol y sus derivados ha provocado una grave contaminación ambiental. Solo en Andhra Pradesh (sur de la India), se generan 6884 toneladas de residuos por mes, de las cuales, 190,3 toneladas constituyen desechos fenólicos que provienen de la industria petroquímica, farmacéutica, y polimerica (Saritha et al., 2007).

Las concentraciones de cresoles que puedan derivar de estas actividades industriales, pueden representar una gran amenaza para el medio ambiente, ya que estos

compuestos son tóxicos y refractarios en la naturaleza, por lo tanto, la eliminación de ellos es una necesidad para preservar el medio ambiente (Callahan et al., 1979).

6.1.5.- Antecedentes de estudios realizados

Abdollahi et al., (2012); usaron como sustrato de prueba el *p-cresol* para investigar la fotoactividad del ZnO mediante el uso de luz UV. Estos investigadores encontraron que la máxima fotodegradación del *p-cresol* ocurría a una relación de 2,5 g/L de ZnO y 100 ppm de *p-cresol*, y que el pH más favorable se encontraba en el rango de 6-9. Además, determinaron que los intermedios producidos eran el 4-hidroxi-benzaldehido y el 4-metil-1,2-benzodiol, y que el 93% de TOC era eliminado de la disolución durante el tiempo de irradiación. Por otro lado, comprobaron que la reutilización del ZnO no mostraba una reducción significativa de la fotodegradación del *p-cresol*, lo que demuestra que este fotocatalizador representa un gran potencial para la remoción de este contaminante mediante el uso de luz UV.

Gomez et al., (2012); realizaron estudios de degradación con el sustrato *p-cresol* para determinar la fotoactividad de fotocatalizadores de $Pt/\gamma Al_2O_3$-TiO_2 preparados por impregnación húmeda. Estos investigadores observaron que en los fotocatalizadores de $Pt/\gamma Al_2O_3$-TiO_2 la fase anatasa era estabilizada y que la banda E_g fue desplazada hacia la región azul. Además, determinaron que en la fotoreducción del *p-cresol* el fotocatalizador reducido-$Pt/\gamma Al_2O_3$-TiO_2 era más activo que el calcinado-$Pt/\gamma Al_2O_3$-TiO_2, y que la formación de platino reducido (Pt^0) conducía a una mayor fotoactividad para la fotodegradación del *p-cresol*, debido a la disminución de la recombinación electrón-hueco.

Karunakaran y Dhanalakshmi, (2008); realizaron pruebas cinéticas de degradación con luz solar, utilizando catalizadores de TiO_2 (anatasa), Fe_2O_3, CuO, ZnO, ZnS, ZrO_2, CdO, HgO, PbO, PbO_2 y $AlCl_3$. Estos investigadores encontraron que los sustratos o-, m- y *p-cresol*, se degradaban mucho más lentos que el fenol. Por otro lado, determinaron que la facilidad de degradación no se correlacionaba ni con la liberación de electrones, ni con la capacidad de eliminación de un sustituyente o su posición en el anillo aromático. Además, encontraron que la eficiencia fotocatalítica no estaba en concordancia con la energía band-gap del semiconductor.

Araña et al., (2007); usaron el fotocatalizador comercial TiO_2 Degusa P25 para realizar estudios sobre la adsorción, tipos de interacción, y el comportamiento fotocatalítico del o- y *m-cresol*, entre otros compuestos estudiados. Además, determinaron la interacción de los sustratos con la superficie del catalizador mediante la técnica de FTIR. Los resultados mostraron que la interacción del o-, y *m-cresol* con la superficie del catalizador, se realiza por medio de la formación de puentes de hidrógeno a través de los grupos hidroxilos. Por otro lado, reportaron que los resultados de las isotermas de Langmuir y Freundlich demostraron que el o- y *m-cresol* presentan menor capacidad de adsorción que el resto de los sustratos estudiados. También observaron, que la probabilidad de ataque de los radicales $^{\bullet}OH$ al anillo aromático es más alta para *m-cresol* que para el *o-cresol*. Además, encontraron que la adsorción y la capacidad de generar posiciones activantes en el anillo aromático, producen secuencias completamente diferentes, por lo que se deben tomar en cuenta estos resultados para futuros estudios sobre la actividad fotocatalítica.

Kuo et al., (2007); realizaron estudios de degradación del *o-cresol* utilizando una superficie de cuarzo recubierta con un catalizador de TiO_2-Ag. Para las comparaciones utilizaron superficies de cuarzo recubiertas con TiO_2 sin Ag (blanco). Estos estudios, determinaron que la cantidad óptima de recubrimiento era de 0,5 % en peso de Ag-TiO_2 para la fotodescomposición del *o-cresol*, que corresponde a un valor máximo de constante de velocidad de fotodescomposición (valor k) de 0,01 min^{-1}, en comparación con la del blanco (k = 0,0062 min^{-1}).

Pulido et al., (2007); investigaron los aspectos cinéticos y de adsorción de la degradación fotocatalítica del o-, m- y *p-cresol* en suspensión acuosa, utilizando el catalizador comercial Degusa P25. Los resultados obtenidos, mostraron que la cinética de degradación de los tres isómeros estudiados eran similares (0,0188, 0,0166 y 0,0182 ppm/s, para o-, m- y *p-cresol* respectivamente). Por otro lado, observaron en los estudios de FTIR que la adsorción del *p-cresol* era diferente a la de los otros dos isómeros, y que posiblemente se debiera a una fuerte interacción entre un cresolato, y los grupos CH_3 y OH con la superficie del catalizador. Sin embargo, observaron que en el caso de los otros cresoles, la interacción era por medio de la formación de un puente de hidrógeno entre el H del OH y la superficie del catalizador. Además, demostraron con la aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich, el comportamiento diferente del *p-cresol*.

Sivalingam et al., (2004); estudiaron la velocidad de degradación fotocatalítica de los sustratos de prueba o-, *m-cresol* y otros compuestos fenólicos. Para esto, sintetizaron un fotocatalizador de TiO_2 (anatasa) utilizando un método de combustión, y realizaron comparaciones con un fotocatalizador comercial (Degusa P25). Estos investigadores determinaron que la actividad fotocatalítica del catalizador sintetizado fue significativamente mayor que la del fotocatalizador comercial. Por otro lado, no observaron intermedios en la degradación fotocatalítica de los fenoles al utilizar el catalizador sintetizado, sin embargo, si se observaron varios intermedios al utilizar el catalizador comercial Degusa P25 en las mismas condiciones de reacción. Dado que algunos de los intermedios son tóxicos, el fotocatalizador sintetizado puede ser más beneficioso para la catálisis ambiental.

Pal et al., (2001); realizaron estudios de degradación con el sustrato *o-cresol*, y utilizaron un fotocatalizador de Fe/TiO_2 en una suspensión acuosa oxigenada. El catalizador lo prepararon por el método de sol-gel con una relación Fe-Ti 1-10. Los resultados mostraron que la velocidad de degradación del *o-cresol* disminuía con el aumento de la temperatura de sinterización, y el contenido de hierro de los catalizadores. Además, observaron que el pH inicial de la disolución acuosa de *o-cresol* cambiaba con el tiempo de irradiación debido a la formación de intermedios ácidos.

Wang et al., (1998); realizaron estudios fotocatalíticos heterogéneos con los contaminantes o-, m- y *p-cresol* utilizando luz UV y TiO_2 Degusa P25. Los resultados obtenidos mostraron que el pH óptimo era de 7, y que a concentraciones de 0,1 mM el porcentaje de degradación de estos cresoles estaba sobre el 90%. Sin embargo, determinaron que la eliminación completa de estos isómeros podía demorar entre 4-5 h de reacción. Por otro lado, encontraron que el orden en la cinética de degradación a pH < 9 era o- > p- > *m-cresol*, sin embargo, a pH cercanos a 9 el orden entre el o- y el p-cresol se invertían (p- > o- > *m-cresol*). Además, encontraron que a diferentes valores de pH la reacción fotocatalítica de los cresoles correspondía a una cinética de pseudo primer orden conforme al modelo langmuir-Hinshelwood. También determinaron, que los intermedios producidos en la degradación corresponden a derivados hidroxi de los compuestos parentales, lo que demuestra que la hidroxilación está presente en el proceso de descomposición fotocatalítica.

Terzian et al., (1991); realizaron estudios de degradación con los contaminantes o-, m- y *p-cresol* utilizando un catalizador de TiO_2 irradiado con luz UV/vis. Los resultados determinaron, que la mineralización total a CO_2 y H_2O ocurre en el equilibrio aire-medio acuoso. Por otro lado, los principales intermedios identificados fueron la metilhidroquinona y el 4-metilcatecol. Además, determinaron que la eficiencia fotoquímica de desaparición de los compuestos (límite inferior de rendimiento cuántico, 365 nm) era de 0,0096; 0,0076 y 0,010 para el o-, m- y *p-cresol* respectivamente. Estos investigadores observaron, que aunque los procesos cinéticos de la fotodegradación mostraron similitudes a un comportamiento tipo Langmuir-Hinshelwood, la expresión cinética resultante para la velocidad de degradación es una función complicada que involucra varios parámetros, y no muestra los detalles de las etapas iniciales del proceso foto-oxidativo. No obstante, está explícitamente argumentado que la reacción tiene lugar en la superficie de la partícula del semiconductor.

Son pocos los trabajos de investigación relacionados con la fotodegradación de cresoles, sin embargo, podemos decir que la investigación se encuentra orientada a mejorar la eficiencia de la fotodegradación, mediante la síntesis de fotocatalizadores de TiO_2 u otros óxidos. En algunos casos, los catalizadores son dopados con diferentes metales de transición (Anpo y Takeuchi, 2003), nitrógeno (Irie et al., 2003; Miyauchi et al., 2004; Liu et al., 2006), carbón (Irie et al., 2003; Lee et al., 2013) y azufre (Lee et al., 2013; Niu et al., 2012) entre otros elementos, para tratar de modificar el band-gap y, de esa forma, ampliar la banda de adsorción para aprovechar la radiación visible del espectro electromagnético (Zhang et al., 2011).

A pesar de la existencia de información, relacionada con la degradación fotocatalítica de cresoles, siempre estará presente la búsqueda de un nuevo fotocatalizador para degradar de una forma cada vez más eficiente este tipo de compuestos fenólicos. Debido al creciente uso de los cresoles a nivel industrial, y al crecimiento cada vez mayor de efluentes residuales industriales que contienen este tipo de contaminantes, hemos seleccionado al o-, m- y *p-cresol* para realizar estudios comparativos de cinética y adsorción, utilizando un catalizador de TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel y el catalizador comercial Degusa P25.

Por otra parte, hay que destacar que entre los estudios descritos en la bibliografía no se han realizado ninguna evaluación de la evolución de la toxicidad de las muestras antes y después de los tratamientos fotocatalíticos.

6.2.- Resultados y Discusión

6.2.1.- Pruebas de fotólisis

En la Figura 6.2, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de fotólisis realizadas al o-, m- y *p-cresol*. En dicha figura, se observa que a 120 min de irradiación existe una reducción en la concentración de 5, 3 y 8% para el caso del o-, m- y *p-cresol* respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de mineralización no fue mayor al 3%. Por otro lado, los cromatogramas obtenidos por HPLC no mostraron intermedios que confirmarán fotodegradación directa en alguno de los tres isómeros estudiados. Estos resultados confirman que tanto la degradación como la mineralización, observada en las pruebas de reactividad, son provocadas en casi su totalidad por el fotocatalizador en presencia de luz UV. Resultados similares ya han sido obtenidos por otros investigadores (Hatipoglu et al., 2004; Minamidate et al., 2006; Gómez et al., 2012).

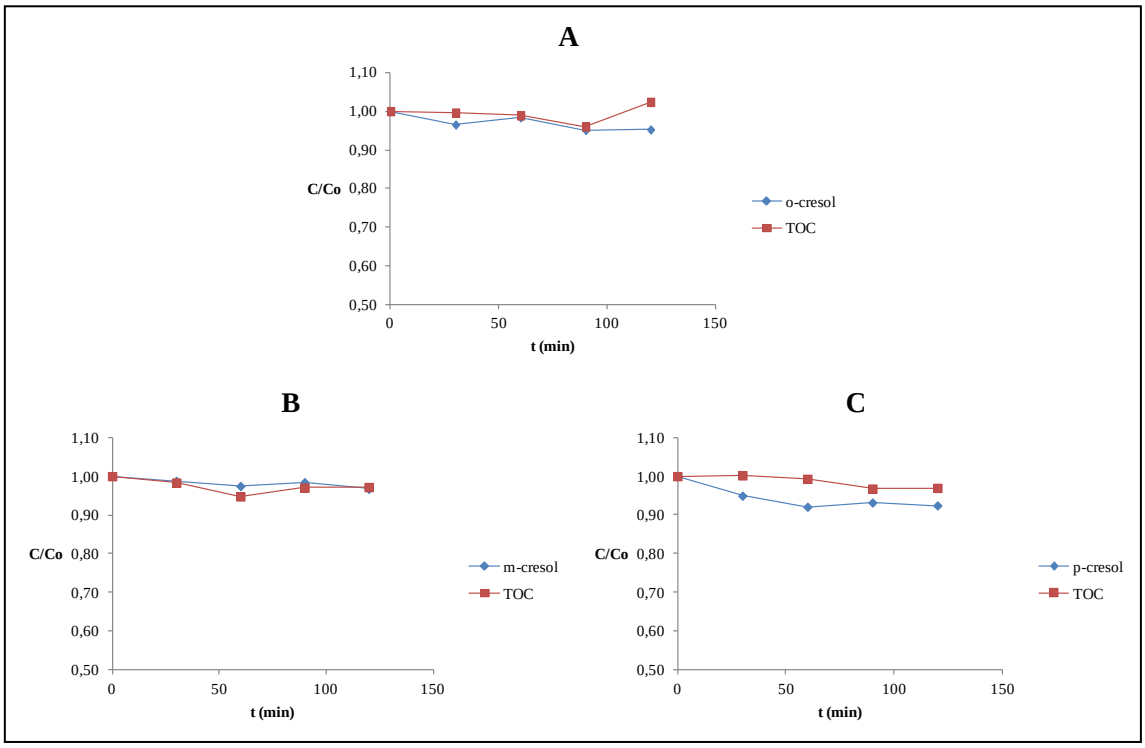


***Figura 6.2**: Fotólisis de 0,53 mM de (A) o-cresol, (B) m-cresol y (C) p-cresol a pH = 5.*

6.2.2- Estudios de degradación del *o-cresol*

6.2.2.1.- Efecto de la concentración inicial del *o-cresol*

El efecto de la concentración del *o-cresol* en la velocidad inicial de degradación, fue estudiado utilizando los catalizadores TiO_2-750 y P25, manteniendo constante la relación catalizador/disolución (1 $g.L^{-1}$) y el pH en un valor 5. En la Figura 6.3, se representan las velocidades iniciales de reacción frente a las diversas concentraciones ensayadas.

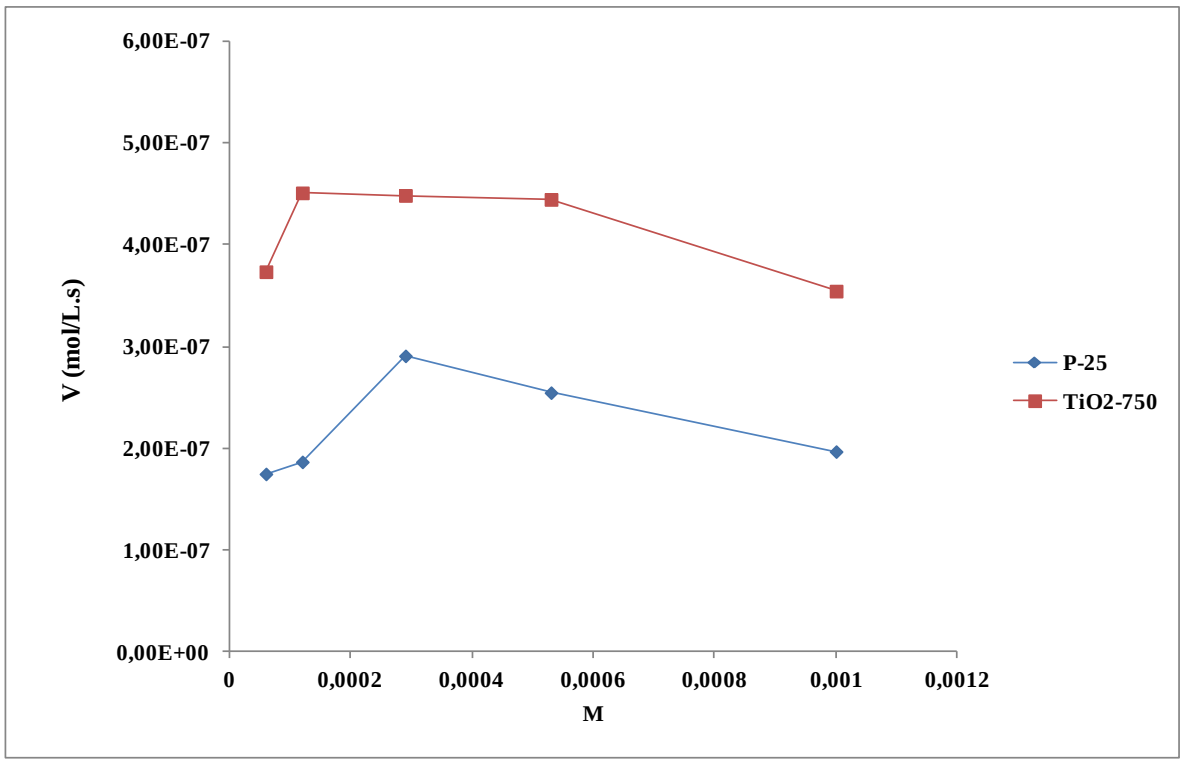


***Figura 6.3**: Velocidad inicial de reacción vs. Concentración molar del o-cresol.*

Se puede observar, tanto para el P25 como para el TiO_2-750, un incremento en la velocidad inicial de reacción a medida que aumenta la concentración inicial de *o-cresol*, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00012 M en el TiO_2-750 y 0,00029 M el P25 la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir ligeramente.

En la Figura 6.3, también se observa que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,54 veces mayor que cuando se usa el fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 6.4, se representa la cinética de degradación de *o-cresol* a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración del sustrato se ralentiza la cinética de fotodegradación. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de *o-cresol* fue ≤ 42,99% cuando se utilizo el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ 10,49%. A 900 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 47,60 y 19,39% para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, tomando como referencia el tiempo de reacción de 3600 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de *o-cresol* a 0,53 y 1 mM, fue de 17,68 y 50,64% respectivamente, mientras que para el catalizador TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 5,30 y 31,32%. Estos resultados, nuevamente muestran relaciones similares a las observadas y discutidas en los sustratos anteriores (apartado 5.2.2.1).

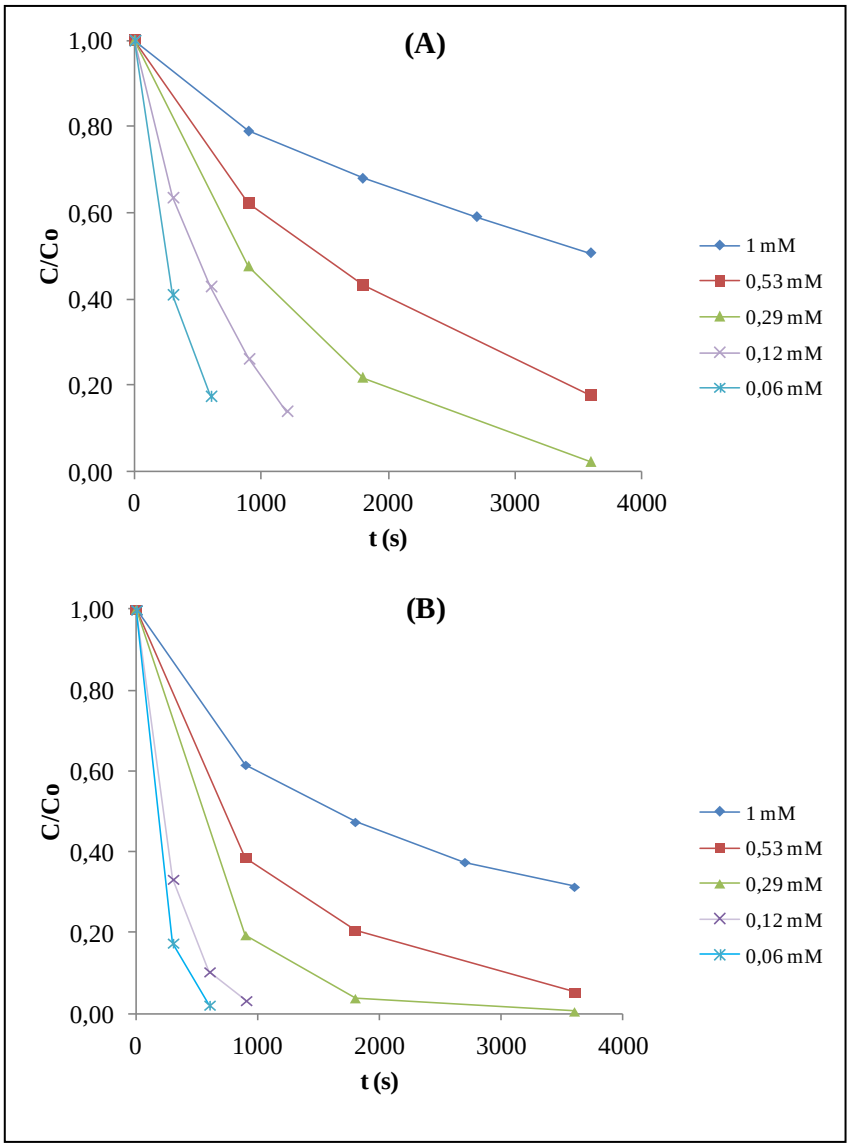


***Figura 6.4**: Evolución de la concentración del o-cresol durante su degradación fotocatalítica, a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 6.5, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 6.4 se presentan las constantes cinética aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores a 0,967. Las velocidades de degradación del TiO_2-750 son 2.1 y 2.4 veces más rápidas que las del P25 a concentraciones bajas y entre 1.5 y 1.8 veces más rápidas las concentraciones más altas.

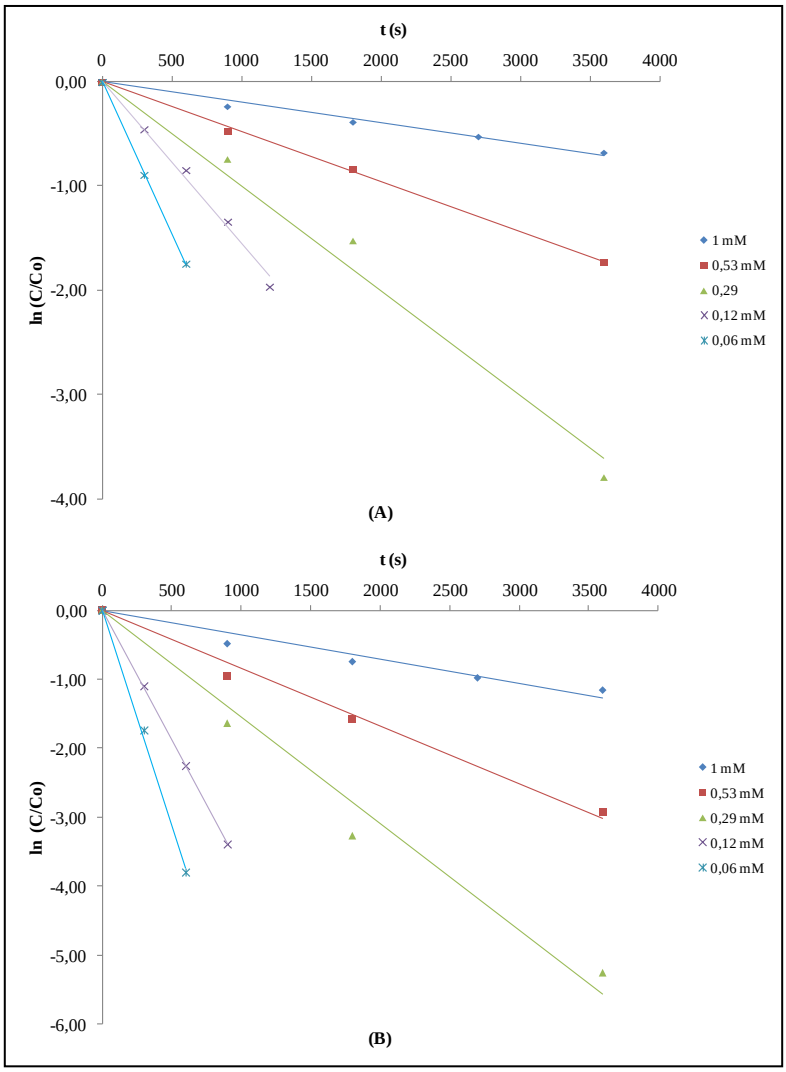


***Figura 6.5**: Ajuste a una cinética de orden 1 para la degradación de o-cresol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
P25	0,06	0,00006	29,2	0,999	0,999	1,75
	0,12	0,00012	15,6	0,995	0,991	1,87
	0,29	0,00029	10,0	0,991	0,983	2,91
	0,53	0,00053	4,81	0,999	0,998	2,55
	1	0,00100	1,97	0,989	0,979	1,97
TiO_2-750	0,06	0,00006	62,3	0,998	0,997	3,74
	0,12	0,00012	37,6	0,999	0,999	4,51
	0,29	0,00029	15,5	0,987	0,974	4,49
	0,53	0,00053	8,39	0,994	0,989	4,45
	1	0,00100	3,55	0,967	0,935	3,55

***Tabla 6.4**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de o-cresol.*

6.2.2.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del *o-cresol*

En la Figura 6.6, se compara la degradación (A) y mineralización (B) del *o-cresol* en diferentes condiciones: catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2. La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

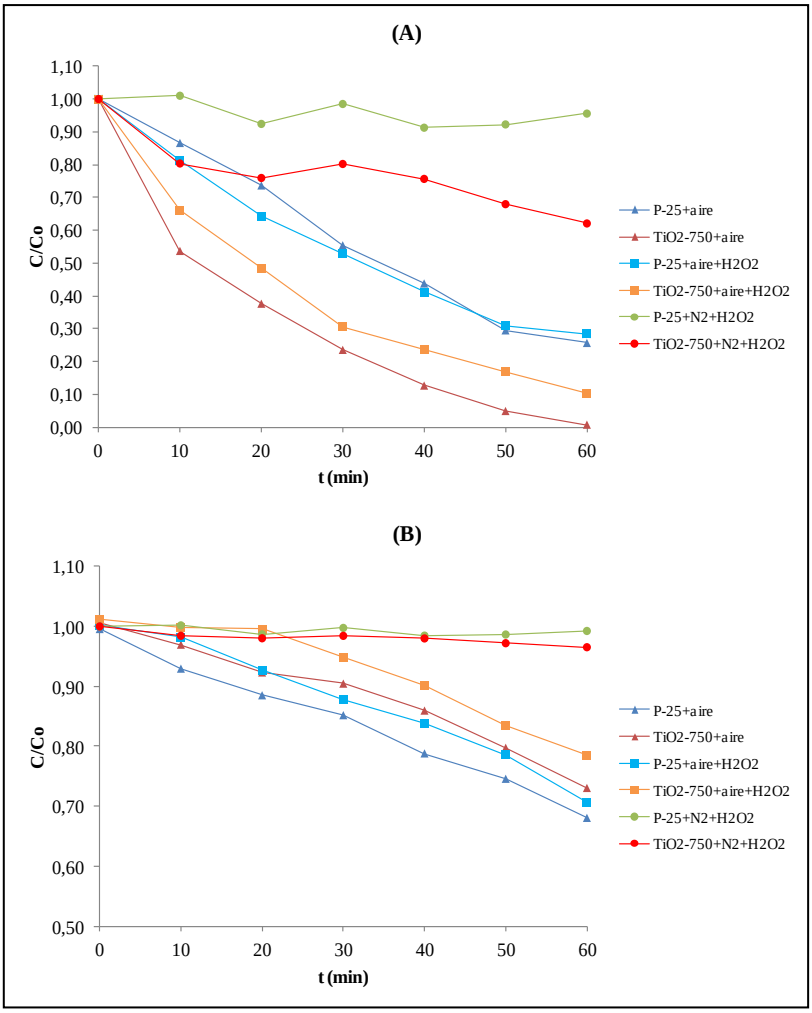


***Figura 6.6**: Degradación de o-cresol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 y TiO_2-750 (A) Cinética y (B) TOC.*

Se puede observar, que al utilizar P25+aire+H_2O_2 la cinética de degradación mejora ligeramente hasta 40 min de reacción, sin embargo, luego de este tiempo la cinética empeora en comparación a P25+aire. Para el sistema TiO_2-750+aire+H_2**O**$_2$ la cinética de degradación del sustrato no mejora en relación a TiO_2-750+aire, y los porcentajes remanentes de *o-cresol* son 10 y 1 % respectivamente, lo que significa que la presencia de H_2O_2 ralentiza ligeramente la cinética de degradación del sustrato. Al observar la evolución de la mineralización, vemos que en los casos de P25+aire y TiO_2-

750+aire la mineralización fue mejor que cuando se usó H_2O_2 como agente aceptor de electrones, y cuando se sustituyó el aire por N_2. Además, se observó un ligero incremento de la mineralización al utilizar P25.

Normalmente en fotocatálisis heterogénea la adición de un aceptor de electrones como O_2 y el H_2O_2, se realiza con la intención de disminuir la recombinación del par electrón/hueco (e^-/h^+), de tal forma que los electrones que se encuentran en la banda conducción reaccionen con estos agentes oxidantes mejorando la eficiencia de la fotodegradación del sustrato, aumentando la concentración de radicales hidroxilos e incrementando la velocidad de oxidación de los compuestos intermedios (Muruganandhamm y Swaminathan, 2006). Sin embargo, contrariamente a lo esperado, estos resultados muestran un efecto inhibidor por parte del H_2O_2 en la cinética de degradación de *o-cresol*, siendo más pronunciado en el TiO_2-750 que en el P25.

Un efecto similar fue encontrado por otros investigadores, que observaron una inhibición en la fotocatálisis a bajas y altas concentraciones de H_2O_2 (Tanaka et al., 1990; Maillard et al., 1992). Un caso concreto es el de McGeever, (1983); que encontró que ha concentraciones de H_2O_2 de hasta $3x10^{-3}$ disminuía la velocidad de degradación de Percloroetileno en presencia de UV/TiO_2. Por su parte, Wang y Hong, (1999); determinaron que la eficiencia en la cinética para la fotodegradación de 2-clorobifenil, se incrementaba linealmente al agregar H_2O_2 hasta concentraciones de 10^{-2} M, sin embargo, incrementos adicionales hasta 10^{-1} M producían una inhibición en la cinética.

Este efecto inhibidor por parte del H_2O_2, puede deberse a diversas razones: primeramente el *o-cresol* posee cuatro estructuras resonantes, una de las cuales presenta una carga negativa localizada en el carbono que posee un grupo metilo (dador de electrones), lo que la hace inestable por no contribuir con la deslocalización de los electrones en el anillo aromático. Este efecto provoca que el *o-cresol* sea el menos ácido entre los isómeros cresólicos (Solomons, 1985). En este caso, el H_2O_2 pudiera competir favorablemente con el ion *o-cresol*ato por los sitios de adsorción y, de esta manera, adsorberse en la superficie del fotocatalizador y ralentizar la cinética de fotodegradación del *o-cresol*. Por otro lado, el H_2O_2 también pudiera competir con el O_2 por los centros de adsorción. Una vez adsorbido el H_2O_2 en la superficie, no solo pudiera consumir los radicales $^{\bullet}OH$ formados (ecuación (4.3) y (6.1)), sino que también pudiera reaccionar con los huecos fotogenerados (ecuación (5.9)), inhibiendo de esta forma la principal fuente de radicales libres $^{\bullet}OH$.

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (6.1)$$

De esta forma, los radicales hidroperoxil formados son menos reactivos que los radicales hidroxilos en la oxidación de *o-cresol*. Este mecanismo de inhibición puede representar el mayor efecto negativo de los peróxidos inorgánicos en la fotoactividad de los catalizadores. Además, los oxidantes peróxidos pueden reaccionar con el catalizador y formar en la superficie complejos peroxi-titanio que bloquean irreversiblemente los centros activos del fotocatalizador (McGeever, 1983).

En la Figura 6.6, también se observa que al sustituir el aire por N_2 el porcentaje remanente para P25+H_2O_2 y TiO_2-750+H_2O_2 es de 96 y 62% respectivamente. Estos resultados pudieran estar confirmando la importancia de la reacción entre los radicales $O_2^{\bullet -}$ (ecuación (5.7)) con *o-cresol* o sus intermedios en presencia de aire, ya que es posible observar una reducción significativa de la fotoactivad en los experimentos realizados con N_2 y H_2O_2.

En los casos de TiO_2-750+N_2+H_2O_2 y P25+N_2+H_2O_2, el H_2O_2 desempeñaría el papel del O_2 reaccionando con los electrones fotogenerados, de esta forma, la poca degradación observada en los experimentos pareciera considerar únicamente las reacciones (5.1), (5.2) y (5.4).

También puede ser, que la competencia por los centros de adsorción entre el *o-cresol* y H_2O_2 inhiba el acceso a la superficie del oxidante y, por lo tanto, que se facilite la reacción 5.4. Esto podría ocurrir en el P25, pero no en el TiO_2-750 dado que en los estudios con H_2O_2 + N_2 en este último se observó degradación.

6.2.2.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales.

En la Figura 6.7, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales de adsorción de *o-cresol* obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 6.5, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

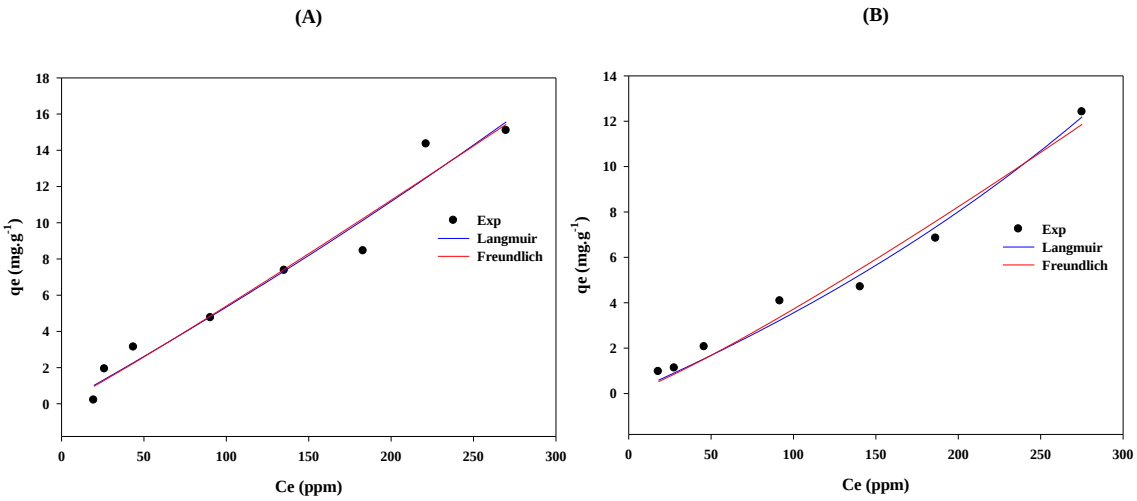


***Figura 6.7**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de o-cresol a pH =5 y en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
o-cresol	P25	-128	-0,0004	0,9611	0,0412	0,9444	0,9605
	TiO_2-750	-31,9	-0,0010	0,9823	0,0190	0,8729	0,9742

***Tabla 6.5**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de o- cresol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 6.7, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución tiende a ser lineal hasta la máxima concentración ensayada sin lograr alcanzar la *meseta*. Por otro lado, a pesar de haberse obtenido valores de R^2 relativamente buenos, en la tabla 6.5 se observan valores negativos para la constante de Langmuir, lo que significa que este modelo es insuficiente para explicar los procesos de adsorción, ya que esta constante es un indicativo tanto de la energía superficial de enlace, como de la difusión de la monocapa (Maarof et al., 2003; Maarof et al., 2004). Resultados similares a estos han sido reportados por otros investigadores (Maarof et al., 2003). Por otro lado, los valores de R_L para P25 y TiO_2-750 fueron 1,1364 y 1,4286 respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción no es favorable. Además, al aplicar el modelo de Freundlich se observó que la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es dos veces mayor que la del TiO_2-750. Sin embargo, de acuerdo a Hameed et al., 2009; valores de n mayores a uno representarían una condición de adsorción favorable. En los resultados obtenidos se aprecia claramente que los valores de n son inferiores a uno, lo que representa una mala adsorción tanto para el P25 como para el TiO_2-750. Los resultados

obtenidos para ambos modelos, muestran que el más adecuado para representar la adsorción del *o-cresol* es el de Freundlich.

6.2.2.4.- Interpretación de los espectros FTIR del *o-cresol*

En la Figura 6.8, se muestra el espectro de referencia del *o-cresol* (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y TiO_2-750 (c), y en la Tabla 6.6 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los cresoles.

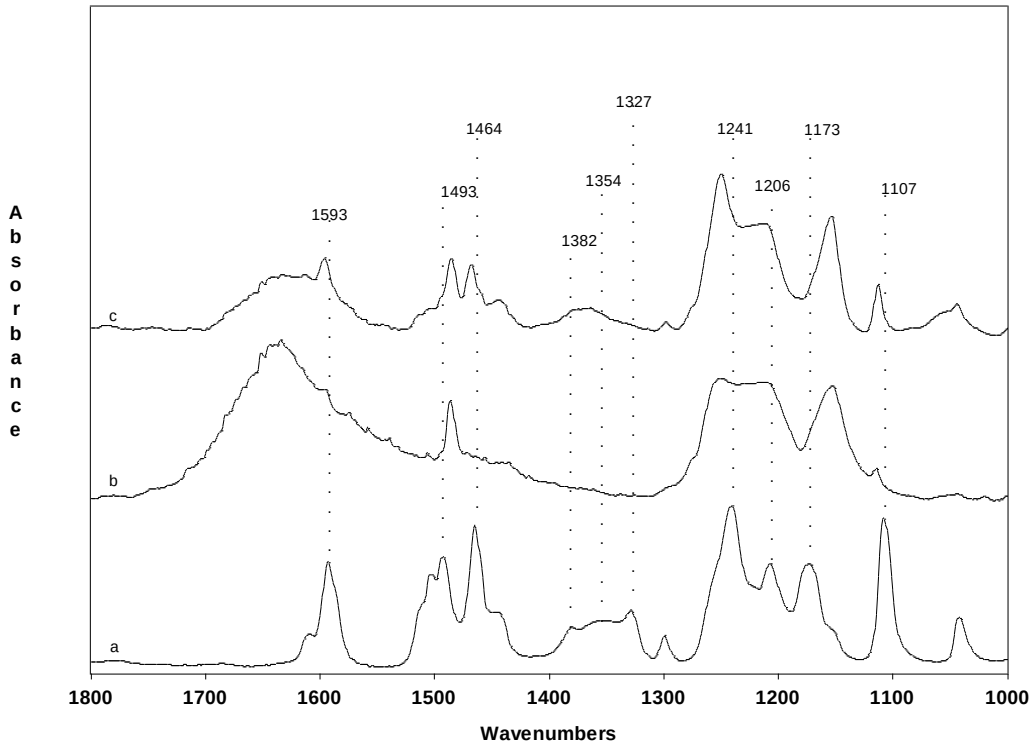
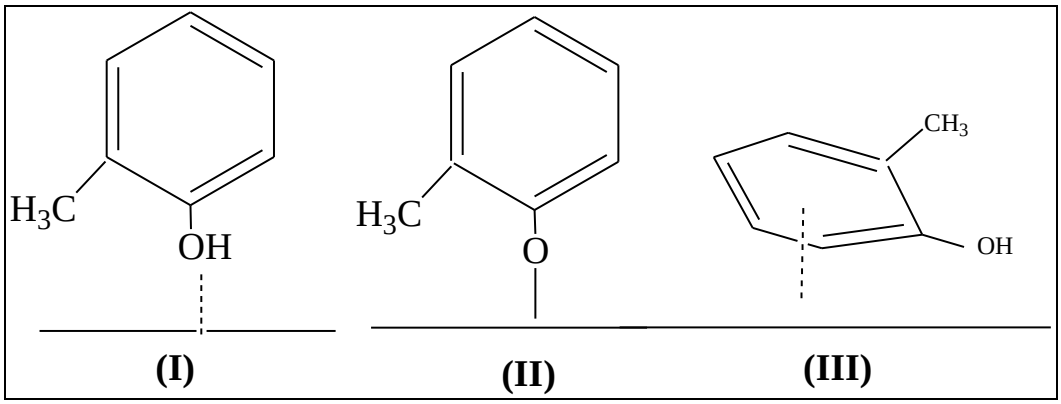


***Figura 6.8**: Espectro de FTIR de referencia de o-cresol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750.* (c).

La interacción del *o-cresol* con la superficie del catalizador puede tener lugar mediante las siguientes formas:



Esquema 6.1*: Posibles interacciones entre el o-cresol y la superficie del fotocatalizador.*

Teniendo en cuenta estas estructuras, en el espectro de la interacción del *o-cresol* con el P25, se observa una reducción significativa de la banda atribuida a la vibración de tensión de νCH_3 y la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1354 cm^{-1}. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión $\nu C\text{-}O$ desde 1241 cm^{-1} en el *o-cresol* de referencia a frecuencias más altas en su interacción con P25. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la banda $\nu C{=}C$ desde 1493 cm^{-1} a frecuencias más bajas, además de observarse la disminución de la intensidad relativa de la banda $\nu C{=}C$, entre 1493 y 1464 cm^{-1}, y la desaparición de una de sus bandas en comparación con la del espectro de referencia, lo cual podría estar indicando un cambio en la distribución de los electrones y simetría del anillo aromático durante el proceso de adsorción, (Lichtenberger et al., 2006). Las observaciones anteriores hacen suponer que las siguientes interacciones tienen lugar principalmente mediante la formación de un cresolato (estructura II):

Asignación	Número de onda
$\nu C{=}C$	1600-1510
νCH_3	1461-1433
δOH	1354
$\nu C\text{-}O$	1265-1230

Tabla 6.6: Asignaciones de los grupos funcionales.

Con respecto a la interacción del *o-cresol* con el TiO_2-750, se observa una reducción significativa de la intensidad de las bandas atribuidas a la vibración de

tensión de νCH_3 y de vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión $\nu C\text{-}O$, desde 1241 cm^{-1} en el *o-cresol* de referencia, a frecuencias más altas en su interacción con TiO_2-750. Por otro lado, se observa una disminución de la intensidad relativa de la banda $\nu C{=}C$ entre 1493 y 1464, sin desaparición de una de sus bandas, en comparación con la del espectro de referencia. Es decir, se puede suponer una interacción similar a la del P25 pero más débil.

Los resultados de FTIR, parecen corroborar los resultados observados al aplicar el modelo de Freundlich, donde la capacidad de adsorción del P25 es dos veces la de TiO_2-750.

6.2.2.5.- Estudios de toxicidad del *o-cresol* con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 6.9, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*) durante los estudios de degradación del *o-cresol*.

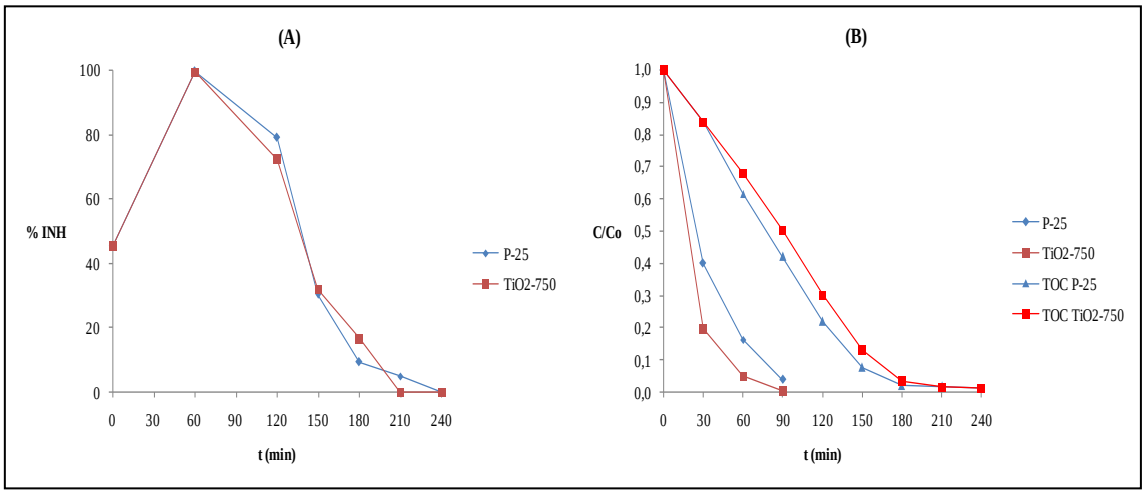


Figura 6.9: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750 (concentración inicial 0.53 mM a pH = 5).

En la Figura 6.9A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 45,54% de INH, lo que significa que 0,53 mM de *o-cresol* son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que a 60 min de reacción la toxicidad aumenta a 100% de INH. Luego de una hora de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir de forma que a los 240 min de reacción la muestra ya no es tóxica. Es de resaltar, que a pesar de la desaparición casi total del *o-cresol* a 90 min, los valores de toxicidad se mantienen altos, lo que significa que los productos intermedios

formados son más tóxicos que el compuesto parental. Sólo cuando la mineralización es mayor del 95 % se alcanzan valores de toxicidad < 10 % Por otro lado, a 180 min de reacción se observa un %INH de 9,42 y 16,77 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra de P25 ha dejado de ser tóxica. Sin embargo, a 210 min de reacción el TiO_2-750 ha logrado la destoxificación total de la muestra, mientras que el P25 mantiene un 5,11% de INH.

Con respecto a la fotodegradación, figura 6.9B, se observa que a 90 min la fracción de *o-cresol* remanente es de 0,04 y 0,01 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Sin embargo, a ese mismo tiempo de reacción, la fracción de TOC fue de 0,42 y 0,50 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Los altos valores de TOC remanente, se deben a la formación de compuestos intermedios, muchos de ellos recalcitrantes, capaces de competir entre sí por los sitios activos del fotocatalizador. Por otro lado, a 210 min, tiempo en que TiO_2-750 detoxifica completamente 0,53 mM de *o-cresol* y se obtiene casi la mineralización total de la disolución, la fracción de TOC es de 0,019 y 0,016 para P25 y TiO_2-750 respectivamente.

6.2.3- Estudios de degradación del *m-cresol*

6.2.3.1.- Efecto de la concentración inicial del *m-cresol*

En la Figura 6.10, se representan las velocidades iniciales de reacción del *m-cresol* versus las diversas concentraciones ensayadas con los catalizadores P25 y TiO_2-750.

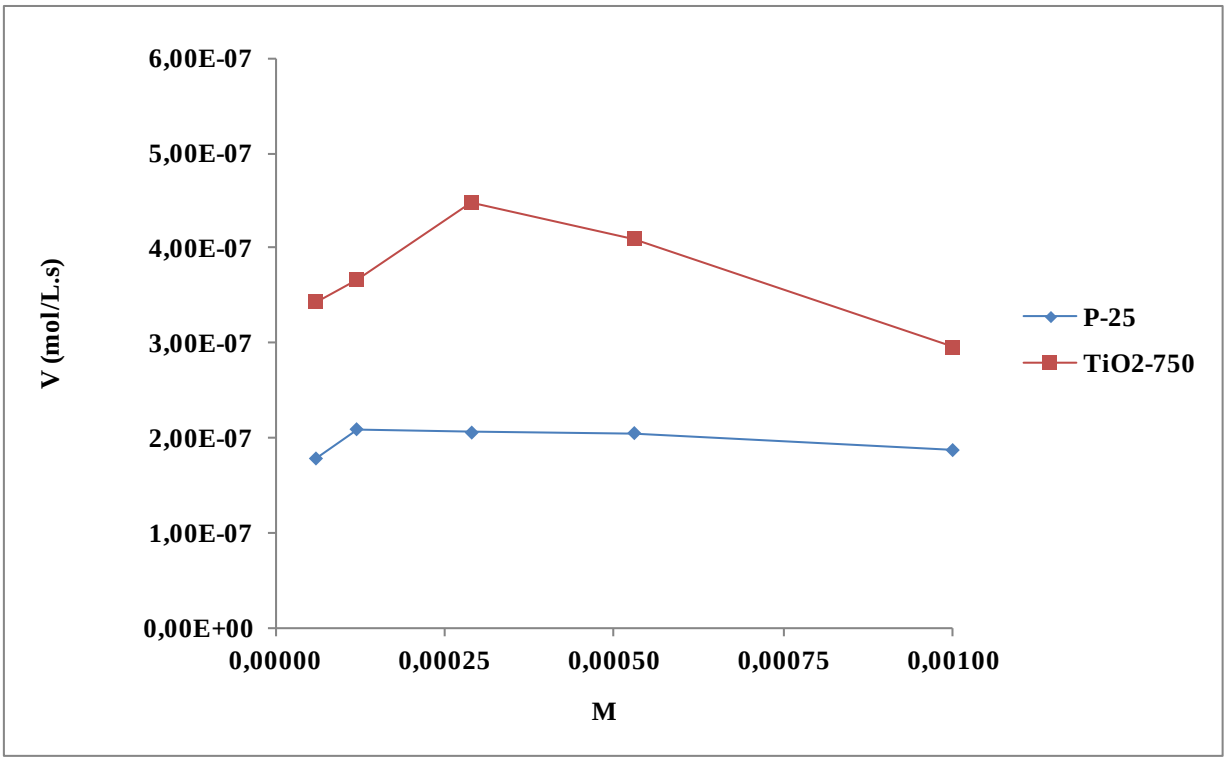


***Figura 6.10**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del m-cresol.*

Al igual que para el caso de *o-cresol*, se puede observar tanto para el P25 como para el TiO_2-750, que la velocidad inicial de reacción se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial de *m-cresol*, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir rápidamente para TiO_2-750, mientras que para P25 la reducción es prácticamente insignificante. Las razones de este comportamiento ya fueron explicadas en el punto 5.2.2.1. Hay que recordar, que en el *o-cresol* con el TiO_2-750 la velocidad de degradación comenzaba a disminuir a concentraciones > 0.00012 M, en cambio con el *m-cresol* comienza a disminuir a concentraciones > 0.00029 M.

En la Figura 6.10, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,58 veces mayor que cuando se usa el fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 6.11, se representa la cinética de degradación de *m-cresol* a diferentes concentraciones iniciales. Al igual que en el caso de *o-cresol*, se observa una ralentización de la cinética de fotodegradación a medida que se incrementa la concentración. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de *m-cresol* fue ≤ 36,96% cuando se utilizó el

fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ a 16,16%. A 900 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 54,85 y 27,11 % para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, a 3600 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de *m-cresol* a 0,53 y 1 mM, fue de 26,92 y 49,38% respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 7,34 y 33,48%. Estas observaciones muestran, al igual que en el caso de *o-cresol*, que al aumentar la concentración de sustrato el porcentaje remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor. Además, el fotocatalizador TiO_2-750 nuevamente es más eficiente que el P25 en la fotodegradación del *m-cresol*.

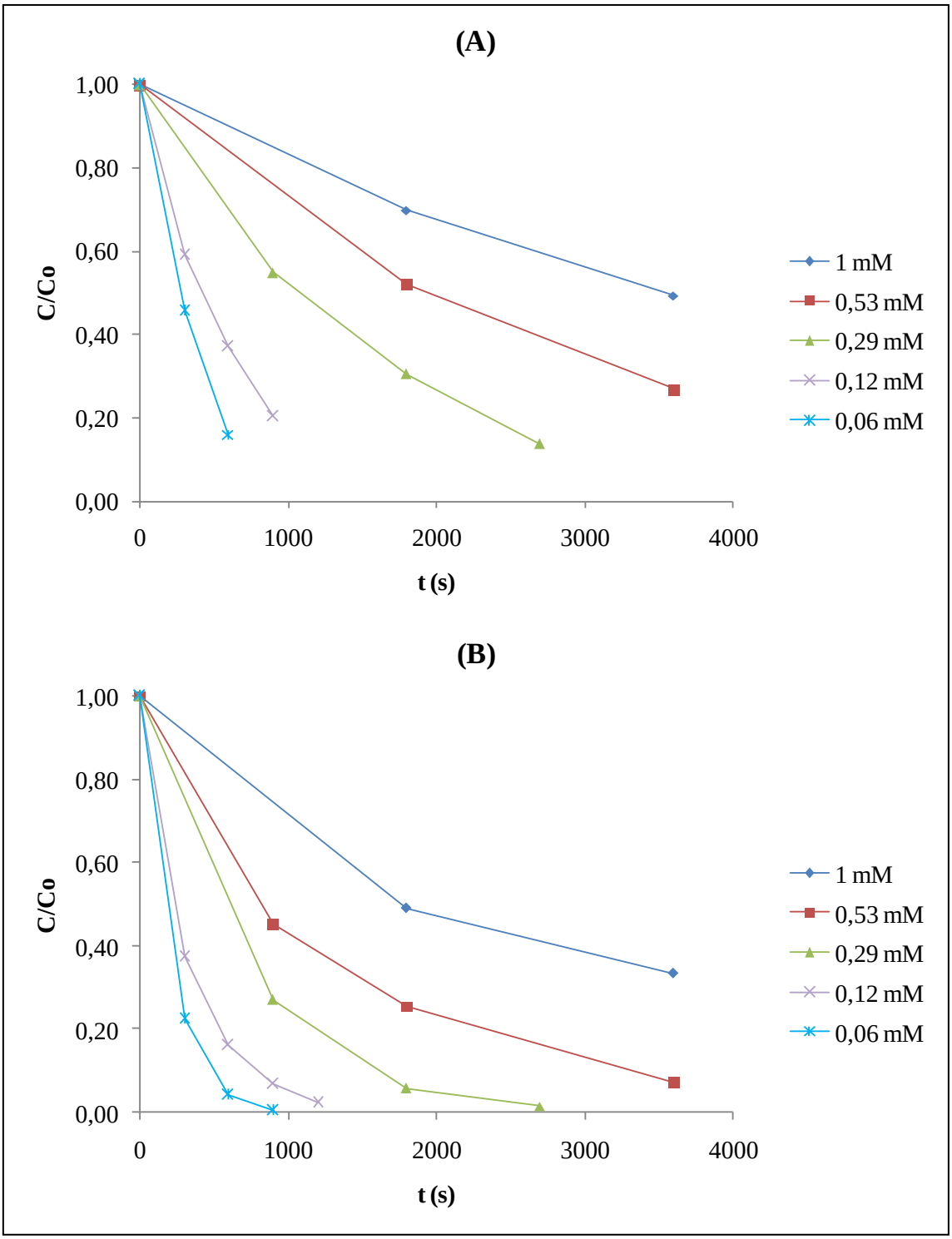


***Figura 6.11**: Evolución de la concentración del m-cresol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 6.12, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 6.7 se presentan las constantes cinética aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las

concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores a 0,994.

Las velocidades de degradación del *m-cresol*, en las 4 concentraciones más bajas estudiadas, son aproximadamente 2 veces más rápidas con el TiO_2-750 que con el P25, en cambio, a la más alta concentración estudiada es 1.5 veces más rápida.

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
P25	0,06	0,00006	29,67	0,996	0,992	1,78
	0,12	0,00012	17,40	0,999	0,998	2,09
	0,29	0,00029	7,08	0,997	0,994	2,05
	0,53	0,00053	3,86	0,998	0,995	2,05
	1	0,00100	1,87	0,998	0,995	1,87
TiO_2-750	0,06	0,00006	57,28	0,994	0,987	3,44
	0,12	0,00012	30,55	0,999	0,998	3,67
	0,29	0,00029	15,45	0,999	0,999	4,48
	0,53	0,00053	7,74	0,998	0,995	4,10
	1	0,00100	2,95	0,984	0,968	2,95

***Tabla 6.7**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de m-cresol.*

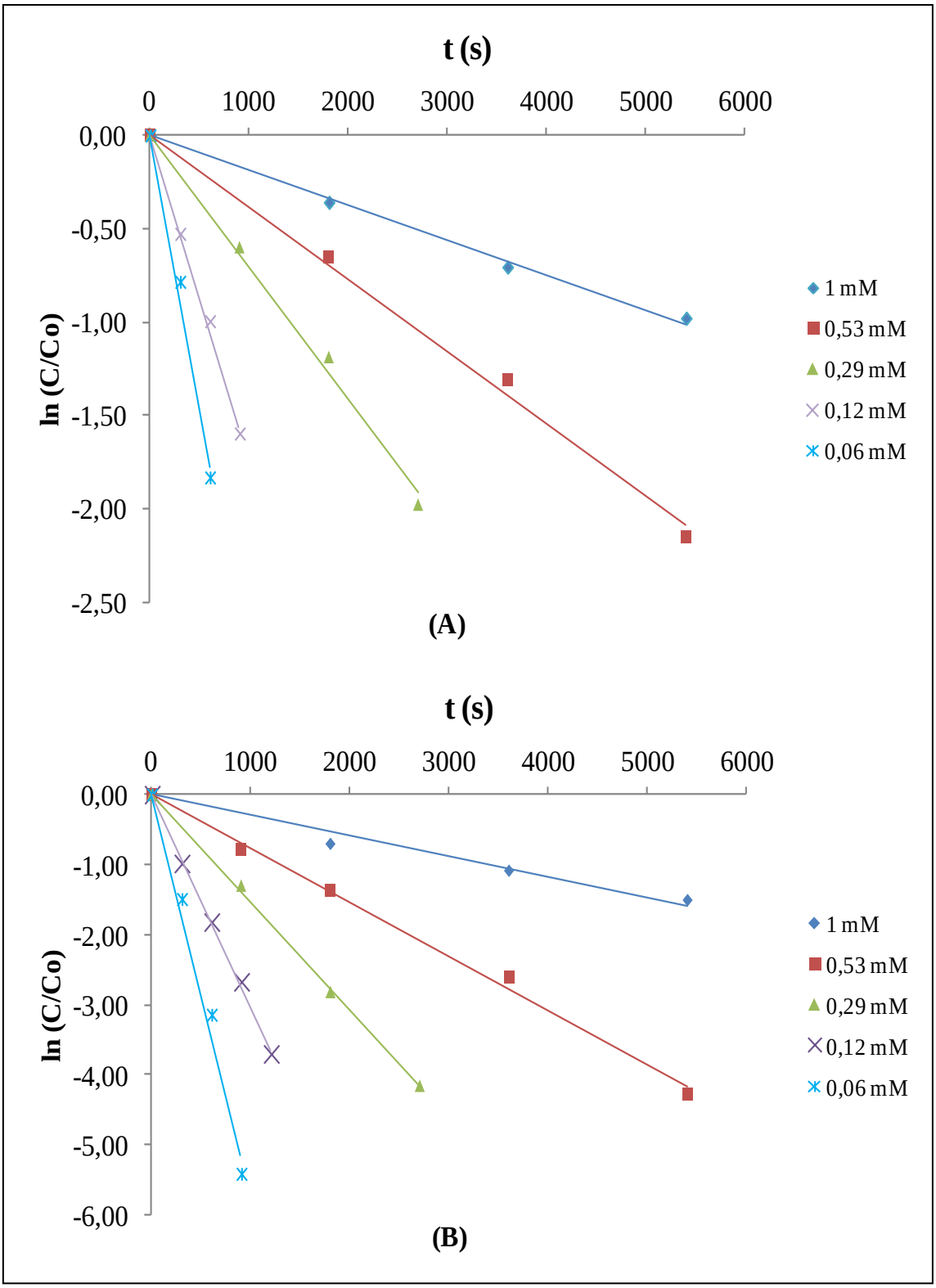


Figura 6.12: *Ajuste a una cinética de orden 1 de la degradación de m-cresol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

6.2.3.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del *m-cresol*

En la Figura 6.13, se muestra el efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación de *m-cresol* para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B). La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

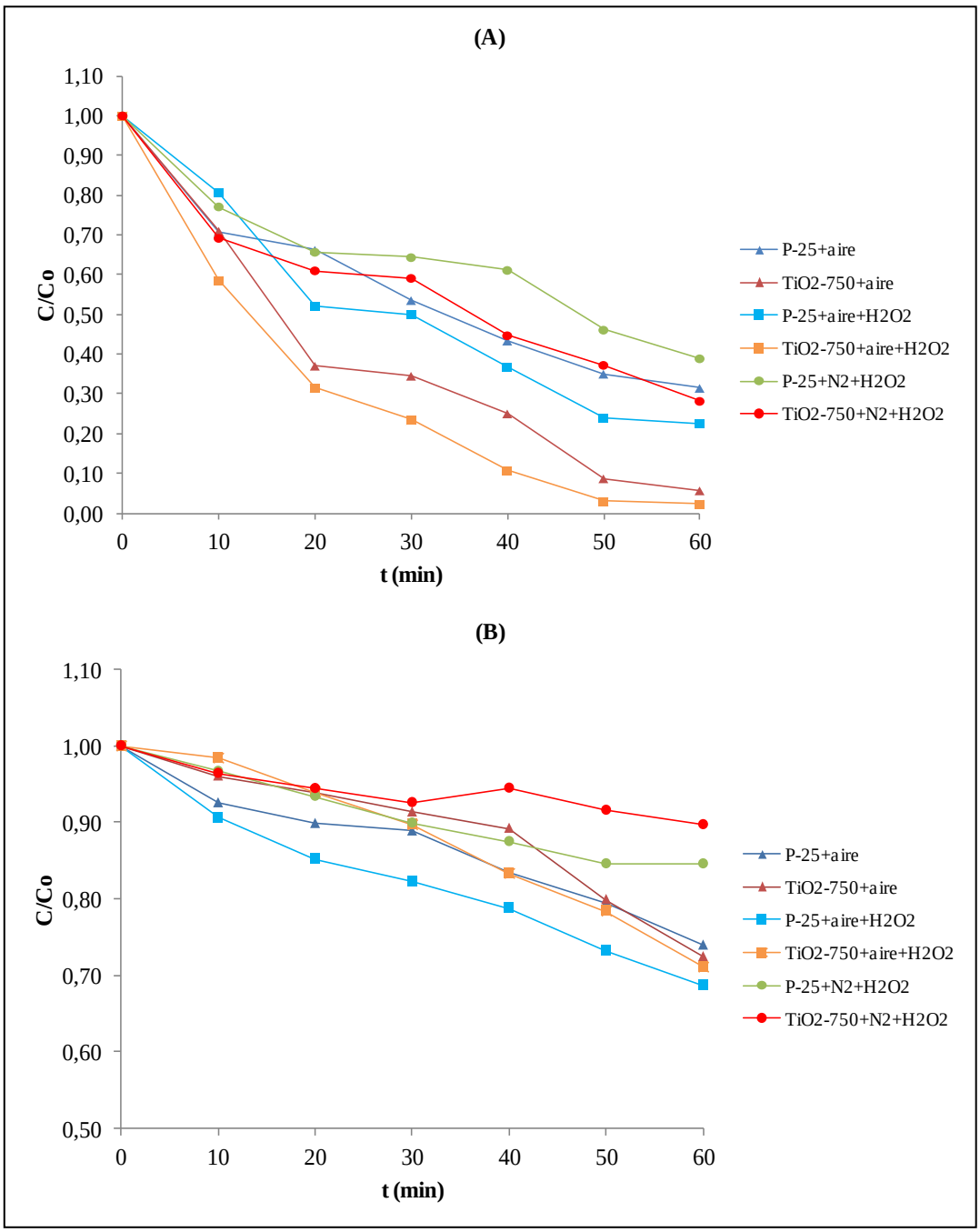


***Figura 6.13**: Degradación de m-cresol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 y TiO_2-750 (A) Cinética y (B) TOC.*

En la Figura 6.13A, se puede observar que al comparar los sistemas aire y aire+H_2O_2 el porcentaje remanente de *m-cresol* disminuyó de 31,46 a 22,50 % para el caso de P25, mientras que para TiO_2-750 la reducción fue de 5,67 a 2,30 %. Estos resultados muestran que el H_2O_2 mejora la cinética de la fotodegradación en ambos catalizadores. Además, se observa claramente que el catalizador de TiO_2-750 es más eficiente en la fotodegradación del *m-cresol*.

En la Figura 6.13B, vemos que en los casos de P25+aire+H_2O_2 y TiO_2-750+aire+H_2O_2 la mineralización fue mejor que sin la presencia de H_2O_2, y cuando se sustituyó el aire por N_2. Por otro lado, se observó un ligero incremento de la mineralización al utilizar P25+aire+H_2O_2.

En este caso las condiciones de reacción son similares a las del *o-cresol*, diferenciándose solamente en la posición del grupo metilo. El *m-cresol* presenta cuatro estructuras resonantes que contribuyen favorablemente a la deslocalización de los electrones en el anillo aromático, lo que lo hace más ácido que el resto de los isómeros cresolicos (Solomons, 1985). Posiblemente, el ion *m-cresol*ato formado pueda competir favorablemente con el H_2O_2 por los sitios de adsorción y, de esta manera, evitar que se adsorba en mayor grado en la superficie del fotocatalizador. En este caso, el aumento de la velocidad en la fotodegradación al adicionar H_2O_2, pudiera deberse a que actúa como aceptor de electrones, reduciendo de esta forma la velocidad de recombinación del par electrón-hueco fotogenerados (Li et al., 2007), contribuyendo junto con el O_2 (Chatterjee y Mahata, 2001), a la formación de más radicales libres $^{\bullet}OH$ de acuerdo a la reacción 5.4.

En la Figura 6.13A y 6.13B, también se observa que al sustituir el aire por N_2 la cinética de la fotodegradación se ralentiza, y el porcentaje remanente de TOC para TiO_2-750+H_2O_2 y P25+H_2O_2 aumenta a 90 y 85% respectivamente.

En los estudios con *o-cresol* + H_2O_2 + N_2 observamos que con el P25 no había apenas degradación. En cambio, con el *m-cresol* la degradación es más cercana a los realizados con aire sólo.

6.2.3.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 6.14, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales de *m-cresol* obtenidos en el equilibrio de

adsorción; y en la Tabla 6.8, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

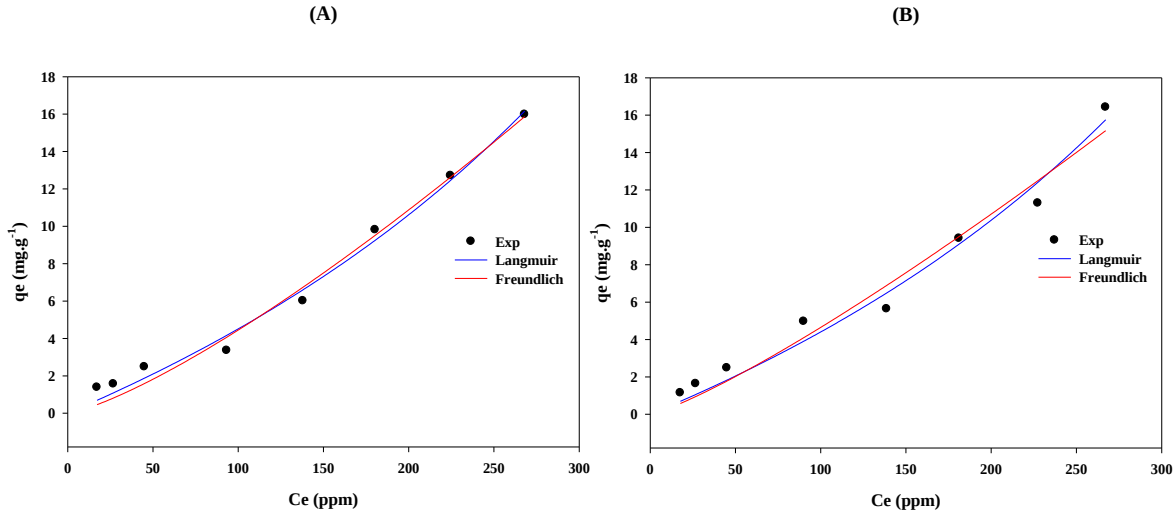


***Figura 6.14**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de m-cresol en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
m-cresol	P25	-30,2	-0,0013	0,9886	0,0117	0,7754	0,9846
	TiO_2-750	-29,4	-0,0013	0,9771	0,0182	0,8308	0,9671

***Tabla 6.8**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de m-cresol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 6.14, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución es similar a la observada en el caso de *o-cresol*. Además, en la tabla 6.8 se observan valores negativos para la constante de Langmuir, indicando que este modelo es insuficiente para explicar los procesos de adsorción en el *m-cresol*. Por otro lado, el valor de R_L fue de 1,6393 para P25 y TiO_2-750, lo cual significa que el proceso de adsorción no es favorable.

En la tabla 6.8, se observa que al aplicar el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es prácticamente la mitad de la del TiO_2-750. Además, los valores de n son inferiores a uno, lo que representa una mala adsorción tanto del P25 como del TiO_2-750 (Hameed et al., 2009). Es decir, aquí observamos otra diferencia respecto al *o-cresol* donde la capacidad de adsorción en el P25 era el doble que la del

TiO_2-750. Los resultados obtenidos en ambos modelos, muestran que el más adecuado para representar la adsorción del *m-cresol* es el de Freundlich.

6.2.3.4.- Interpretación de los espectros FTIR del *m-cresol*

En la Figura 6.15, se muestra el espectro de referencia del *m-cresol* (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y con el TiO_2-750 (c), y en la Tabla 6.6 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los cresoles.

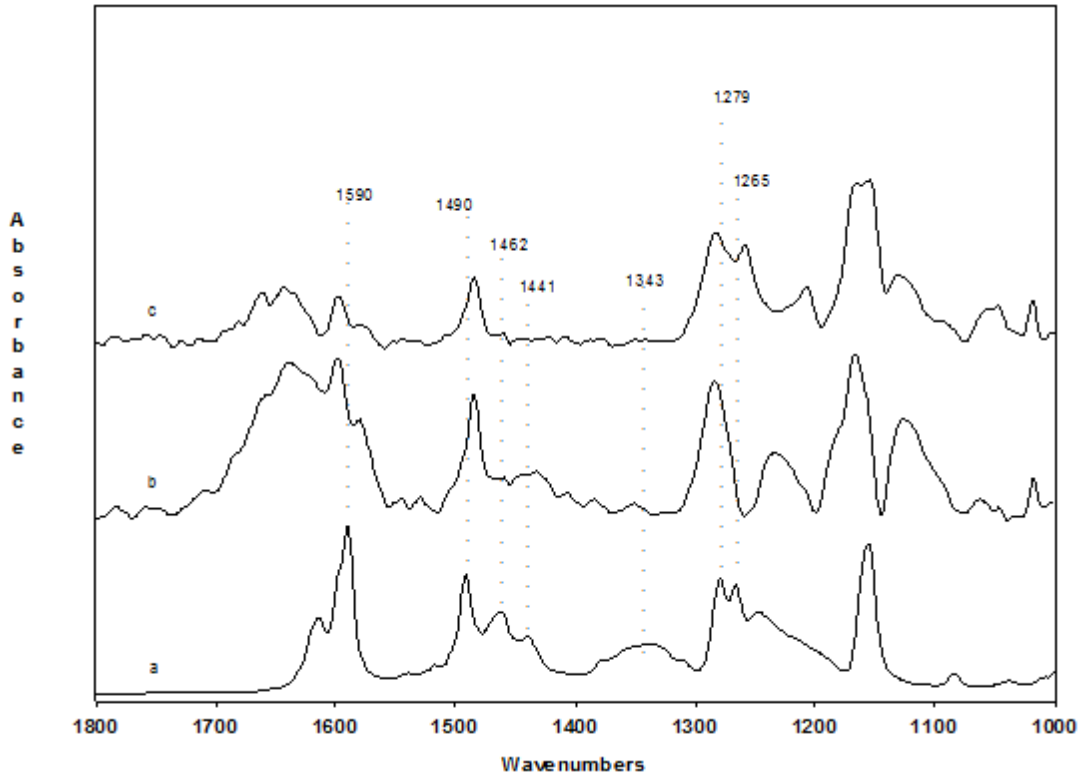
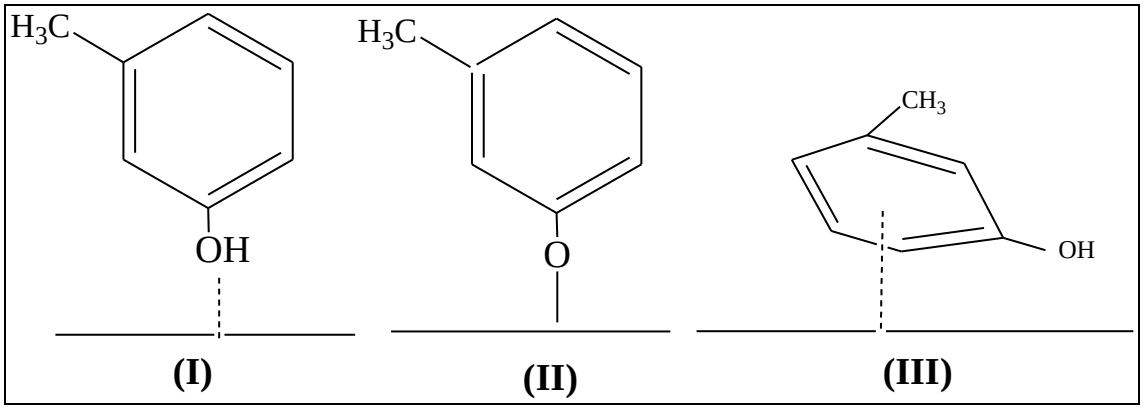


Figura 6.15: Espectro de FTIR de referencia de *m-cresol* (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).

Las posibles formas de interacción del resorcinol con la superficie del catalizador son mostradas en el esquema 6.2:



***Esquema 6.2**: Posibles interacciones entre el m-cresol y la superficie del fotocatalizador.*

En los espectros obtenidos de la interacción del *m-cresol* con el P25, se observa una reducción significativa de la banda atribuida a la vibración de tensión de νCH_3, además, se observa la desaparición de la banda de vibración de deformación del grupo δOH. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión $\nu C\text{-}O$ desde 1279 cm^{-1} en el *m-cresol* de referencia hasta frecuencias más altas en su interacción con P25, y un incremento significativo en su intensidad. Además, se observa un ligero desplazamiento de la banda $\nu C{=}C$, de 1490 cm^{-1} a frecuencias más bajas, en comparación con la del espectro de referencia. Las observaciones anteriores hacen suponer lo siguiente:

- interacción formando un cresolato entre el sustrato y la superficie del catalizador.
- interacción débil entre el grupo $–CH_3$ y la superficie del catalizador.
- interacción débil entre la nube electrónica del anillo aromático y la superficie del catalizador.

Con respecto a la interacción del *m-cresol* con el TiO_2-750, se observa la desaparición de las bandas atribuidas a la vibración de tensión de νCH_3 y de vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión $\nu C\text{-}O$ desde 1279 cm^{-1} en el *m-cresol* de referencia hasta números de onda más altas en su interacción con TiO_2-750. Por otro lado, se observa una disminución de la intensidad relativa de la banda $\nu C{=}C$, entre 1462 y 1490 cm^{-1}, en comparación con la del espectro de referencia. Las observaciones anteriores, hacen suponer una interacción semejante a la observada en el P25 aunque más intensa

Estos resultados de FTIR, pudieran corroborar los resultados observados al aplicar el modelo de Freundlich, donde la capacidad de adsorción del TiO_2-750 es dos

veces la de P25. En este caso, el sustrato presenta una interacción paralela en la superficie de ambos catalizadores, sin embargo, se observa una fuerte interacción entre la nube electrónica del *m-cresol* y la superficie del TiO_2-750 que pudiera estar relacionada con una mayor eficiencia en la fotodegradación.

6.2.3.5.- Estudios de toxicidad del *m-cresol* con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 6.16, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

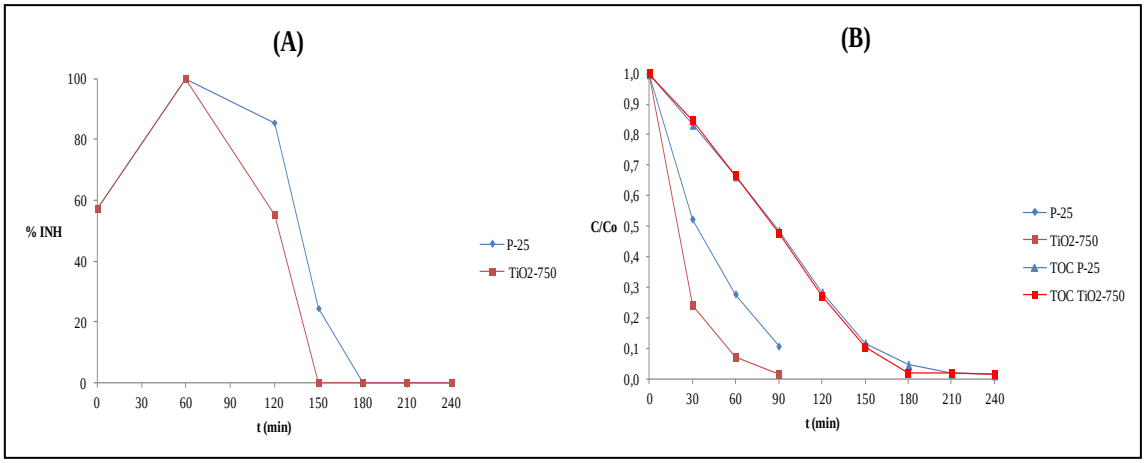


Figura 6.16: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750.

En la Figura 6.16A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 57,31% de INH, lo que significa que 0,53 mM de *m-cresol* son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que a 60 min de reacción la toxicidad aumenta a 100% de INH. Luego de una hora de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir hasta por lo menos 150 min de reacción (TiO_2-750). Por otro lado, a pesar de la desaparición casi total del *m-cresol* a 90 min de reacción (TiO_2-750), los valores de toxicidad se mantienen altos, lo que significa que los productos intermedios formados son más tóxicos que el compuesto parental. Además, a 150 min de reacción se observa un %INH de 24,43 y 0% para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra de TiO_2-750 se ha destoxificado totalmente, mientras que con el P25 la muestra continúa siendo tóxica (24,43% de INH). Es decir, para el P25 hay que alcanzar un grado de mineralización > del 95 % para destoxificar la muestra, en cambio con el TiO_2-750 el 85-90 % de mineralización parece suficiente.

Con respecto a la fotodegradación, figura 6.16B, se observa que a 90 min de reacción la fracción remanente de *m-cresol* es de 0,11 y 0,01 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Sin embargo, a ese mismo tiempo de reacción, la fracción de TOC fue de 0,48 para ambos catalizadores. Las causas de estas observaciones, pudieran ser las mismas que se explicaron en el punto 5.2.2.5. Por otro lado, a 150 min de reacción, tiempo en que TiO_2-750 destoxifica completamente 0,53 mM de *m-cresol* y se obtiene una buena mineralización de la disolución, la fracción de TOC es de 0,12 y 0,10 para P25 y TiO_2-750 respectivamente.

6.2.4- Estudios de degradación del *p-cresol*

6.2.4.1.- Efecto de la concentración inicial del *p-cresol*

En la Figura 6.17, se representan las velocidades iniciales de reacción versus las diversas concentraciones ensayadas.

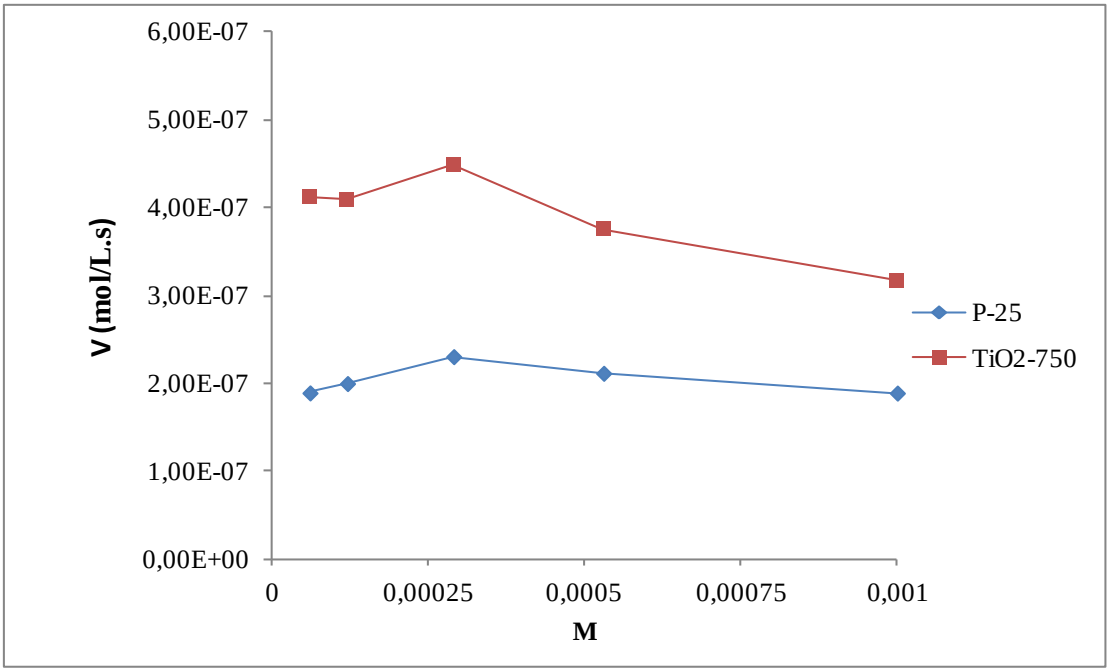


***Figura 6. 17**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del p-cresol (pH = 5, 1gr.L^{-1} P25 o TiO_2-750).*

En la Figura 6.17, se observan nuevamente un comportamiento similar al mostrado por o- y *m-cresol*. Tanto para el P25 como para el TiO_2-750, la velocidad inicial de reacción se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial de *p-cresol*, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M la velocidad inicial de

reacción tiende a disminuir ligeramente para ambos catalizadores. Las razones de este comportamiento son similares a las explicadas en el punto 5.2.2.1**.**

A diferencia de lo observado con los otros cresoles, en el *p-cresol* la concentración a la que se alcanza la máxima velocidad de degradación coincide en ambos catalizadores.

En la Figura 6.17, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,68 veces mayor que la del fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 6.18, se representa la cinética de degradación de *p-cresol* a diferentes concentraciones iniciales.

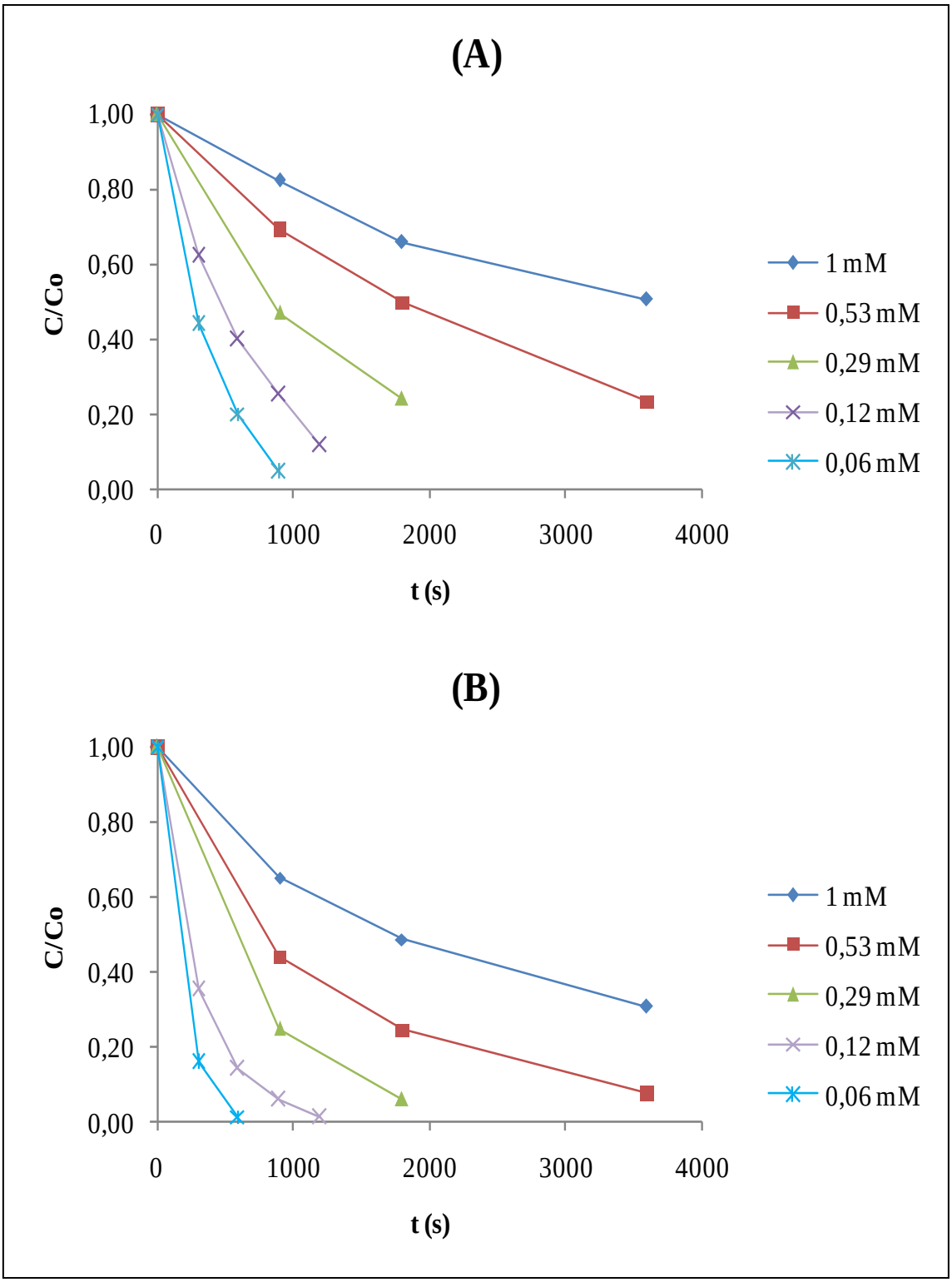


***Figura 6.18**: Evolución de la concentración del p-cresol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 6.18, nuevamente se observa una ralentización de la cinética de fotodegradación a medida que se incrementa la concentración. Además, se observa que a 600 s de reacción y a la concentración de 0,06 mM, el porcentaje remanente de *p*-

cresol fue 20,32% cuando se utilizó el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue 1,45%. A 900 s de reacción, los porcentajes remanentes de *p-cresol* con P25 fueron 25,09; 47,11; 69,58 y 82,27% para 0,12; 0,29; 0,53 y 1 mM respectivamente, mientras que para TiO_2-750 en el mismo orden respectivo, los porcentajes remanentes fueron 5,80; 24,84; 43,93 y 65,03 %. Al igual que en los casos de o- y *m-cresol*, estas observaciones muestran que al aumentar la concentración del sustrato el porcentaje remanente de *p-cresol* para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor. Además se observa, que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación del *p-cresol*.

En la Figura 6.19, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 6.9 se presentan las constantes cinética aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores a 0,982.

A diferencia de lo observado con los otros cresoles, la diferencia en las velocidades de degradación con el *p-cresol* y los dos catalizadores van disminuyendo progresivamente al aumentar la concentración inicial.

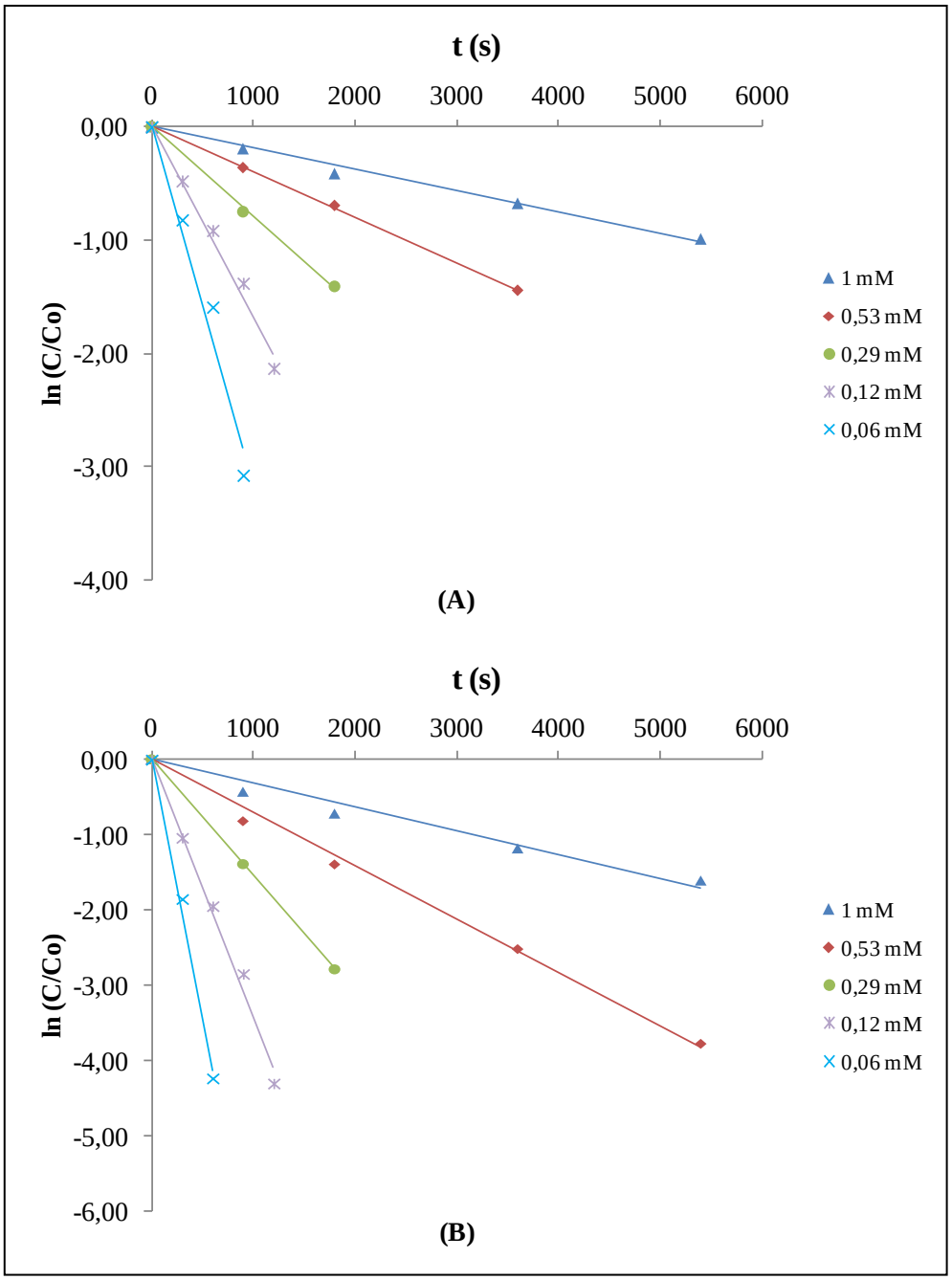


***Figura 6.19**: Ajuste a una cinética de orden 1 para la degradación de p-cresol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	31,55	0,984	0,968	1,89
	0,12	0,00012	16,66	0,993	0,985	2,00
P25	0,29	0,00029	7,95	0,999	0,998	2,31
	0,53	0,00053	3,99	0,999	0,999	2,12
	1	0,00100	1,89	0,994	0,988	1,89
	0,06	0,00006	68,80	0,997	0,994	4,13
	0,12	0,00012	34,09	0,995	0,991	4,09
TiO_2-750	0,29	0,00029	15,50	0,999	0,999	4,49
	0,53	0,00053	7,09	0,997	0,994	3,76
	1	0,00100	3,17	0,982	0,965	3,17

***Tabla 6.9**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de p-cresol.*

6.2.4.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del *p-cresol*

En la Figura 6.20, se muestra el efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación de *m-cresol* para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B). La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

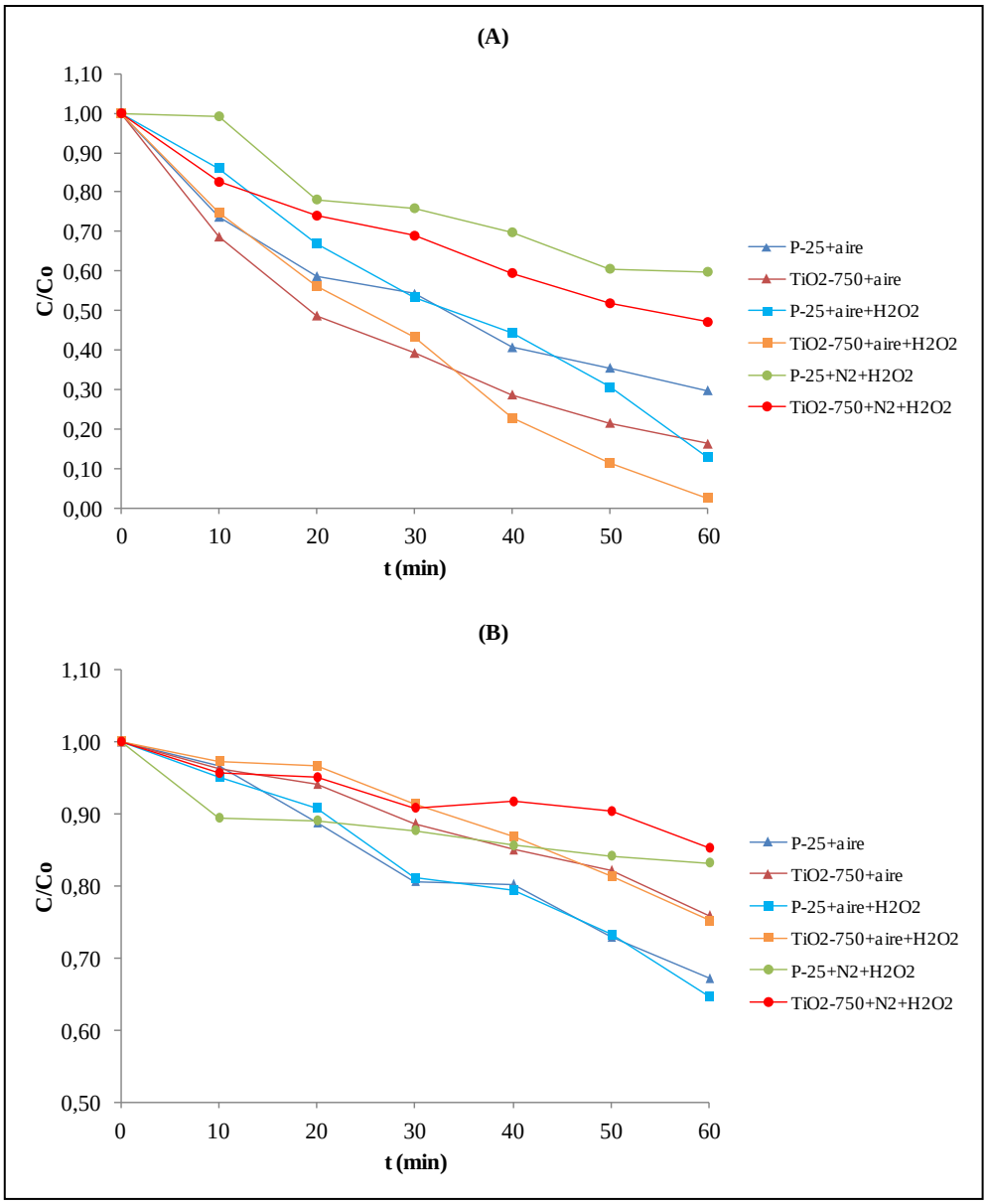


***Figura 6.20**: Degradación de p-cresol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 y TiO_2-750 (A) Cinética y (B) TOC.*

En la Figura 6.20A, se puede observar que al comparar los sistemas aire y aire+H_2O_2 el porcentaje remanente de *p-cresol* disminuyó de 29,80 a 12,92 % para el caso de P25, mientras que para TiO_2-750 la reducción fue de 16,25 a 2,50 %. Estos resultados muestran que el H_2O_2 mejora la cinética de la fotodegradación en ambos catalizadores. Además, se observa claramente que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente en la fotodegradación del *p-cresol*.

En la Figura 6.20B, se observa que al comparar los sistemas P25+aire y P25+aire+H_2O_2 la mineralización mejora ligeramente de 67 a 65% de TOC remanente, sin embargo, para los casos de TiO_2-750+aire y TiO_2-750+aire+H_2O_2 apenas se observa

un cambio de 76 a 75% de TOC remanente. Al sustituir el aire por nitrógeno, se observa una clara ralentización de la fotodegradación.

Nuevamente las condiciones de reacción son similares a la de los otros dos isómeros, diferenciándose solamente en la posición del grupo metilo. El *p-cresol* presenta cuatro estructuras resonantes una de las cuales, al igual que en el *o-cresol*, posee una carga negativa localizada en el carbono que posee un grupo metilo (dador de electrones), lo que la hace inestable por no contribuir con la deslocalización de los electrones en el anillo aromático. A pesar de esto, el *p-cresol* es más ácido que el *o-cresol* (Solomons, 1985), lo que implica que el *p-cresol*ato es más estable que el *o-cresol*ato. Esta ligera diferencia de estabilidad por parte del *p-cresol*ato, pudiera marcar la diferencia a la hora de competir con el H_2O_2 por los sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador.

En la Figura 6.20A y 6.20B, se observa que al sustituir el aire por N_2 la cinética de la fotodegradación se ralentiza, y el porcentaje remanente de TOC para P25+H_2O_2 y TiO_2-750+H_2O_2 aumenta a 83 y 85% respectivamente. El aumento de la velocidad inicial observado al adicionar H_2O_2, así como efecto observado en los sistemas con N_2, pudiera deberse a las mismas razones explicadas en el punto 5.2.2.2.

6.2.4.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 6.21, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales de *p-cresol* obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 6.10, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

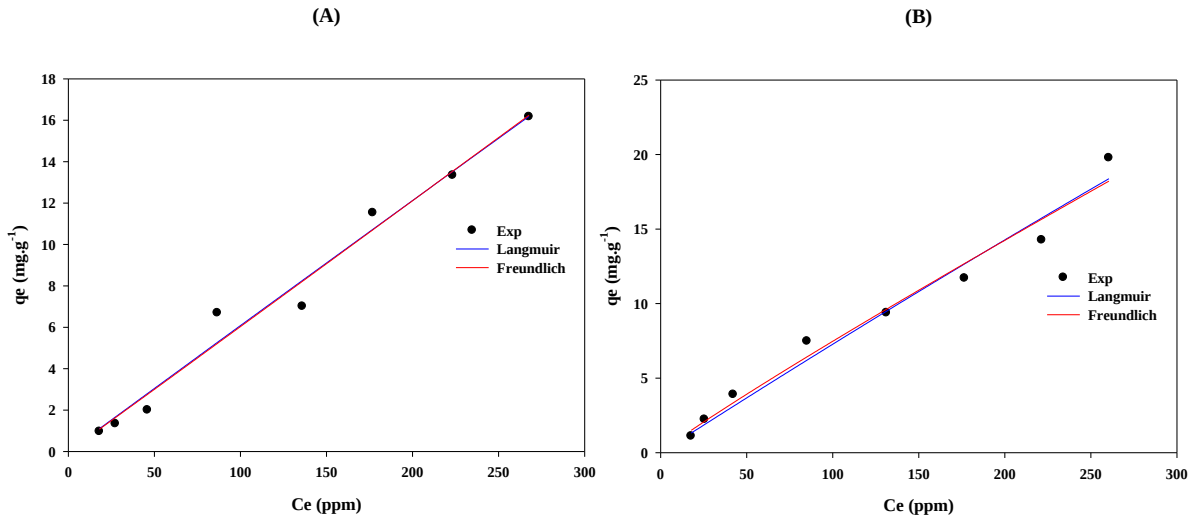


***Figura 6.21**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de p-cresol a pH = 5 y en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
p-cresol	P25	1815,0	0,00003	0,9787	0,0586	0,9938	0,9787
	TiO_2-750	371,0	0,0002	0,9740	0,1026	1,0741	0,9757

***Tabla 6.10**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de p-cresol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 6.21, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución es similar a la observada en el o- y *m-cresol*. Además, en la tabla 6.10 se observan los valores de la constante de Langmuir para ambos catalizadores, indicando que este modelo pudiera explicar los procesos de adsorción en el *p-cresol*. Por otro lado, el valor de R_L fue de 0,9911 y 0,9434 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo cual significa que el proceso de adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$).

En la tabla 6.10, se observa que al aplicar el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es prácticamente la mitad de la del TiO_2-750. Además, el valor de n para P25 representa una mala adsorción por parte de este fotocatalizador, mientras que en el caso de TiO_2-750 la adsorción es favorable ($n > 1$) (Hameed et al., 2009). Los resultados obtenidos en ambos modelos, muestran que el más adecuado para representar la adsorción del *p-cresol* en ambos fotocatalizadores es el de Langmuir, sin embargo, para el TiO_2-750 ambos modelos son adecuados.

6.2.4.4.- Interpretación de los espectros FTIR del *p-cresol*

En la Figura 6. 22, se muestra el espectro de referencia del *p-cresol* (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y con el TiO_2-750 (c).

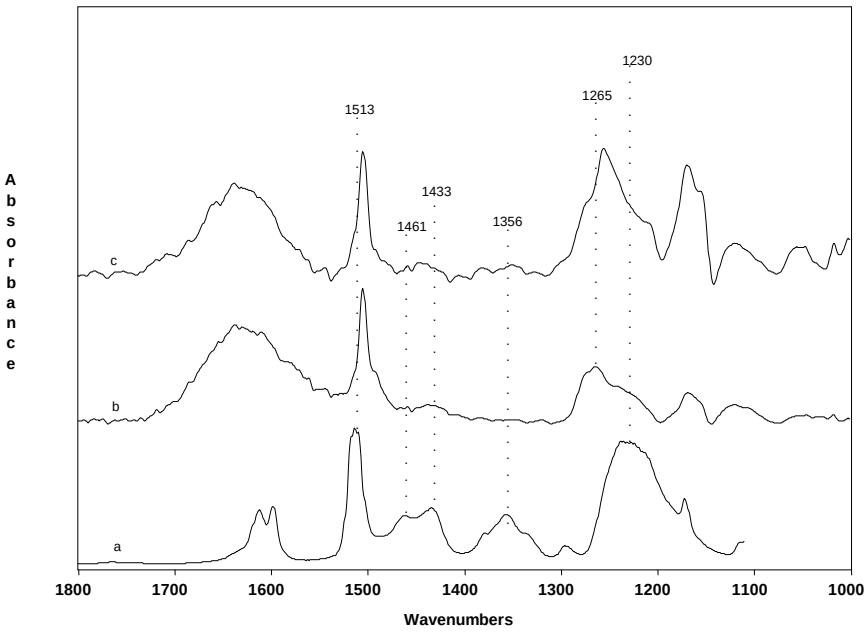
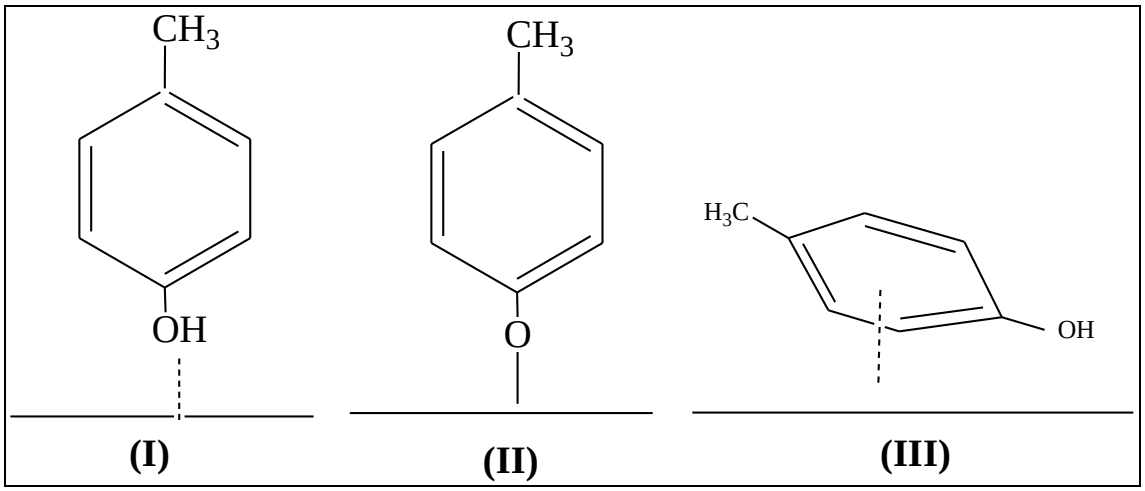


Figura 6.22: Espectro de FTIR de referencia de *p-cresol* (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).

Las posibles formas de interaccionar el *p-cresol* con la superficie del catalizador se observan en el esquema 6.3:



Esquema 6.3*: Posibles interacciones entre el p-cresol y la superficie del fotocatalizador.*

En la interacción del *p-cresol* con el P25 se observa la desaparición de las bandas atribuidas a la vibración de tensión de νCH_3 y a la vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa un desplazamiento de la vibración de tensión νC-O desde 1230 cm^{-1} en el *p-cresol* de referencia hasta 1265 cm^{-1} en su interacción con P25, y una reducción significativa de su intensidad relativa. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento de la banda νC=C de 1513 cm^{-1} a frecuencias más bajas. Las observaciones mencionadas hacen suponer las siguientes interacciones:

- ❖ interacción fuerte de tipo paralela entre la superficie del catalizador y una especie de tipo cresolato, con disociación del hidrógeno del grupo –OH.
- ❖ Interacción entre el grupo $-CH_3$ y la superficie del catalizador.
- ❖ Interacción entre la nube electrónica del anillo aromático y la superficie del catalizador.

Es decir una interacción del tipo (III):

Con respecto a la interacción del *p-cresol* con el TiO_2-750, también se observa la desaparición de las bandas atribuidas a la vibración de tensión de νCH_3 y de vibración de deformación del grupo δOH. Además, se observa un ligero desplazamiento de la vibración de tensión νC-O desde 1230 cm^{-1} en el *p-cresol* de referencia hasta frecuencias más altas en su interacción con TiO_2-750. Por otro lado, se observa un ligero desplazamiento la banda νC=C desde 1513 cm^{-1} hasta frecuencias más bajas, en comparación con la del espectro de referencia. Las observaciones anteriores, hacen suponer una interacción semejante a la observada en el P25.

6.2.4.5.- Estudios de toxicidad del *p-cresol* con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 6.23, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

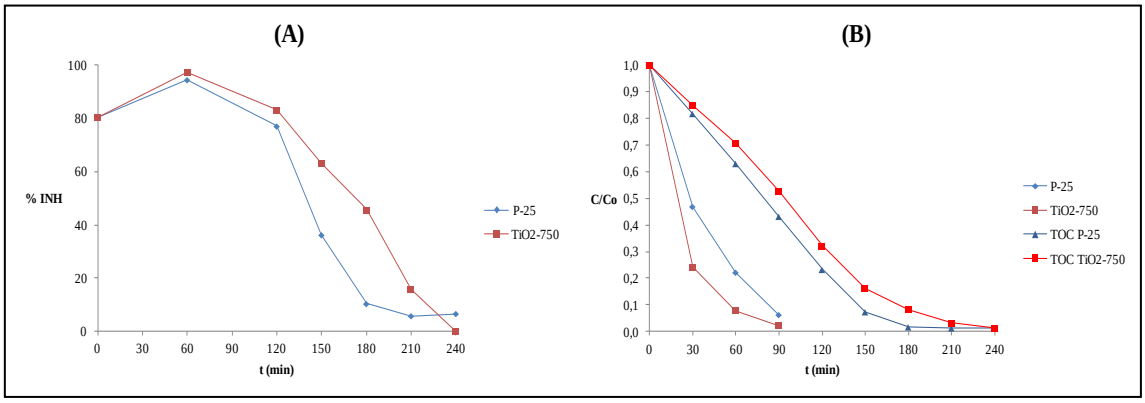


Figura 6.23: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750 (pH = 5 y 1g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750).

En la Figura 6.23A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 80,38 % de INH, lo que significa que 0,53 mM de *p-cresol* son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que a 60 min de reacción la toxicidad aumenta a 94,50 y 97,29 de INH para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Luego de una hora de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir hasta por lo menos 210 min donde la muestra de P25 deja de ser tóxica. Por otro lado, a pesar de la desaparición casi total del *p-cresol* con TiO_2-750 a 90 min de reacción, los valores de toxicidad se mantienen altos, lo que significa que los productos intermedios formados son más tóxicos que el compuesto parental. Además, a 210 min de reacción se observa un %INH de 5,69 y 15,70% para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra de P25 no es tóxica, mientras que la de TiO_2-750 continúa siendo tóxica (% INH > 10%).

Con respecto a la fotodegradación, figura 6.23B, se observa que a 90 min de reacción la fracción remanente de *p-cresol* es de 0,06 y 0,02 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Sin embargo, a ese mismo tiempo de reacción, la fracción de TOC fue de 0,43 y 0,52 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Las causas de esta observación son las mismas que se explicaron en el punto 6.2.2.5. Por otro lado, a 240 min de reacción, tiempo en que P25 detoxifica completamente 0,53 mM de *p-cresol* y, la muestra de TiO_2-750 deja de ser toxica, la fracción de TOC es de 0,01 para ambos catalizadores.

6.2.5.- Comparación y resumen de los resultados obtenidos del *o-, m- y p-cresol*

En las Figuras 6.24-6.27, se comparan las velocidades de degradación de los distintos isómeros con cada catalizador. También se muestran los valores de n, Kf y Ku obtenidos de las isotermas de adsorción de Freunlich.

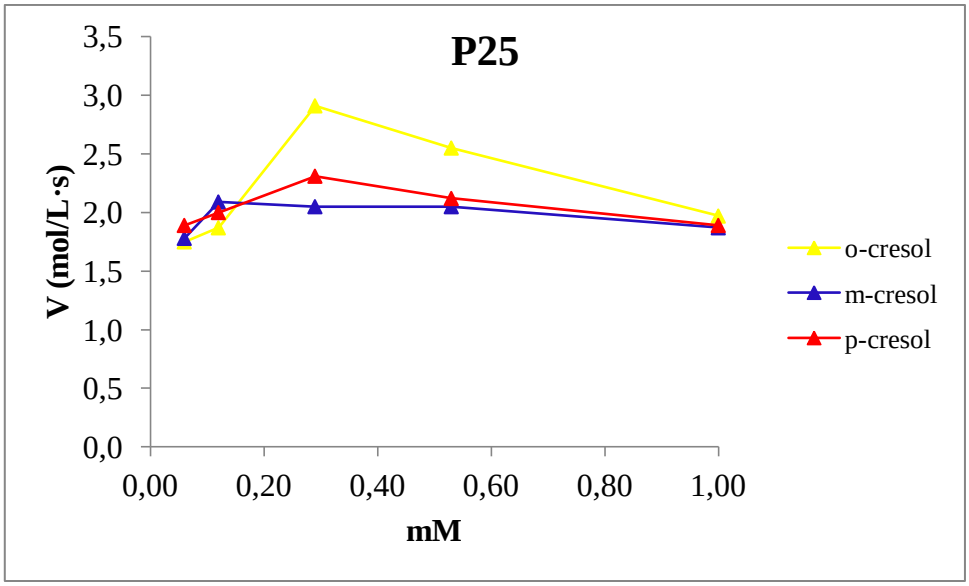


***Figura 6.24**: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el P25 (pH = 5, y 1 g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750).*

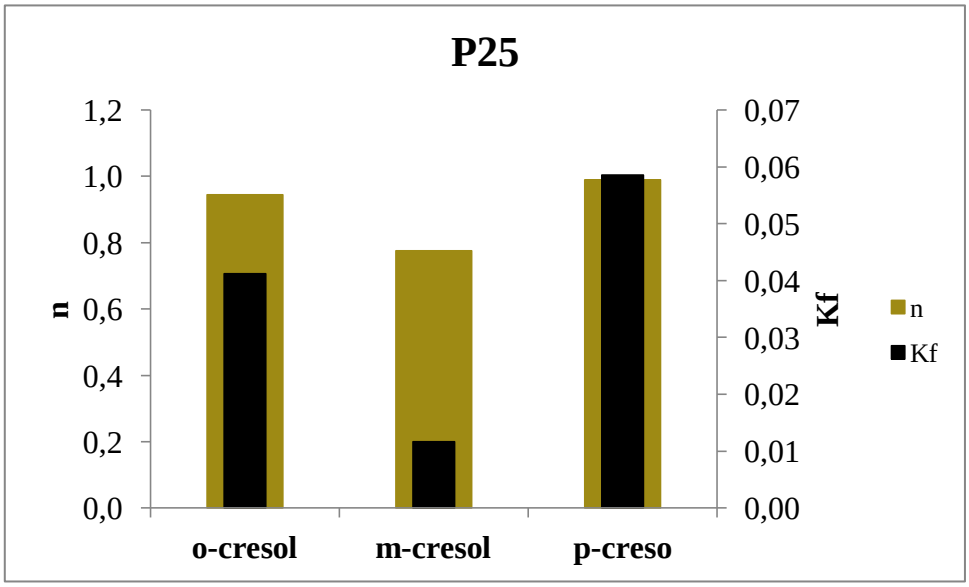


***Figura 6.25**: Comparación de las constantes de Freundlich de los tres isómeros con el P2 (2 g.L^{-1} y pH = 5).*

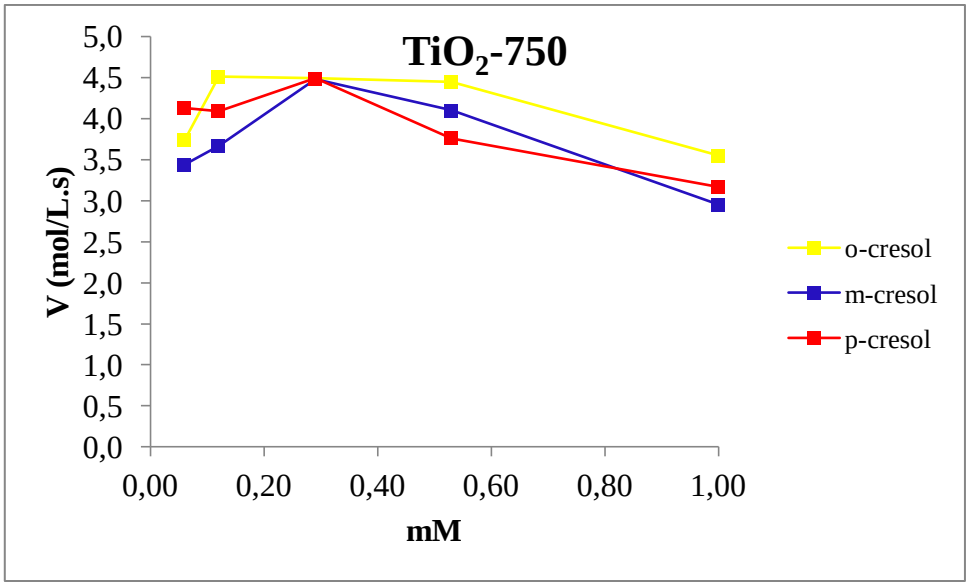


***Figura 6.26**: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el TiO_2-750 (pH = 5, y 1 $g.L^{-1}$ de P25 o TiO_2-750).*

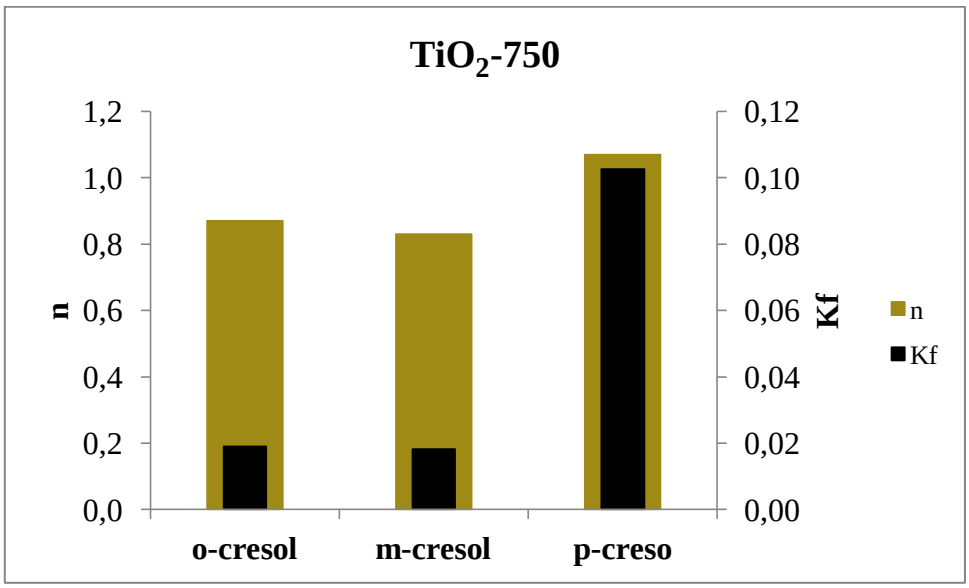
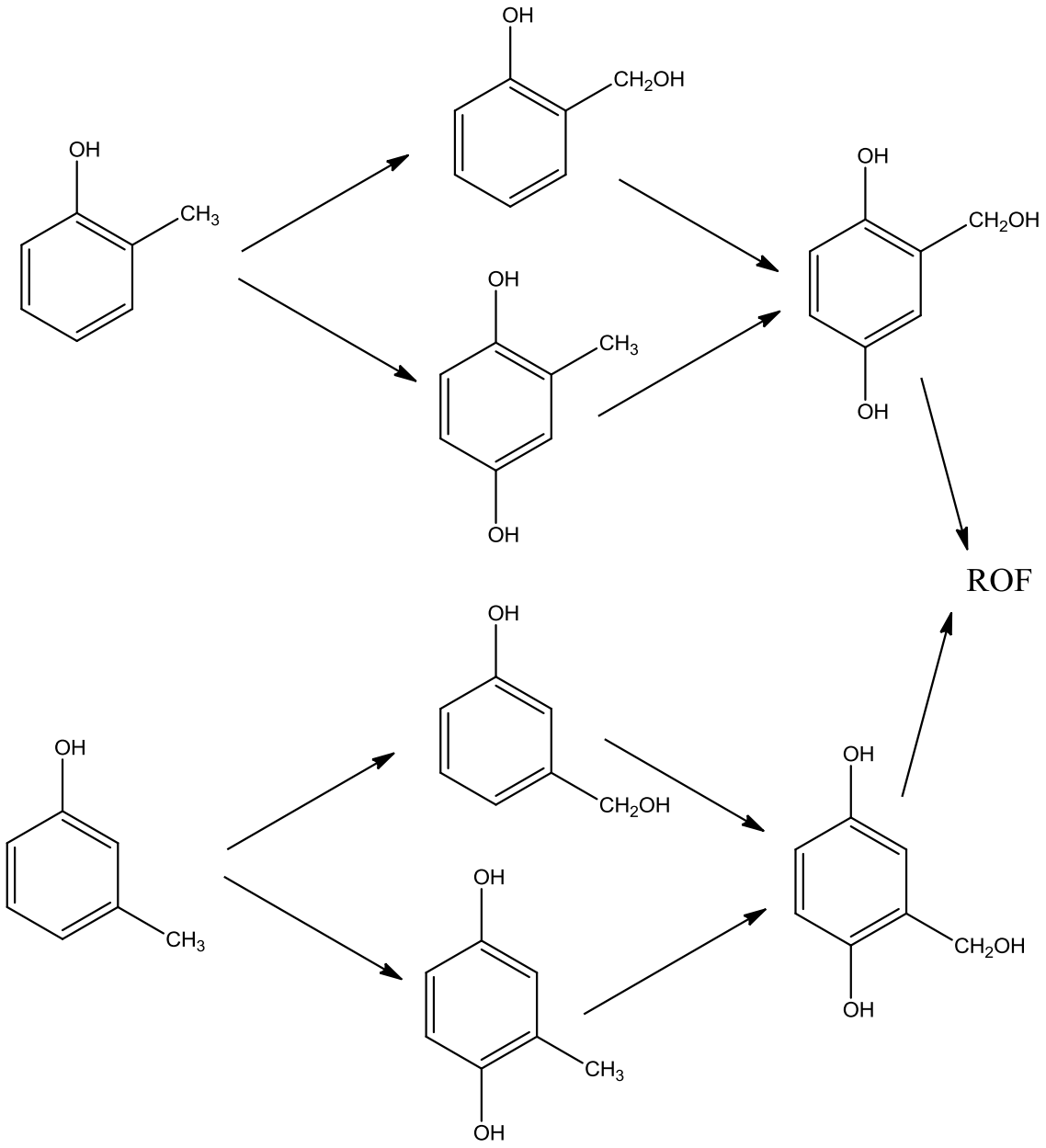


***Figura 6.27**: Comparación de las constantes de Freundlich de los tres isómeros con el P25 (2 $g.L^{-1}$ y pH = 5).*

El mecanismo de degradación de los cresoles, descrito en la bibliografía, indica que este compuesto puede ser degradado por medio del ataque de los radicales $^{\bullet}OH$ al anillo aromático en las posiciones generadas por los diferentes sustituyentes o bien por la oxidación del grupo metilo (esquema 6.4) (Sivalingam et al., 2004).



(esquema 6.4)

Teniendo en cuenta las posiciones activantes generadas por cada uno de los sustituyentes del anillo aromático, deducidas del mismo modo que los dihidroxibencenos, de cada uno de los isómeros la secuencia de degradación, si el proceso sólo tuviese lugar por medio del ataque al anillo aromático, sería:

m-cresol > *o-cresol* = *p*-cresol

En las Figuras 6.24 y 6.26, se comparan las velocidades iniciales obtenidas para los tres cresoles estudiados con el P25 y TiO_2-750 respectivamente. Las secuencias de degradación obtenidas para estos dos catalizadores son:

P25: *o*-cresol > *p*-cresol ≈ *m*-cresol

TiO_2-750: *o*-cresol ≈ *p*-cresol ≈ *m*-cresol

Es decir, con ninguno de los dos catalizadores se sigue la secuencia prevista para que la degradación tuviese lugar por medio del ataque de radicales $^{\bullet}OH$ al anillo aromático.

A partir de los valores de los parámetros de Freundlich (Figura 6.25 y 6.27), se puede deducir la intensidad de la interacción de los tres isómeros con la superficie del P25 y TiO_2-750 es similar. Sin embargo, se observan diferencias en la capacidad de adsorción según el catalizador y el isómero, aunque los valores obtenidos de la K_F son muy pequeños, lo que indicaría una mínima o escasa adsorción. En el P25, se observa que la K_F es significativamente menor en el *m*-cresol que en los otros dos isómeros. En cambio, en el TiO_2-750 la K_F del *p*-cresol es significativamente mayor que la de los otros dos isómeros. Es decir, el *m*-cresol presenta mayores dificultades para acceder a la superficie de ambos fotocatalizadores. En cambio, el *o-cresol* presenta dificultades en el TiO_2-750 y no en el P25. Además, la facilidad de acceso del *p*-cresol a la superficie del TiO_2-750 es el doble que la del P25. Estos resultados se reflejan mejor a través de la constante unificada en la Figura 6.28.

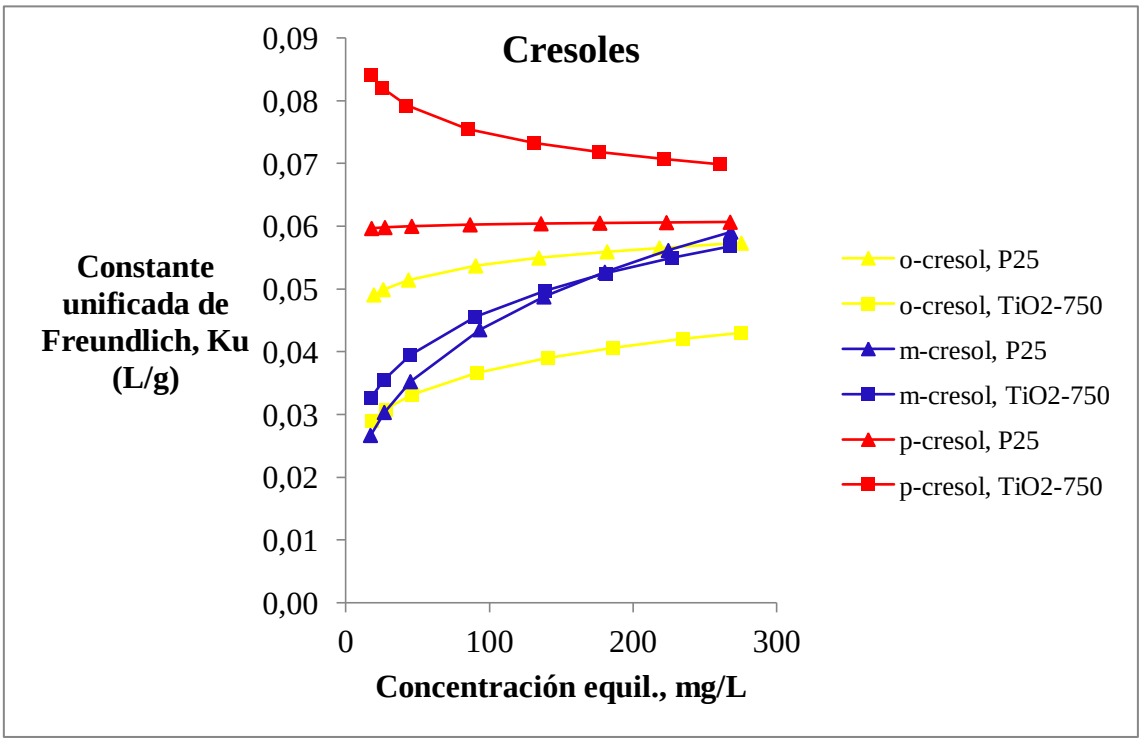


Figura 6.28: *Comportamiento de la adsorción unificada de Freundlich constante* K_u.

A partir de esta figura, se resume mejor el comportamiento de adsorción de los cresoles anteriormente descrito, y se observa como el isómero *para* presenta una mayor disposición a adsorberse que el resto de sus homólogos, siendo más intensa la adsorción sobre el fotocatalizador TiO_2-750.

Por otra parte, en todo el estudio se ha observado que las velocidades de degradación de todos los isómeros con el TiO_2-750 son entre 1,5 y 2,4 veces mayores que las observadas con el P25 (Figura 6.29). Es decir, las interacciones de estas moléculas, aún en las más altas concentraciones estudiadas, no parecen modificar la estructura superficial de estos catalizadores de forma que ralentice o aumente la alta eficiencia fotocatalítica del TiO_2-750 respecto al P25.

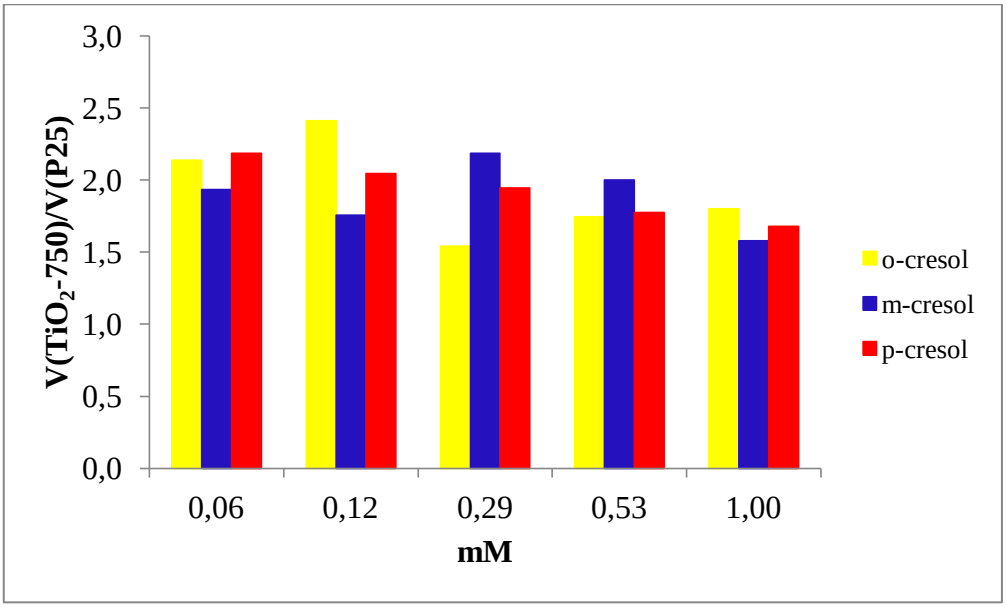


Figura 6.29: Cociente entre las velocidades iniciales de degradación de los diferentes isómeros con el TiO_2-750 y P25

6.3.- Conclusiones

6.3.1.- El TiO_2-750 presenta velocidades de degradación entre 1.5 y 2.5 veces más altas que las del P25 en la degradación de todos los cresoles.

6.3.2.- Las interacciones de estos isómeros con la superficie de los catalizadores son similares y no parece que las posiciones de los sustituyentes en el anillo aromático afecten a las velocidades de degradación.

6.3.3.- Los cresoles parecen ser principalmente degradados –mediante el ataque al grupo metilo más que mediante el ataque al anillo aromático.

6.3.4.- Los presentes estudios han puesto de manifiesto que es necesario mineralizar totalmente las muestras con cresoles para eliminar la toxicidad, debido a la presencia de intermedios con alto grado de toxicidad.

6.4.- Bibliografía

Abdollahi Y., Abdullah A. H., Zainal Z., Yusof N. A., 2012, "Photocatalytic Degradation of p-Cresol by Zinc Oxide under UV Irradiation", Int. J. Mol. Sci. 2012, 13, 302-315.

Acuña Flora A., 2006, Química Orgánica, 1ra edición, San José, Costa Rica, Universidad estatal a Distancia (EUNED), pp 96.

Ahmaruzzaman Md., 2008, "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review", Adv. Colloid Interface Sci. 143, 48–67.

Anpo M., Takeuchi M., 2003, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation", J. Catal., 216, 505-516.

Araña J., Pulido E., Rodríguez V., Peña A., Doña J.M., González O., Pérez J., 2007, "Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study", J. Hazard Mater., 146, 520–528.

Atagana H.I., Haynes R.J., Wallis F.M., 2003, "Optimization of soil physical and chemical conditions for the bioremediation of creosote-contaminated soil", Biodegradation, 14, 297–307.

Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygum M., McCreary E.M., 1991, "Biodegradation of phenolic wastes", J. Hazard Mater., 28, 29–53.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), September 2011, ToxGuide™ for Cresols C7H8O CAS# 1319-77-3, http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-34.pdf.

Callahan M.A., Slimark M., Gbel N., May I., Fowler C., Freed R., Jennings P., Dupree R., Whitemore F., Maestri B., Holt B., Gould C., 1979. Water related environmental fate of 120 priority pollutants. Report no. EPA-44014-79-029a,b, United States Environmental Protection Agency, NTIS, Washington, DC.

Chang C., Tseng S., Chang C., Ho C., 2003, "Reductive dechlorination of 2-chlorophenol in a hydrogenotrophic, gas permeable, silicone membrane bioreactor" Bioresour. Technol., 90, 323–328.

Chatterjee D., Mahata A., 2001, "Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO_2 semiconductor particulate system", Catal. Commun., 2, 1-3.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., 2003, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 157, 111-116.

Dills R.L., Bellamy G.M., Kalman D.A., 1997, "Quantitation of *o*-, *m*- and *p*-cresol and deuterated analogs in human urine by gas chromatography with electron capture detection", J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl., 703, 105-113.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., 2003, “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters”, J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 157, 111-116.

Dionysiou D.D., Suidan M.T., Baudin I., Laıne J. M., 2004, “Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor”, Appl. Catal. B-Environ., 50, 259-269.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 22-08-1988, 3-Methylphenol (CASRN 108-39-4), http://www.epa.gov/iris/subst/0301.htm.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 22-08-1988, 4-Methylphenol (CASRN 106-44-5), http://www.epa.gov/iris/subst/0302.htm.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 07-09-1988, 2-Methylphenol (CASRN 95-48-7), http://www.epa.gov/iris/subst/0300.htm.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 01-01-2000, Cresol/Cresylic Acid, o-cresol, *m-cresol*, *p-cresol* (CASRN 1319-77-3, 95-48-7, 108-39-4, 106-44-5), http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cresols.html#N_1_.

Gómez C.M., Del Angel G., Tzompantzi F., Gómez R., Torres L.M., 2012, “Photocatalytic degradation of *p-cresol* on $Pt/\gamma Al_2O_3$-TiO_2 mixed oxides: Effect of oxidizing and reducing pre-treatments”, J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 236, 21-25.

Grzechulska J., Morawski A. W., 2002, “Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide”, Appl. Catal. B-Environ., 36, 45-51.

Guillén M. D., Errecalde M.C., Salméron J., Casas C., 2006, “Headspace volatile components of smoked swordfish (*Xiphias gladius*) and cod (*Gadus morhua*) detected by means of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry”, Food Chem., 94, 151–156.

Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L., 2009, “Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones”, J. Hazardous Materials, 163, 121-126.

Hatipoglu A., San N., Çınar Z., 2004, “An experimental and theoretical investigation of the photocatalytic degradation of *meta*-cresol in TiO_2 suspensions: a model for the product distribution”, J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 165, 119-129.

Hirakawa T., Nosaka Y., 2002, “Properties of $O_2^{\bullet-}$ and $OH^{\bullet}$ formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions”, Langmuir, 18, 3247-3254.

Ho C.T., Lee K.N., Jin Q.Z., 1983, “Isolation and identification of volatile flavor compounds in fried bacon”, J. Agric. Food Chem., 31, 336–342.

Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., 2003, "Carbon-doped Anatase TiO_2 Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst", Chem. Lett., 32, 8, 772-773.

Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., 2003, "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $TiO_{2-x}N_x$ Powders", J. Phys. Chem. B., 107, 5483-5486.

Karunakaran C., Dhanalakshmi R., 2008, "Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92, 1315-1321.

Kilic M., Lindsay R.C., 2005, "Distribution of conjugates of alkylphenols in milk from different ruminant species", J. Dairy Sci., 88, 7–12.

Kingsbury G.L., Sims R.C., White J.B., 1979, "Multimedia Environmental Goals for Environmental Assessment; volume IV. MEG Charts and Background information Summaries (Categories 13-26)", pp A-614.

Kirk-Othmer, 2004, Encyclopedia of chemical Technology, Alkylphenols, 5th ed., vol. 2, New York, USA, John Wiley & Sons, pp. 203-233.

Kuo Y. L., Chen H. W., Ku Y., 2007, "Analysis of silver particles incorporated on TiO_2 coatings for the photodecomposition of o-cresol", Thin Solid Films, 515, 3461-3468.

Lee H. U., Lee S. C., Choi S. H., Son B., Lee S. J., Kim H. J., Lee J., 2013, "Highly visible-light active nanoporous TiO_2 photocatalysts for efficient solar photocatalytic applications", Appl. Catal. B-Environ., 129, 106-113.

Lehtonen M., 1982, "Phenols in whisky", Chromatographia, 16, 201–203.

Leuenberger C., Ligocki M.P., Pankow J.F., 1985, "Trace organic compounds in rain: 4. identities, concentrations, scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain" Environ. Sci. and Technol., 19, 1053–1058.

Li G., Zhao X. S., Ray Madhumita B., 2007, "Advanced oxidation of orange II using TiO_2 supported on porous adsorbents: The role of pH, H_2O_2 and O_3", Separation and Purification Technology, 55, 91-97.

Lichtenberger J., Hargrove S., Amiridis M., 2006, "In situ FTIR study of the adsorption and reaction of 2_ hydroxyacetophenone and benzaldehyde on MgO", Journal of Catalysis 238, 165–176.

Liu G., Li F., Chen Z., Lu G. Q., Cheng H. M., 2006, "The role of NH_3 atmosphere in preparing nitrogen-doped TiO_2 by mechanochemical reaction", J. Solid State Chem., 179, 331-335.

Maarof H. I., Hameed B. H., Ahmad A. L., 2003, "Adsorption Equlibrium of Phenols from Aqueous Solution using Modified Clay", J. Jurutera Kimia Malaysia, 3, 85-96.

Maarof H. I., Hameed B. H., Ahmad A. L., 2004, "Adsorption Isotherms for Phenol Onto Activated Carbon", AJChE, 4, 1, 70-76.

Maillard C., Guillard C., Pichat P., 1992, "Comparative effects of the TiO_2-UV, H_2O_2-UV, H_2O_2-Fe^{2+} systems on the disappearance rate of benzamide and 4-hydroxybenzamide in water", Chemosphere, 24, 1085-1094.

McGeever C. E., 1983, "Effect of hydrogen peroxide on photocatalysis of perchloroethylene in aqueous suspensions of titanium dioxide", Master's thesis, University of California at Davis.

Minamidate W., Tokumura M., Znad H., Kawase Y., 2006, "Photodegradation of *o-cresol* in Water by the H_2O_2/UV Process", J. Environ. Sci. Health Part A, 41, 1543-1558.

Miyauchi M., Ikezawa A., Tobimatsu H., Irie H., Hashimoto K., 2004, "Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO_2 thin films", Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 865-870.

Morville S., Scheyer A., Mirabel P., Millet M., 2006, "Spatial and geographical variations of urban, suburban and rural atmospheric concentrations of phenols and nitrophenols", Environ. Sci. Pollut. Res., 13, 83-89.

Muruganandhamm M, Swaminathan M, 2006, "Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2-UV process". *Dyes Pigments*, 68, 133-142.

Niu Y., Xing M., Tian B., Zhang J., 2012, "Improving the visible light photocatalytic activity of nano-sized titanium dioxide via the synergistic effects between sulfur doping and sulfation", Appl. Catal. B-Environ, 115-116, 253-260.

Oldham W.K., Rabinowitz B., 2002, "Development of biological nutrient removal technology in western Canada", J. Environ. Eng. Sci., 1, 33-43.

Pal B., Hata T., Goto K., Nogami G., 2001, "Photocatalytic degradation of *o*-cresol sensitized by iron-titania binary photocatalysts", J. Mol. Catal. A-Chem., 169, 147-155.

Pierce C.H., Chen Y., Dills R.L., Kalman D.A., Morgan M.S., 2002, "Toluenemetabolites as biological indicators of exposure", Toxicol. Lett., 129, 65-76.

Pulido E., González O., Araña J., Doña J., Tello E., Herrera J., 2007, "Kinetics and adsorption comparative study on the photocatalytic degradation of o-, m- and *p-cresol*", Catal. Today, 129, 256-262.

Sanders J.M., Bucher J.R., Peckham J.C., Kissling G.E., Hejtmancik M.R., Chhabra R.S., 2009, "Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice", Toxicology, 257, 33-39.

Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y., 2007, "Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol", J. Hazard. Mater., 149, 609-614.

Shivaraman N., Pandey R.A., 2000. Characterization and biodegradation of phenolic wastewater. J. Indian Assoc. Environ. Manage. 27, 1, 12-15.

Sivalingam G., Priya M.H., Madras G., 2004, "Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO_2", Appl. Catal. B-Environ., 51, 67-76.

So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., 2002, "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation", Chemosphere, 46, 905-912.

Solomon T. W.G., 1985, Química Orgánica, 1ra edición, 3ra reimpresión, Balderas, Mexico D. F., Limusa, 651-652.

Suriyaphan O., Drake M.A., Chen X.Q., Cadwallader K.R., 2001, "Characteristic aroma components of British Farmhouse Cheddar cheese", J. Agric. Food Chem., 49, 1382-1387.

Tanaka K., Hisanaga T., Harada K., 1990, "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO_2", J. Photochem. Photobiol A-Chem., 54, 113-118.

Terzian R., Serpone N., Minero C., Pelizzetti E., 1991, "Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania", J. Catal., 128, 2, 352-365.

Thornton S.F., Quigley S., Spence M.J., Banwart S.A., Bottrell S., Lerner D.N., 2001, "Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer", J. Contam. Hydrol., 53, 233-267.

Tortajada-Genaro L.A., Campíns-Falcó P., Bosch-Reig F., 2003, "Unbiased spectrophotometric method for estimating phenol or *o*-cresol in unknown water samples", Anal. Bioanal. Chem., 376, 413–421.

Wang K. H., Hsieh Y. H., Chen L. J., 1998, "The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols", J. Hazard. Mater., 59, 251-260.

Wang Y., Hong C. S., 1999, "Effect of Hydrogen Peroxide, Periodate and Persulfate on Photocatalysis of 2-Chlorobiphenyl in Aqueous TiO_2 Suspensions", Wat. Res., 33, 9, 2031-2036.

Wu M.-L., Tsai W. J., Yang C. C., Deng J. F., 1998, "Concentrated cresol intoxication", Vet. Hum. Toxicol, 40, 341–343.

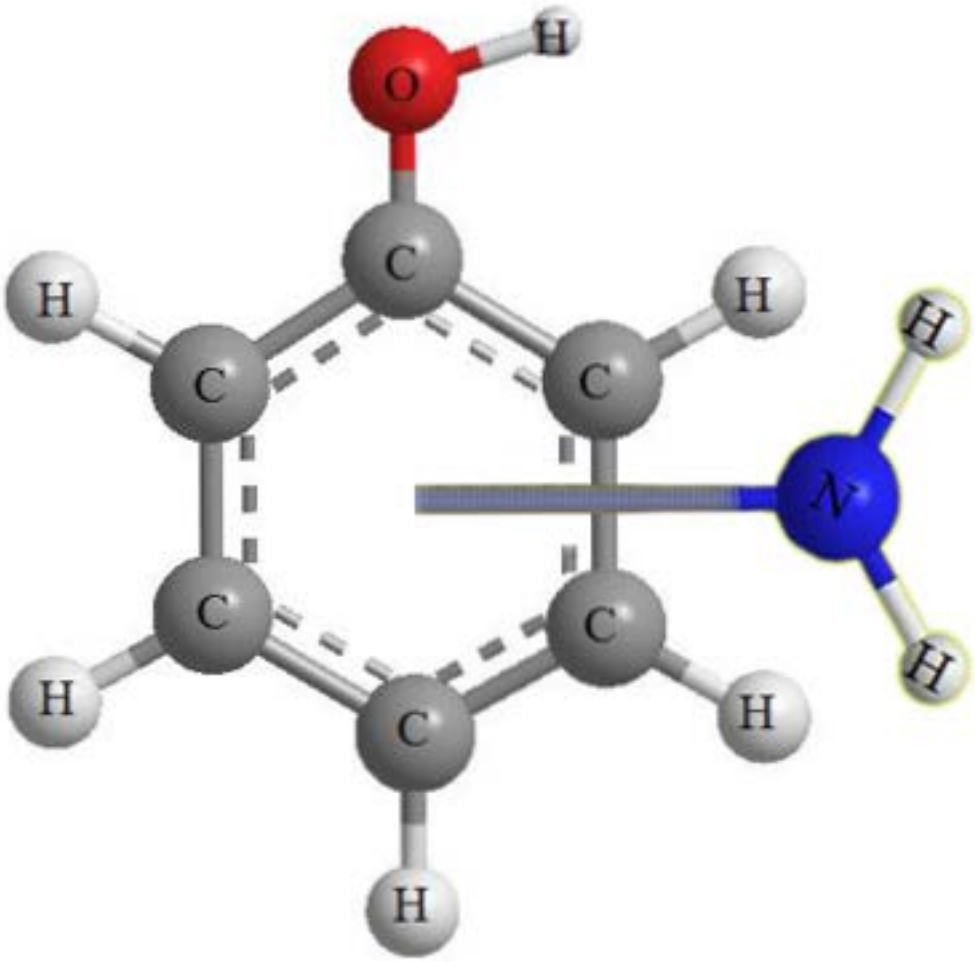
Yashiki M., Kojima T., Miyazaki T., Chikasue F., Ohtani M., 1990, "Gas chromatographic determination of cresols in the biological fluids of a non-fatal case of cresol intoxication", Forensic Sci. Int., 47, 21–29.

Zhang Y., Schultz A. M., Salvador P. A., Rohrer G. S., 2011, "Spatially selective visible light photocatalytic activity of $TiO_2/BiFeO_3$ heterostructures", J. Mater. Chem., 21, 4168.

Zhou Q., Wintersteen C.L., Cadwallader K.R., 2002, “Identification and quantification of aroma-active components that contribute to the distinct malty flavor of buckwheat honey”, J. Agric. Food Chem., 50, 2016–2021.

Capítulo 7

Estudio cinético de los sustratos fenólicos: 2-, 3- y 4-aminofenol



7.- ESTUDIO CINÉTICO DE LOS SUSTRATOS FENÓLICOS: 2-, 3- y 4-AMINOFENOL

7.1.- Introducción

Los aminofenoles son compuestos anfóteros derivados del fenol, que se pueden comportar como ácidos débiles o como bases débiles, pero el carácter básico predomina normalmente (Lawrence, 2004; Mitchell et al., 2004). Existen en forma de tres isómeros que son, 2-aminofenol, 3-aminofenol y 4-aminofenol; ver estructura general en la figura 6.1 (Lawrence, 2004).

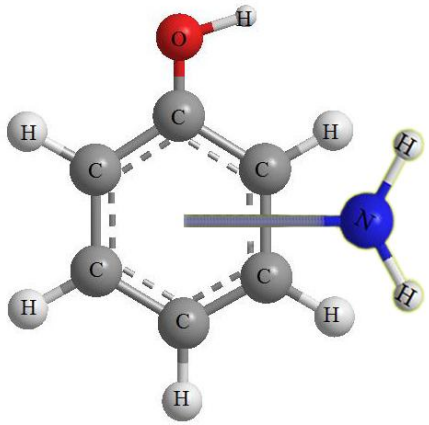


***Figura 7.1**: Estructura general de los aminofenoles.*

Estos compuestos no se producen de forma natural, pero a causa de actividad humana, forman un grupo de sustancias de importancia técnica (Klages, 1968). El método de preparación general más importante es mediante procesos de reducción de nitrofenoles o sustitución. Su reducción se logra agregando hierro o hidrógeno en presencia de un catalizador. La reducción catalítica es el método más utilizado para producir 2- y 4-aminofenol, mientras que la reducción electrolítica y reacciones de sustitución son los más utilizados en el caso de 3-aminofenol. Las cifras de producción de aminofenoles son escasas, por lo general, estos compuestos se clasifican junto con otros que se derivan de la anilina (Lawrence, 2004; Mitchell et al., 2004). Se ha estudiado la partición de los aminofenoles en sistemas de disolventes acuosos y orgánicos, y se ha observado que el 2-aminofenol se comporta de una forma anormal, debido a la formación de puentes de hidrógeno intramolecular. En soluciones ácidas todos los isómeros presentan fluorescencia. Por otro lado, el 4-aminofenol mostró dos bandas; una a 300 nm, común a todos los isómeros, y una segunda a 370 nm atribuida a

la existencia de una especie iónica acuosa adicional. La fluorescencia también se da en disoluciones neutras, pero desaparece a valores de pH altos.

El 2-aminofenol forma cristales blancos en forma de agujas ortorrómbicas bipiramidales cuando se cristaliza con agua o benceno, que fácilmente tornan a un color amarillo-marrón al estar expuestos a la luz y al aire. Por su parte, el 3-aminofenol es el más estable de los isómeros a las mismas condiciones atmosféricas, y forma prismas blancos cuando es cristalizado a partir de agua o tolueno, además, sus cristales ortorrómbicos tienen una unidad de celda tetramolecular. Por otro lado, el 4-aminofenol forma placas de color blanco cuando se cristaliza a partir de agua. La base es difícil de preservar en estado libre, y se deteriora rápidamente bajo la influencia del aire a productos de oxidación de color rosado-púrpura. Sus cristales pueden existir en dos formas: la forma-α (de alcohol, agua o acetato de etilo) que es la más estable, y tiene una estructura ortorrómbica piramidal que contiene cuatro moléculas por unidad de celda, y la forma-β (de acetona) que es la menos estable y existe como cristales aciculares que tornan a la forma-α con el tiempo, y son ortorrómbicos bipiramidal o piramidal con una unidad hexamolecular (Mitchell et al., 2004).

7.1.1.- Nomenclatura de los Aminofenoles

Según la IUPAC, a los fenoles se les da nombre de acuerdo con las reglas que corresponden a un anillo bencénico sustituido, excepto que el nombre de familia es fenol (en vez de benceno). La numeración del anillo se inicia en el carbono que tiene el hidroxilo. En el caso de los aminofenoles, el nombre IUPAC sería aminofenol precedido del número que corresponde a la posición donde se encuentra el grupo funcional NH_2 (Bailey y Bailey, 1998), sin embargo, en la literatura se pueden encontrar diversos sinónimos para estos tres isómeros tal como se muestra en la Tabla 1.

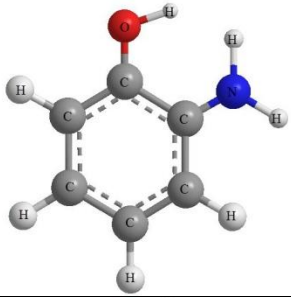
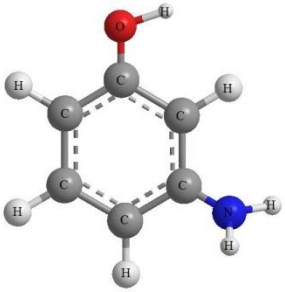
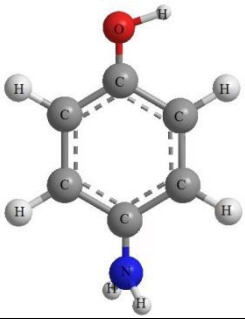
Nombre	Fórmula	Otros nombres	Referencia
2-aminofenol		o-aminofenol 2-hidroxanilina o-hidroxianilina 2-amino-1-hidroxibenceno	(Lewis, 2008)
3- aminofenol		m-aminofenol 3-hidroxianilina m-hidroxifenilamina m-hidroxiaminobenceno 3-amino-1- hidroxibenceno	(Kanerva et al., 2000; Lewis, 2008)
4- aminofenol		p-aminofenol p-hidroxianilina 4-aminobencenol 4-amino-1-hidroxibenceno	(Kanerva et al., 2000; Lewis, 2008)

Tabla 7.1*: Nomenclatura de los aminofenoles.*

7.1.2.- Efecto de los aminofenoles en el hombre y los animales

En general, los aminofenoles son irritantes y pueden representar un riesgo de cáncer (NJDHSS, 2007). Su índice de toxicidad aguda es de leve a moderado, y la LD_{50} vía oral en ratas es: 1,3; 1,0 y 0,375g/kg de peso corporal para el 2-, 3- y 4-aminofenol respectivamente. Exposiciones reiteradas pueden causar picazón general, sensibilización en la piel, dermatitis y reacciones alérgicas. Se pueden producir cambios imunogenéticos espontáneamente tras la exposición al 2- y 4-aminofenol, además, otra complicación posible es la aparición de metahemoglobina con una posterior cianosis. Por otro lado, la inhalación de los aminofenoles puede causar irritación de las membranas mucosas y precipitar el asma bronquial alérgica. La descomposición térmica, liberará vapores tóxicos de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

El 2-aminofenol es neurotóxico, induciendo picos de descarga en el cerebro de las ratas cuando se mide su actividad. El 4-aminofenol, es un agente nefrotóxico

selectivo e interrumpe la función tubular proximal, sin embargo, no hay acuerdos sobre este mismo efecto en los otros isómeros, aunque no son tan potentes como el 4-aminofenol. La respiración, fosforilación oxidativa, y la actividad de ATPasas se inhiben en las mitocondrias del riñón de las ratas. Los aminofenoles y sus derivados, también son inhibidores de 5-lipoxigenasa y la prostaglandina sintetasa, y están siendo investigados como agentes terapéuticos y profilácticos para leucotrienos o alergias bronquiales, traqueales o enfermedades pulmonares. Se han observado efectos teratogénicos (Duan et al., 2013; Mohammad et al., 1997) en hámster y ratas al utilizar 2- y 4-aminofenol, pero no se observaron en el 3-aminofenol. Se ha observado, que el 2-aminofenol en presencia de iones Cu^{+2}, causan daños del ADN, mientras que en el 4-aminofenol provoca la inhibición de la síntesis de ADN y alteración de la estructura de ADN en los linfoblastos humanos, además, es mutagénico en las pruebas de micronúcles de ratón (Michałowicz y Duda, 2007). Los aminofenoles han demostrado ser genotóxicos, como se evidencia por la inducción de intercambio de cromátidas hermanas, pero también, ejerce un efecto protector contra la interacción del ADN con otras sustancias químicas nocivas (Mitchell et al., 2004; NJDHSS, 2007).

7.1.3.- Niveles de toxicidad aguda

En la Tabla 7.2, se muestran algunos parámetros de toxicidad. Entre los principales parámetros mostrados se encuentra el LD_{50}, ensayado con ratas. De los valores se deduce que la dosis letal más baja corresponde al 3-aminofeol, lo que significa que el isómero es el más toxico para la especie ensayada.

	Toxicidad aguda (Dosis letal)			
Paámetro	**2-aminofenol**	**3-aminofenol**	**4-aminofenol**	**Mezclas**
[a]Salud				2
[a]Inflamabilidad				1
[a]Reactividad				0
[a]Soluble en H_2O				Si
[b]Incompatibilidad	Oxidantes fuertes	Oxidantes fuertes	Oxidantes fuertes	-
[b]TEEL-0	0,5 mg/m^3	0,5 mg/m^3	0,5 mg/m^3	-
[b]PAC-1	1,5 mg/m^3	1,5 mg/m^3	1,5 mg/m^3	-
[b]PAC-2	10 mg/m^3	10 mg/m^3	10 mg/m^3	-
[b]PAC-3	500 mg/m^3	500 mg/m^3	500 mg/m^3	-
[b]DFG MAK	[c]P S P	[c]P S P	[c]P S P	-
[D]PCW	0,01 mg/L	-	0,05 mg/L	-
Ruta de entrada	[f]I, I, A.	[f]I, I, A.	[f]I, I, A.	-
LD_{50} ratas	1300 mg/kg	1000 mg/kg	1270 mg/kg	-

[a]Basado en el sistema de clasificación MFPA-704 M, [b]límite de exposición permisible en el aire: [Criterio de acción protector (PAC)], [c]Peligro de sensibilización de la piel, [D]Concentración permisible en el agua (Rusia MAC), [f]Inhalación, ingestión y adsorción en la piel (Pohanish, 2006)

***Tabla 7.2**: Niveles tóxicos de los diferentes aminofenoles.*

7.1.4.- Aplicaciones de los Aminofenoles

Los aminofenoles son intermediarios muy versátiles cuyo uso principal es el de precursores de síntesis; sus productos están representados en casi todos los quitamanchas y tintes. Tanto el 2- como el 4-aminofenol, son fuertes agentes reductores que se emplean como reveladores fotográficos (Diaconu et al., 2012; Wang y Barlaz, 1997; Zaharia et al., 2012) bajo los nombres comerciales de Atomal y Ortol (2-aminofenol); Activol, Azol, Certinal, Citol, Paranol, Rodinol, Unal, y Ursol P (4-aminofenol), los cuales pueden usarse solos o mezclados con hidroquinona. La sal de oxalato de 4-aminofenol se comercializa bajo el nombre de Kodelon. También actúan como inhibidores de la corrosión en las pinturas, y como agentes lubricantes anticorrosivos en combustibles para motores de dos tiempos. Como resultado de la estrecha proximidad de los grupos amino e hidroxilo en el anillo bencénico y su facilidad de condensación con reactivos adecuados, el 2-aminofenol es un intermedio principal en la síntesis de sistemas heterocíclicos como oxiquinolinas, fenoxacinas y benzoxazoles. Estos últimos compuestos han sido utilizados como inhibidores de la inflamación, y otros derivados tienen potencial como agentes antialérgicos. Además, el 2-aminofenol es específicamente usado para, proteger la piel del sol, la piel, y como tinte de pelo cuyos colores van desde grises hasta un marrón amarillento. También se ha encontrado aplicación en la determinación y extracción de ciertos metales preciosos.

El 3-aminofenol ha sido utilizado como un estabilizador de termoplásticos que contienen cloro, aunque su principal uso es como intermedio en la producción de ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico, un tuberculostático. Este isómero, también es empleado como colorante, o como molécula aglomerante en tintes para el cabello. También se utiliza en la producción de antipiréticos y analgésicos y la producción de esos derivados representa un uso importante de este compuesto. El 4-aminofenol, también se utiliza para pintar la madera, pieles y plumas (Duan et al., 2013; Mitchell et al., 2004).

7.1.5.- Antecedentes de estudios realizados

San et al., 2001; investigaron experimentalmente y teóricamente la cinética de degradación del 3-aminofenol utilizando como fotocatalizador Degusa P25. Los resultados determinaron, que la cinética de degradación era de primer orden. También, determinaron el efecto que se produce en la velocidad de degradación al variar la carga del catalizador, la concentración inicial del 3-aminofenol, y al agregar agentes aceptores

de electrones como H_2O_2, $K_2S_2O_8$, y $KBrO_3$. En este punto, encontraron que la constante de velocidad aparente depende de la concentración inicial del 3-aminofenol, y mejora significativamente al agregar aceptores de electrones. Además, con la intención de predecir los intermedios principales, utilizaron el método MP3 semi-empírico para optimizar la geometría de los reactantes, productos y complejos del estado de transición. Los caculos de los orbitales moleculares, los realizaron utilizando el método de campo autoconsistente (SCF), utilizando RHF restringido o UHF no restringido dependiendo de la multiplicidad de cada especie. Basándose en los cálculos de mecánica cuántica, mediante la teoría del estado de transición, determinaron las constantes de velocidad de las cuatro vías de reacciones posibles, y observaron que el intermedio principal más probable es el radical 1,4-dihidroxi-3-amino-ciclohexa-2,5-dienilo, que luego forma el 2-aminohidroquinona.

Maurino et al., 1997; degradaron fotocatalíticamente al 2-, 3- y 4-aminofenol, entre otros compuestos aromáticos, utilizando TiO_2. Estos investigadores, determinaron que a pH < 6 se produce una buena mineralización (más de 90%) de los fenoles sustituidos, mientras que a pH = 11, observaron que el carbono orgánico era persistente. Además, determinaron que la cinética de degradación mostró un comportamiento de primer orden, cuyos valores de *k* fueron (4,5±0,3) x 10^{-2}, (5,0±0,5) x 10^{-2} y (6,7±0,7) x 10^{-2} min^{-1} para 2-, 3- y 4-aminofenol respectivamente (2- ≤ 3- < 4-aminofenol). En la degradación fotocatalítica, observaron que el grupo -NH_2 se transforma entre un 60-70 % a NH_4^+, y solamente se genera un 10% de NO_3^- cuando queda un 20% del carbono orgánico remanente. A tiempos más largos de irradiación, observaron una transformación lenta de los iones NH_4^+ a NO_3^-. Además, parece ser que la etapa inicial del proceso de conversión oxidativa, es la abstracción de electrones y/o la adición del radical hidroxilo para producir estructuras tipo semiquinonas o quinonimina, las cuales son reducidas eficientemente por la banda de conducción o los electrones capturados.

Araña et al., 2003; realizaron experimentos utilizando espectroscopia FTIR y diferentes compuestos derivados del fenol, entre ellos el 4-aminofenol, y demostraron que la modificación de las propiedades ácido-base de la superficie del catalizador, por la presencia de carbón activado (CA), cambia considerablemente la interacción de algunas moléculas y, por lo tanto, sus características fotocatalíticas. También, encontraron que el 4-aminofenol interactúa con la superficie de TiO_2 por medio del grupo amino,

mientras que en el catalizador que contiene CA la interacción ocurre por el grupo hidroxilo. Los estudios de caracterización realizados confirmaron los cambios en las propiedades acido-bases del catalizador. Además, observaron que el catalizador con menor contenido de CA mostraba un comportamiento fotocatalítico mejor que el TiO_2 no tratado, y los que tenían alto contenido de CA. Otro resultado importante del estudio fue, la eficiencia de los catalizadores bajo irradiación solar. Finalmente, de los resultados deducen que el CA no solo incrementa el área superficial del catalizador, las propiedades acido-base y el espectro UV, sino que también modifica su comportamiento fotocatalítico.

Karunakaran y Dhanalakshmi, (2008); realizaron pruebas cinéticas de degradación con luz solar, utilizando catalizadores de TiO_2 (anatasa), Fe_2O_3, CuO, ZnO, ZnS, ZrO_2, CdO, HgO, PbO, PbO_2 y $AlCl_3$. Estos investigadores encontraron que los sustratos o-, m- y p-aminofenol, entre otros compuestos, se degradaban mucho más lentamente que el fenol. Por otro lado, determinaron que la facilidad de degradación no se relacionaba ni con la liberación de electrones, ni con la capacidad de eliminación de un sustituyente o su posición en el anillo aromático. Además, encontraron que la eficiencia fotocatalítica no dependía de la energía band-gap del semiconductor.

En general, la orientación de los estudios fotocatalíticos relacionados con estos sustratos, presenta una orientación similar al resto de los sustratos estudiados. Sin embargo, es importante resaltar, que no existen suficientes estudios realizados con estos compuestos derivados del fenol.

7.2.- Resultados y Discusión

7.2.1.- Pruebas de fotólisis

En la Figura 7.2, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de fotólisis realizadas al 2-, 3- y 4-aminofenol. En dicha figura, se observa que a 120 min de irradiación la reducción de la mineralización es de apenas 1,0; 0,0 y 3 % para el caso del 2-, 3- y 4-aminofenol respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de reducción de la concentración fue de 12,0; 6,0 y 14,0 % para el 2-, 3- y 4-aminofenol. Por otro lado, los cromatogramas obtenidos por HPLC mostraron intermedios a muy bajas concentraciones en los casos del 3- y 4-aminofenol, lo que pudiera explicar el ligero descenso de la concentración, sin embargo, en el 2-aminofenol no se observaron intermedios hasta los 12 min de HPLC. En general, estos resultados muestran que tanto

la degradación como la mineralización observada en las pruebas de reactividad, son provocadas en casi su totalidad por el fotocatalizador en presencia de luz UV. Resultados similares ya han sido obtenidos por otros investigadores (San et al., 2001).

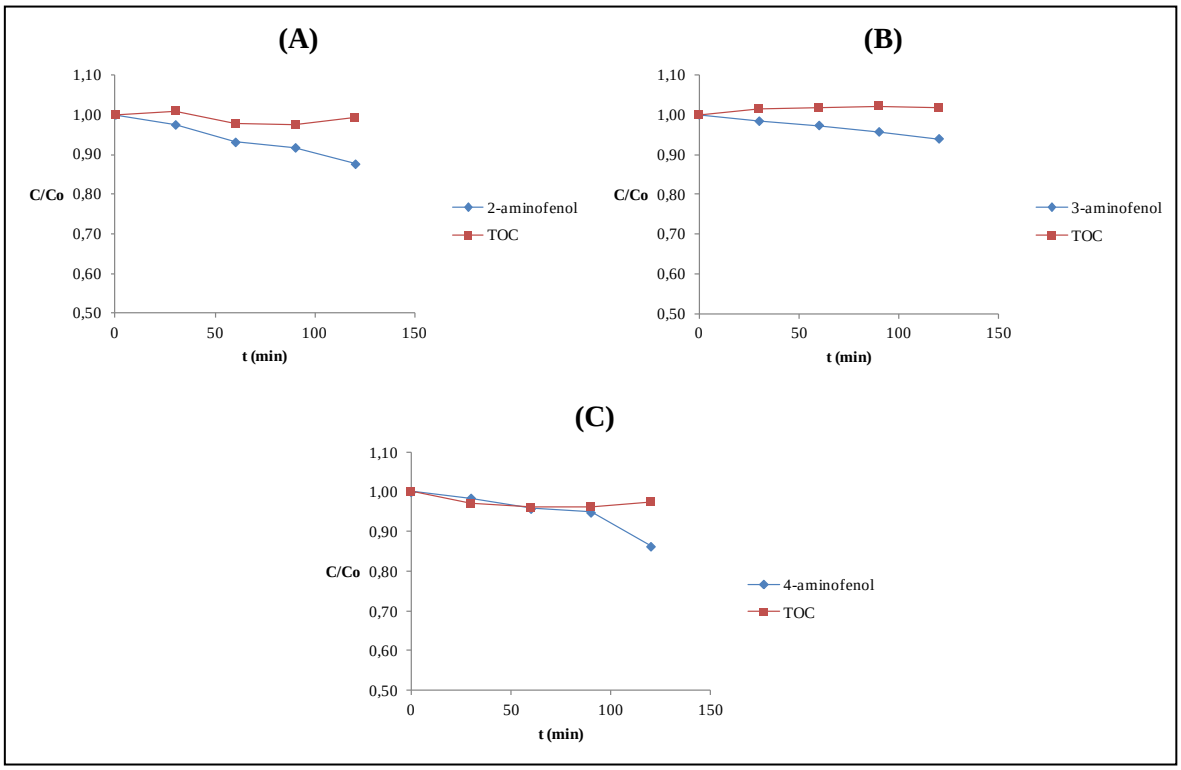


***Figura 7.2**: Fotólisis de 0,53 mM de (A) 2-aminofenol, (B) 3-aminofenol y (C) 4-aminofenol a pH 5.*

7.2.2- Estudios de degradación del 2-aminofenol

7.2.2.1.- Efecto de la concentración inicial del 2-aminofenol

El efecto de la concentración del 2-aminofenol en la velocidad inicial de degradación, fue estudiado utilizando los catalizadores TiO_2-750 y Degusa P25 y manteniendo constante la relación catalizador/disolución (1 $g.L^{-1}$) y a pH = 5. En la Figura 7.3, se puede observar que para el P25 la velocidad inicial de reacción se incrementa al aumentar la concentración de 0,00006 a 0,00012 M, sin embargo, incrementos adicionales de la concentración provocan una caída en la velocidad inicial de la reacción.

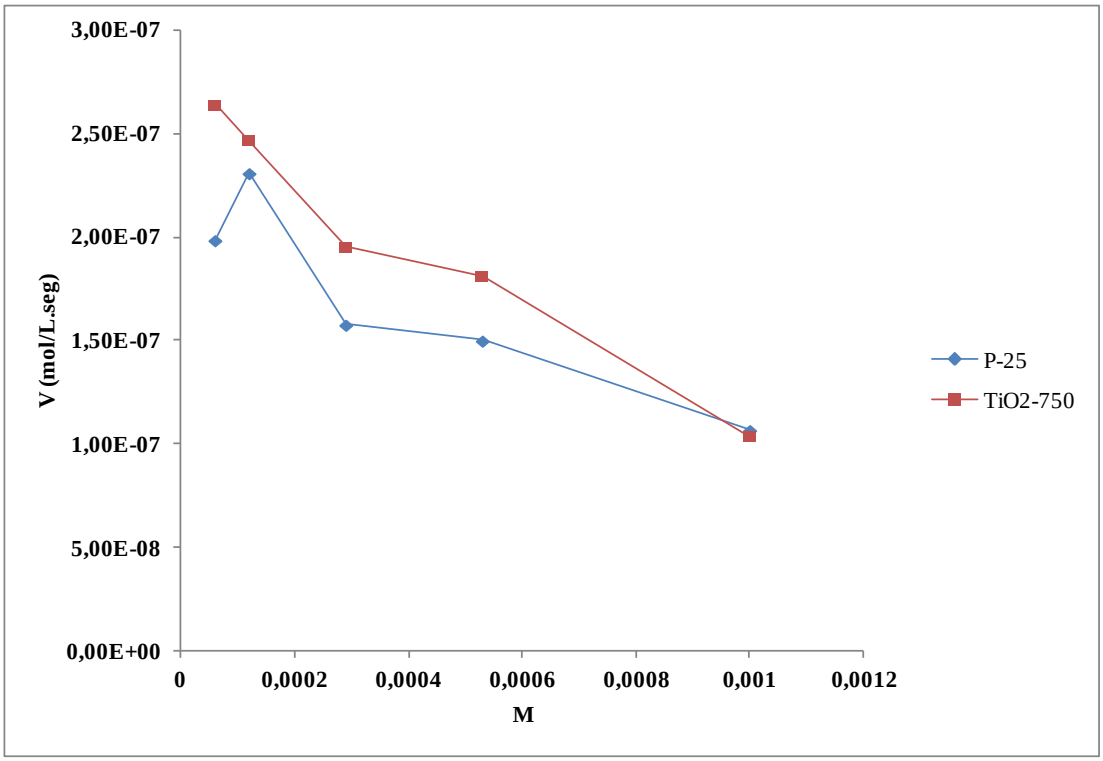


***Figura 7.3**: Velocidad inicial de reacción vs. Concentración molar del 2-aminofenol.*

En el caso de TiO_2-750, se observa claramente un descenso de la velocidad inicial de reacción a medida que se incrementa la concentración del sustrato. Nuevamente se repiten los mismos resultados discutidos en el apartado 5.2.2.1.

En la Figura 7.3, también se observa, que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son más altas, a excepción de cuando se utilizó 0,001 M donde los valores de velocidad son iguales en ambos catalizadores. Estas observaciones nuevamente indican una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 7.4, se representa la cinética de degradación de 2-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración del sustrato se ralentiza la cinética de fotodegradación. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de 2-aminofenol fue ≤ 35,00% cuando se utilizó el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ que 31,44%. A 1800 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 40,18 y 31,97% para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, tomando como referencia el

tiempo de reacción de 1800 s, se observa que para el caso de P25 el porcentaje remanente de 2-aminofenol a 0,53 y 1 mM, fue de 50,29 y 75,14 % respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes fueron 54,81 y 78,94%. Estas observaciones, muestran que al aumentar la concentración de 2-aminofenol, el porcentaje de sustrato remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor. En general, el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación del 2-aminofenol.

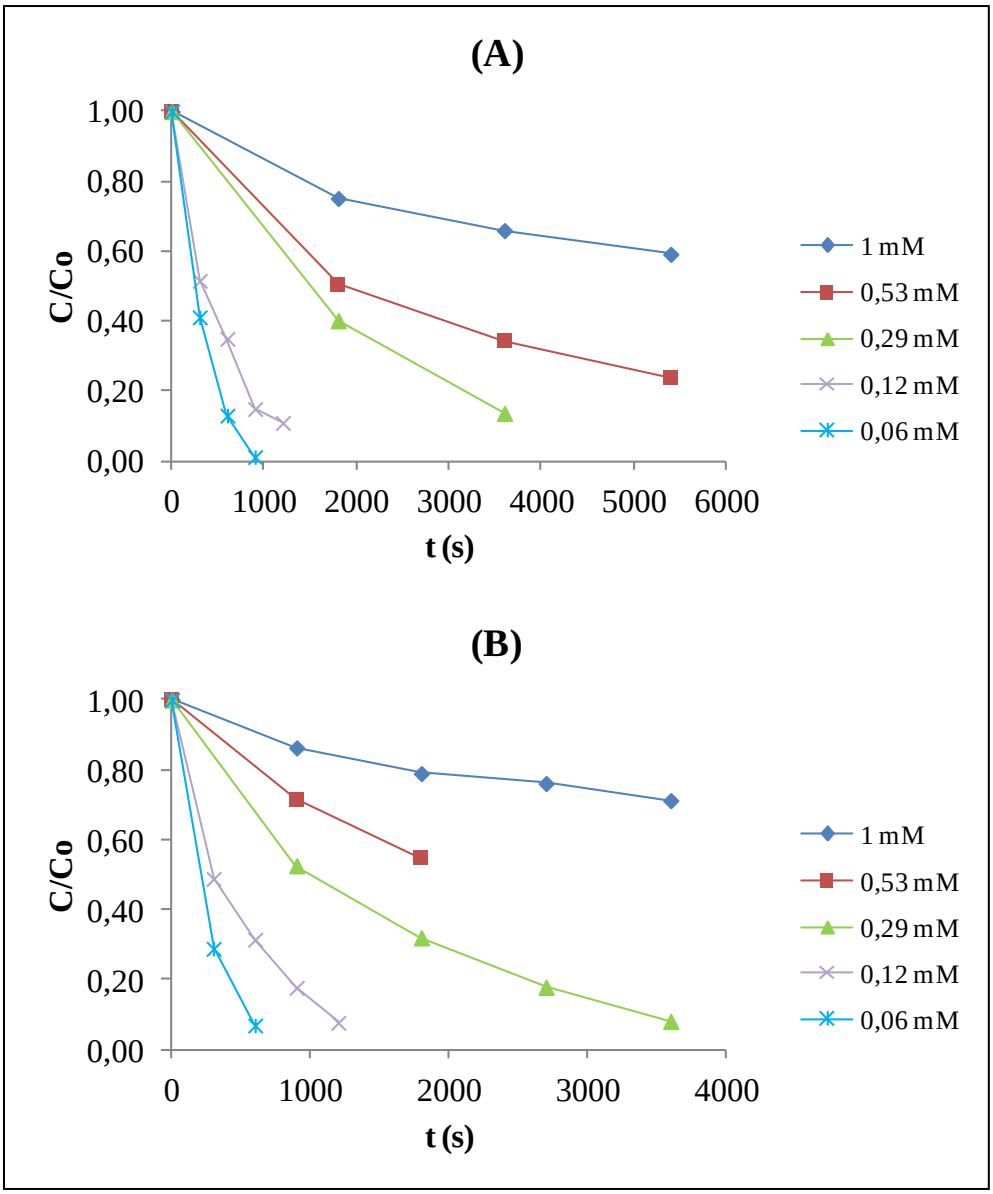


***Figura 7.4**: Evolución de la concentración del 2-aminofenol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 7.5, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 7.3 se presentan las constantes cinética aparentes de

primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores a 0,951.

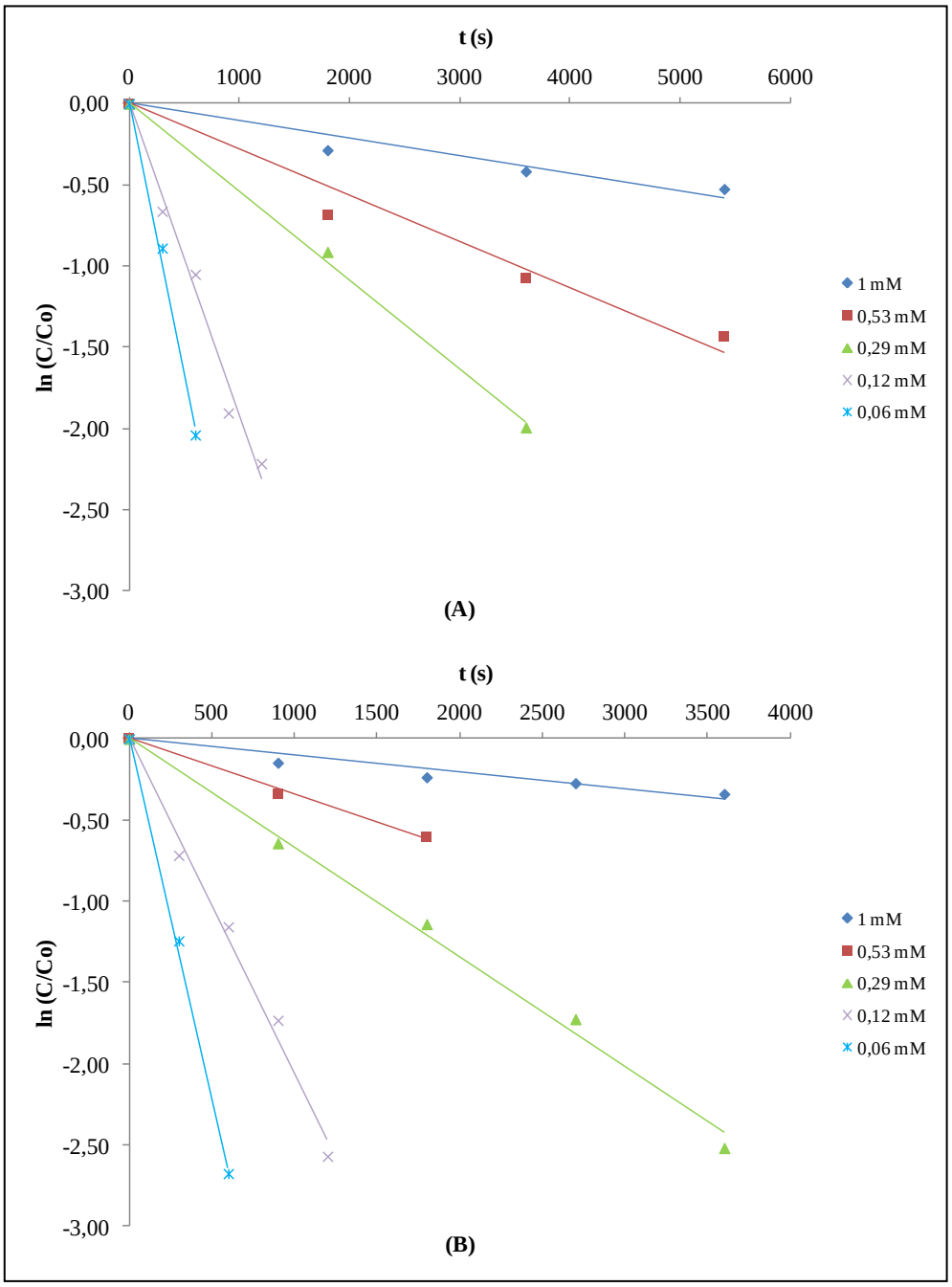


***Figura 7.5**: Ajuste a una cinética de orden 1 para la degradación de 2-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
P25	0,06	0,00006	33,1	0,996	0,993	1,99
	0,12	0,00012	19,2	0,991	0,983	2,31
	0,29	0,00029	5,44	0,998	0,997	1,58
	0,53	0,00053	2,83	0,981	0,962	1,50
	1	0,00100	1,07	0,959	0,919	1,07
TiO_2-750	0,06	0,00006	44,0	0,999	0,998	2,64
	0,12	0,00012	20,6	0,994	0,989	2,47
	0,29	0,00029	6,73	0,997	0,994	1,95
	0,53	0,00053	3,42	0,997	0,994	1,81
	1	0,00100	1,04	0,951	0,904	1,04

***Tabla 7.3**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones de 2-aminofenol.*

7.2.2.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del 2-aminofenol

En la Figura 7.6, se muestra el efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación de 2-aminofenol para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B). La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

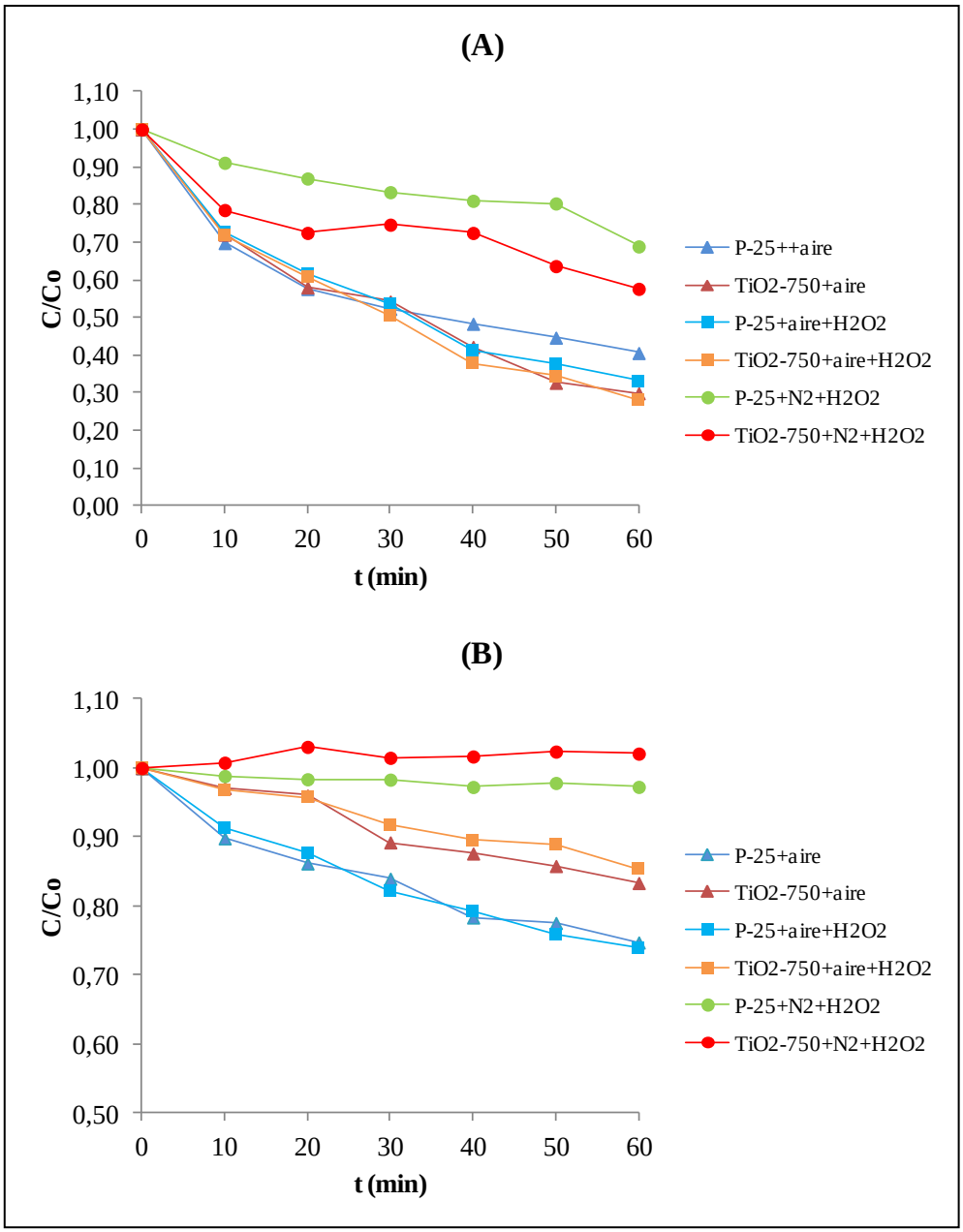


***Figura 7.6**: Cinética de degradación del 2-aminofenol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 y TiO_2-750 (A) y TOC (B).*

En la Figura 7.6A, se observa que al utilizar el sistema P25+aire+H_2O_2 la cinética de degradación mejora ligeramente, luego de los 30 min de reacción, en relación al sistema P25+aire, y los porcentajes remanentes fueron 33 y 41 % respectivamente. Para el sistema TiO_2-750+aire+H_2O_2, la cinética de degradación del sustrato fue prácticamente similar a la del sistema TiO_2-750+aire, y los porcentajes remanentes fueron 28 y 30 % respectivamente, lo que significa que la presencia de H_2O_2 no mejora la cinética de degradación del sustrato. En la Figura 7.6B, se puede observar que la evolución de la mineralización al utilizar el catalizador P25, es mejor que la del

TiO_2-750, y prácticamente no hay diferencias entre los sistemas implementados (P25+aire+H_2O_2 y P25+aire). En el caso de TiO_2-750, se observa un ligero empeoramiento al utilizar el sistema TiO_2-750+aire+H_2O_2, en relación a TiO_2-750+aire.

Las causas del efecto inhibidor o acelerador del H_2O_2, ya han sido explicadas con mucho detalle en apartado 5.2.2.2.

En la Figura 7.6A, también se observa que al sustituir el aire por N_2 el porcentaje remanente para P25+H_2O_2 y TiO_2-750+H_2O_2 es de 69 y 58% respectivamente. Estos resultados, confirman nuevamente la importancia de la reacción entre los radicales $O_2^{\bullet-}$ (ecuación (5.7)) y el 2-aminofenol o sus intermedios en presencia de aire, ya que es posible observar una reducción significativa de la fotoactivad en los experimentos realizados con N_2 y H_2O_2, tal como se ha observado y explicado en capítulos anteriores.

7.2.2.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 7.7, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales del 2-aminofenol obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 7.4, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

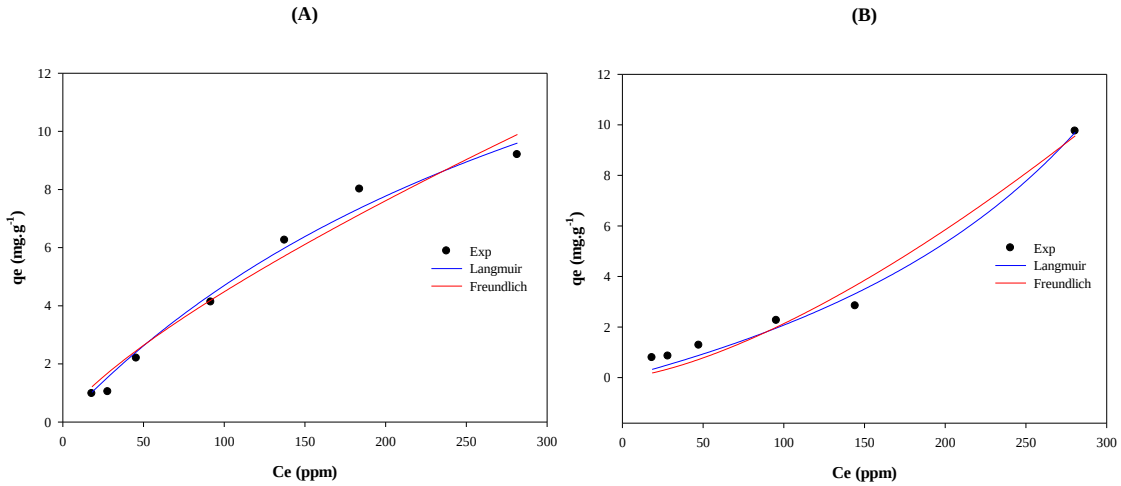


***Figura 7.7**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich del 2-aminofenol en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
2-aminofenol	P25	22,8077	0,0026	0,9846	0,1323	1,3074	0,9692
	TiO_2-750	-9,4444	-0,0018	0,9862	0,0026	0,6880	0,9717

***Tabla 7.4**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción del 2- aminofenol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 7.7, se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución, tiende a ser lineal hasta la máxima concentración ensayada sin lograr alcanzar la *meseta*. Por otro lado, a pesar de haberse obtenido valores de R^2 relativamente buenos, en la tabla 7.4 se observa que la constante de Langmuir es negativa para el TiO_2-750, lo que significa que este modelo es insuficiente para explicar el proceso de adsorción, tal como se ha comentado en capítulos anteriores. Por otro lado, la característica esencial del modelo de Langmuir puede ser expresada en términos de un factor de separación adimensional, R_L. En este caso, los valores de R_L para P25 y TiO_2-750 fueron 0,5618 y 2,1739 respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción no es favorable para el TiO_2-750. Por otro lado, al aplicar el modelo de Freundlich se observó que la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es 50,88 veces mayor que la del TiO_2-750. Además, en los resultados obtenidos se aprecia claramente que los valores de n solo favorecen al P25, lo que representa una buena adsorción en este catalizador (Hameed et al., 2009). Los resultados obtenidos en ambos modelos, muestran que son adecuados para representar la adsorción del 2-aminofenol en el catalizador P25, sin embargo, ninguno es adecuados para el TiO_2-750.

7.2.2.4.- Interpretación de los espectros FTIR del 2-aminofenol

En la Figura 7.8, se muestra el espectro de referencia del 2-aminofenol (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y TiO_2-750 (c), y en la Tabla 7.5 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los aminofenoles.

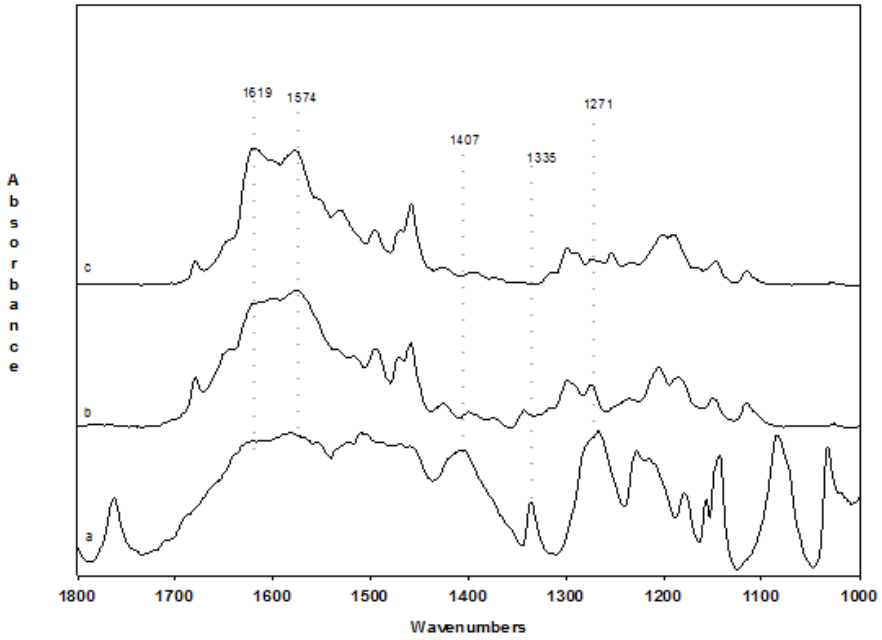
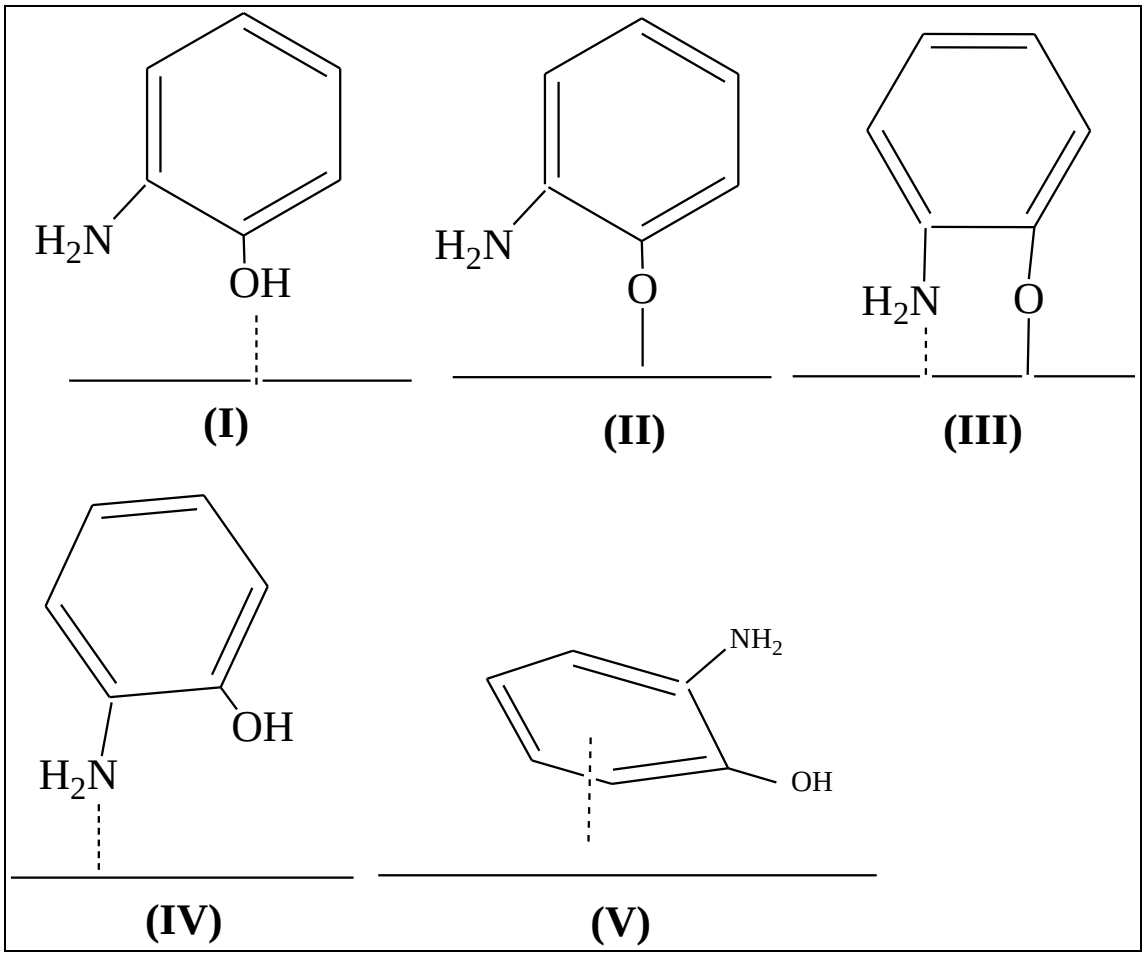


Figura 7.8: Espectro de FTIR de referencia de 2-aminofenol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).

Asignación	Número de onda
δOH	1383
νC-C aromático	1561
δNH_2	1604
CN	1337
νC-O	1255

Tabla 7.5: Asignaciones de los grupos funcionales.

La interacción del 2-aminofenol sobre la superficie de los catalizadores puede tener lugar mediante las siguientes estructuras:



***Esquema 7.1**: Posibles interacciones entre el 2-aminofenol y la superficie del fotocatalizador.*

En los espectros de interacción del 2-aminofenol con el P25, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la conjugación entre el N y el anillo aromático δC-N a 1335 cm^{-1}, además, se observan pequeñas bandas en la región comprendida entre 1280-1180 que pudieran corresponder a la tensión νC-N alifática (Ortega y Blanco, 1982). También, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción tipo III:

- ❖ interacción perpendicular entre el sustrato y la superficie del catalizador de tipo aminolato, con disociación del hidrógeno del grupo -O-H.
- ❖ interacción del grupo $–NH_2$ con la superficie del catalizador.

Con respecto a la interacción del 2-aminofenol con el TiO_2-750, se observa la desaparición total de las bandas atribuidas a la conjugación entre el N y el anillo

aromático δC-N a 1335 cm^{-1}, y al igual que para el caso del P25, también se observan pequeñas bandas en la región comprendida entre 1280-1180 que pudieran corresponder a la tensión νC-N alifática. También, se observa la desaparición total de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción semejante a la del P25.

Una interacción tipo perpendicular, como la planteada en estos estudios, puede ocupar un mayor número de sitios activos en el fotocatalizador y, por lo tanto, disminuir su fotoactividad.

7.2.2.5.- Estudios de toxicidad del 2-aminofenol con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 7.9, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

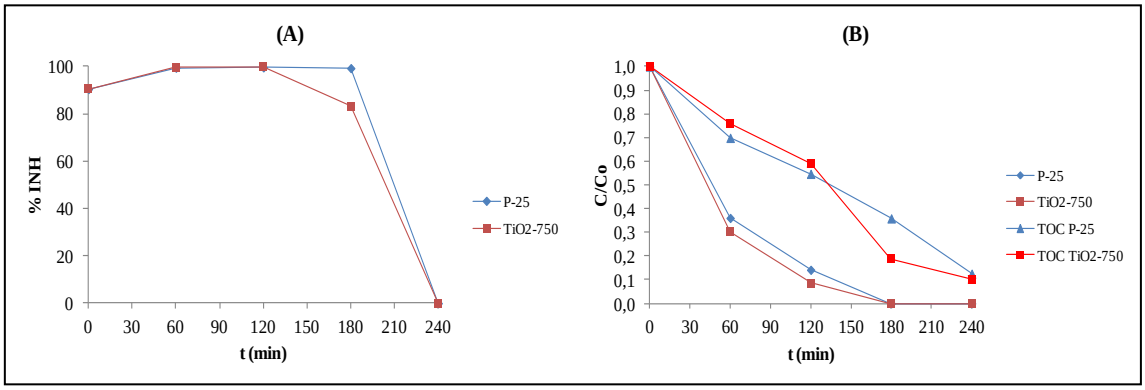


Figura 7.9: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750.

En la Figura 7.9A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 90,49% de INH, lo que significa que 0,53 mM de 2-aminofenol son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que hasta 120 min de reacción la toxicidad se mantiene por encima del 99 % de INH. Luego de dos horas de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir en el TiO_2-750, mientras que en P25 se mantiene sobre el 99 % de INH. Al igual que en los capítulos anteriores se observa, que a pesar de la desaparición total del 2-aminofenol a 180 min (figura 6.9B), los valores de toxicidad se mantienen por encima del 83 % de INH, lo que significa que los productos

intermedios sin degradar son más tóxicos que el compuesto parental. Por otro lado, a 240 min de reacción se observa un %INH de 0,0 para ambos catalizadores, lo que significa que las muestras han sido detoxificadas totalmente.

Con respecto a la fotodegradación, Figura 7.9B, se observa que a 120 min la fracción de 2-aminofenol remanente es de 0,14 y 0,09 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Sin embargo, a ese mismo tiempo de reacción, la fracción de TOC fue de 0,55 y 0,59 para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Los altos valores de TOC remanente, posiblemente se deban a las mismas razones explicadas en el apartado 5.2.2.5. Por otro lado, a pesar de que a 240 min de reacción ambos catalizadores han detoxificado completamente 0,53 mM de 2-aminofenol, las fracciones de TOC remanentes se mantienen en 0,13 y 0,10 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que las bajas concentraciones de intermedios existentes no son tóxicas para los organismos utilizados.

7.2.3.- Estudios de degradación del 3-aminofenol

7.2.3.1.- Efecto de la concentración inicial del 3-aminofenol

En la Figura 7.10, se representan las velocidades iniciales de reacción versus las diversas concentraciones ensayadas. Al igual que para el caso de 2-aminofenol, se puede observar en el P25 que la velocidad inicial de reacción se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial del 3-aminofenol, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir rápidamente, mientras que para TiO_2-750 se observa una disminución progresiva de la velocidad inicial, a medida que se incrementa la concentración del sustrato. Las razones de este comportamiento ya han sido explicadas en capítulos anteriores.

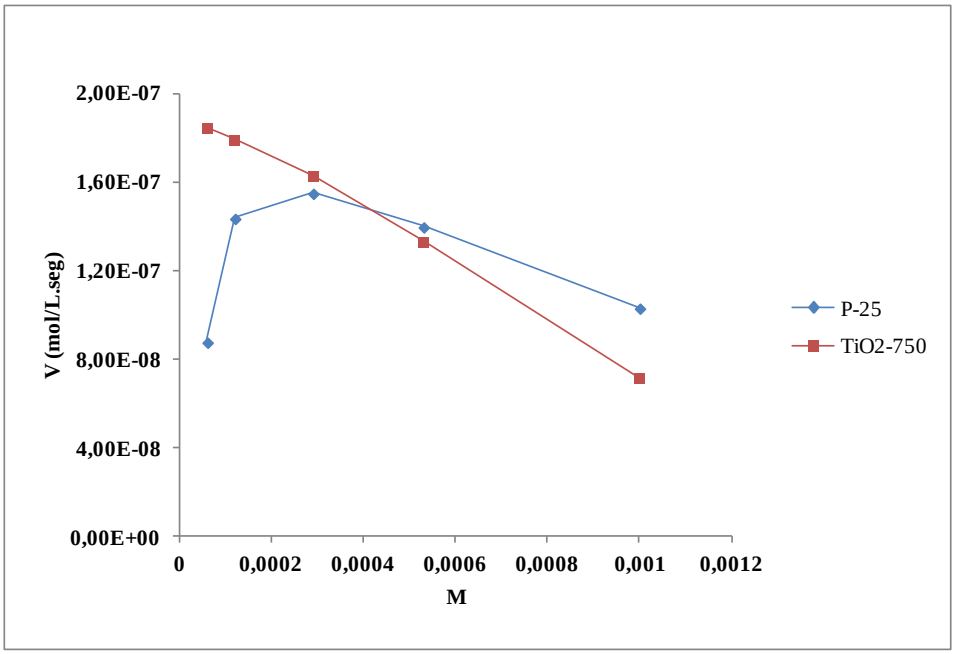


***Figura 7.10**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del 3-aminofenol.*

En la Figura 7.10, también se observa, que hasta 0,00029 M el fotocatalizador de TiO_2-750 muestra velocidades iniciales de reacción mayores que las del P25, sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M las velocidades iniciales de TiO_2-750 tienden a ser menores que las del P25. Las observaciones anteriores, pudieran indicar que los sitios activos de TiO_2-750 se saturan de una forma más rápida que los del P25, además, se observa un empeoramiento de la fotoactividad del TiO_2-750 a concentraciones mayores que 0,00029 M.

En la Figura 7.11, se representa la cinética de degradación de 3-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales.

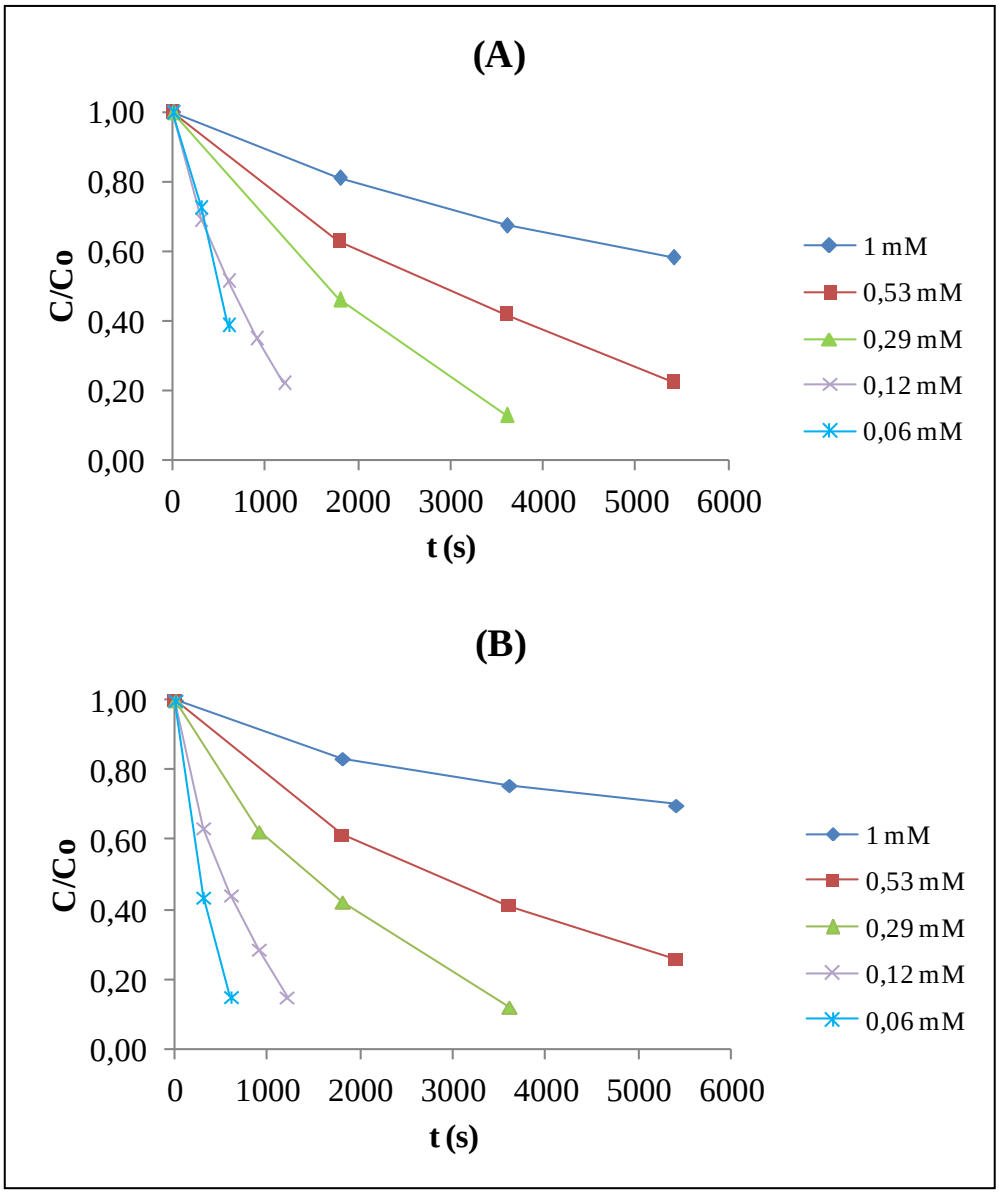


***Figura 7.11**: Evolución de la concentración del 3-aminofenol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Al igual que en los casos anteriores, se observa una ralentización de la cinética de fotodegradación a medida que se incrementa la concentración del sustrato. Además, se observa que a 600 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de 3-aminofenol fue ≤ 51,77% cuando se utilizo el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ a 44,20%. A 1800 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 46,33 y 42,28 % para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, se observa que a 3600 s el porcentaje remanente de 3-aminofenol a 0,53 y 1 mM, fue de 41,92 y 67,56% para el P25, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los porcentajes

fueron 41,19 y 75,71%. Estas observaciones muestran, al igual que la Figura 7.10, que a partir de 0,53 mM la eficiencia del fotocatalizador de TiO_2-750 empeora.

En la Figura 7.12, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 7.6 se presentan las constantes cinética aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores que 0,971.

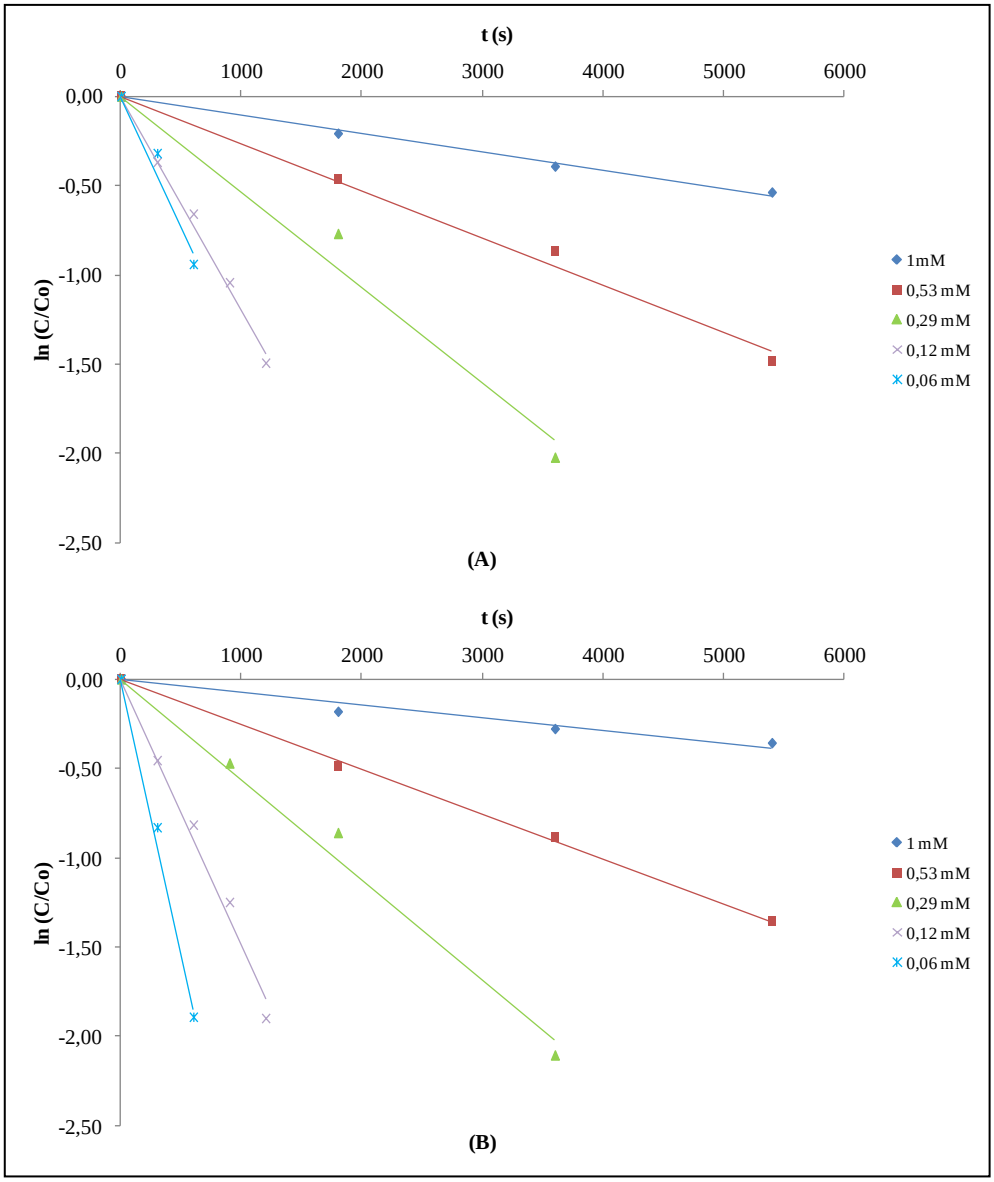


***Figura 7.12**: Ajuste a una cinética de orden 1 para la degradación del 3-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	14,66	0,980	0,960	0,88
	0,12	0,00012	11,98	0,997	0,994	1,44
P25	0,29	0,00029	5,35	0,989	0,978	1,55
	0,53	0,00053	2,64	0,995	0,991	1,40
	1	0,00100	1,03	0,996	0,992	1,03
	0,06	0,00006	30,78	0,997	0,994	1,85
	0,12	0,00012	14,93	0,993	0,987	1,79
TiO_2-750	0,29	0,00029	5,62	0,993	0,987	1,63
	0,53	0,00053	2,51	0,999	0,998	1,33
	1	0,00100	0,72	0,971	0,943	0,72

***Tabla 7.6**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones del 3-aminofenol.*

7.2.3.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del 3-aminofenol

En la Figura 7.13, se muestra el efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del 3-aminofenol para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B). La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

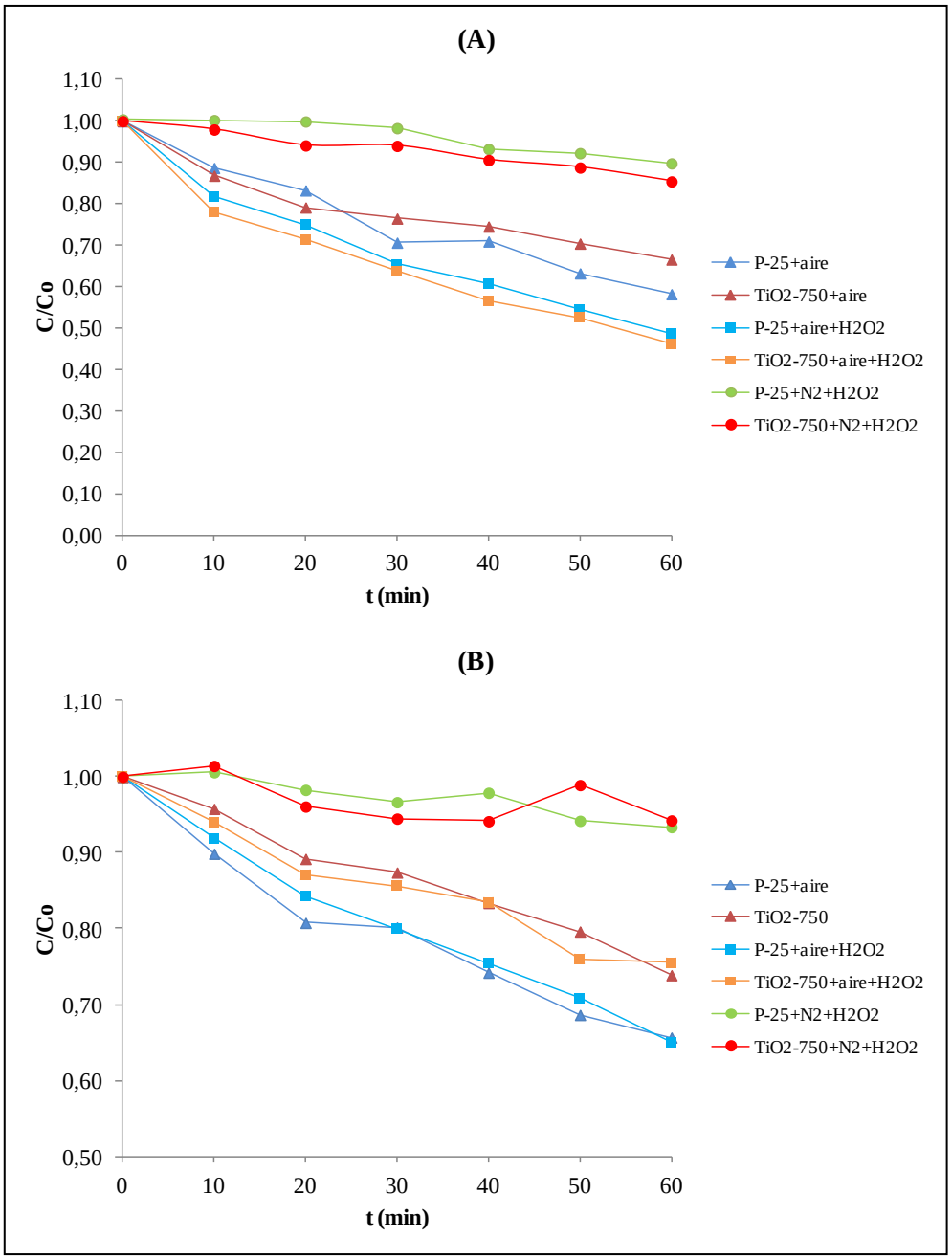


***Figura 7.13**: Cinética de degradación del 3-aminofenol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 y TiO_2-750 (A) y TOC (B).*

En la Figura 7.13A, se puede observar que al comparar los sistemas aire y aire+H_2O_2 el porcentaje remanente de 3-aminofenol disminuyó de 58,19 a 48,56 % para el caso de P25, mientras que para TiO_2-750 la reducción fue de 66,58 a 46,06 %. Estos resultados muestran que el H_2O_2 mejora la cinética de la fotodegradación en ambos catalizadores. Además, se observa que el catalizador P25 en presencia de aire es ligeramente más eficiente que el TiO_2-750 en la fotodegradación del 3-aminofenol, sin

embargo, ambos catalizadores en presencia de aire+H_2O_2 presentan cinéticas de degradación muy similares.

En la Figura 7.13B, se pueden observar mineralizaciones similares en los sistemas P25+aire y P25+aire+H_2O_2, así como también, en los sistemas TiO_2-750+aire y TiO_2-750+aire+H_2O_2, además, se observa una mejor fototoactividad por parte del catalizador P25 hasta los 60 min de reacción. Las causas del efecto inhibidor o acelerador del H_2O_2, ya han sido explicadas con mucho detalle en capítulos anteriores.

En la Figura 7.13A y 7.13B, también se observa que al sustituir el aire por N_2 la cinética de la fotodegradación se ralentiza, y el porcentaje remanente de TOC para TiO_2-750+H_2O_2 y P25+H_2O_2 aumenta a 93 y 94% respectivamente. Estas observaciones son similares a las vistas y discutidas en capítulos anteriores.

7.2.3.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 7.14, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales del 3-aminofenol obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 7.7, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

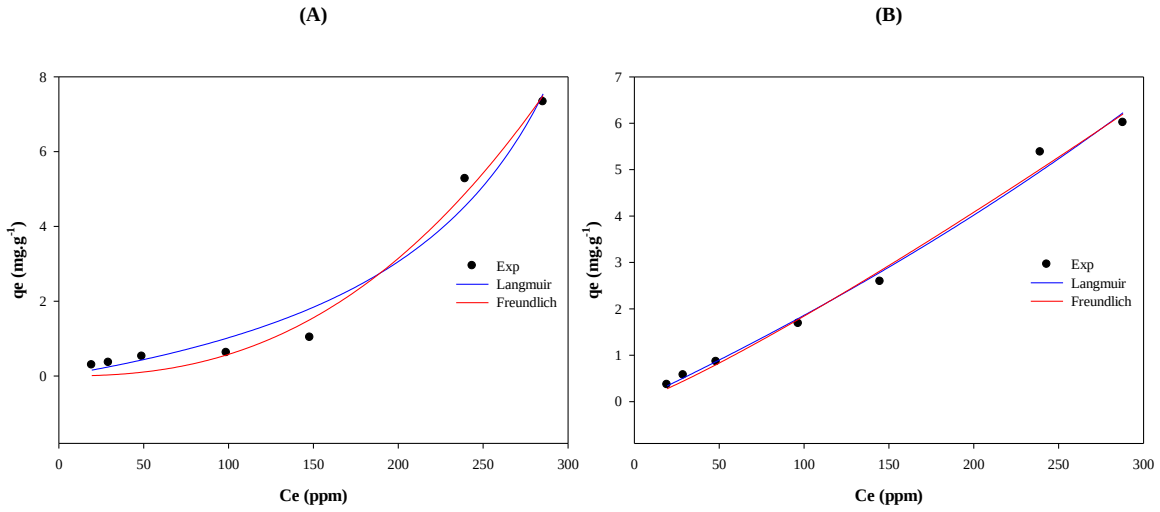


***Figura 7.14**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich de 3-aminofenol en 2g.L^{-1}de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
3-aminofenol	P25	-3,08	-0,0025	0,9726	$7{,}51 \times 10^{-6}$	0,4093	0,9843
	TiO_2-750	-24,71	-0,0007	0,9914	0,0094	0,8722	0,9920

***Tabla 7.7**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción de 3-aminofenol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 7.14 se observa que la relación existente entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución es parecida a la observada en el caso de 2-aminofenol, y no se logra alcanzar la meseta que indica la saturación del catalizador. Además, en la Tabla 7.7 se observan valores negativos en las constantes de Langmuir, indicando que este modelo es insuficiente para explicar los procesos de adsorción que ocurren en ambos catalizadores. Por otro lado, los valores de R_L fueron 4,00 y 1,25 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo cual significa que el proceso de adsorción es desfavorable para ambos catalizadores.

En la Tabla 7.7, se observa que al aplicar el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es 1251,66 veces menor que la del TiO_2-750. Sin embargo, en ambos catalizadores los valores de n son inferiores a uno, lo que representa una mala adsorción. Los resultados obtenidos en ambos modelos, muestran que ninguno es adecuado para representar la adsorción del 3-aminofenol en los catalizadores ensayados.

7.2.3.4.- Interpretación de los espectros FTIR del 3-aminofenol

En la Figura 7.15, se muestra el espectro de referencia del 3-aminofenol (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y con el TiO_2-750 (c), y en la Tabla 7.5 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los aminofenoles.

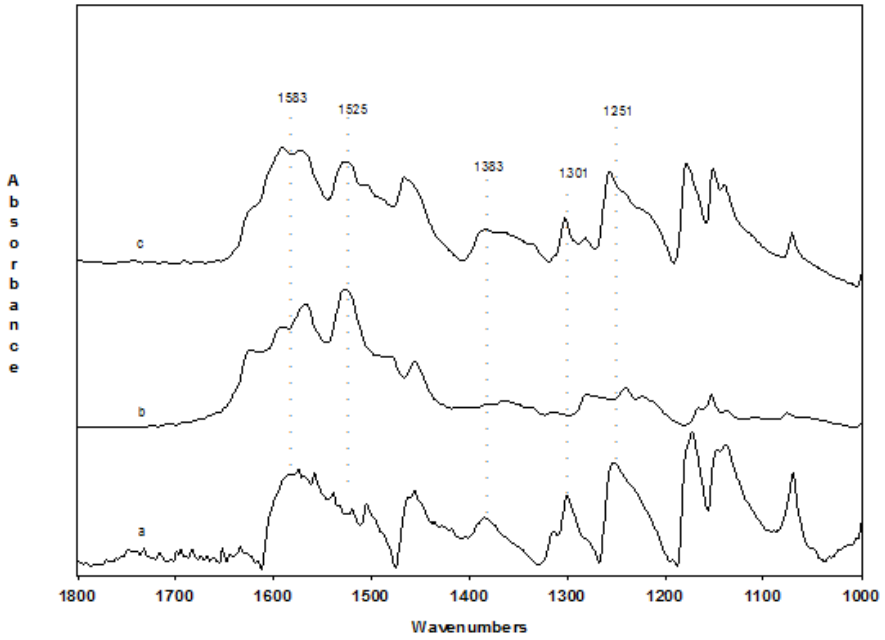
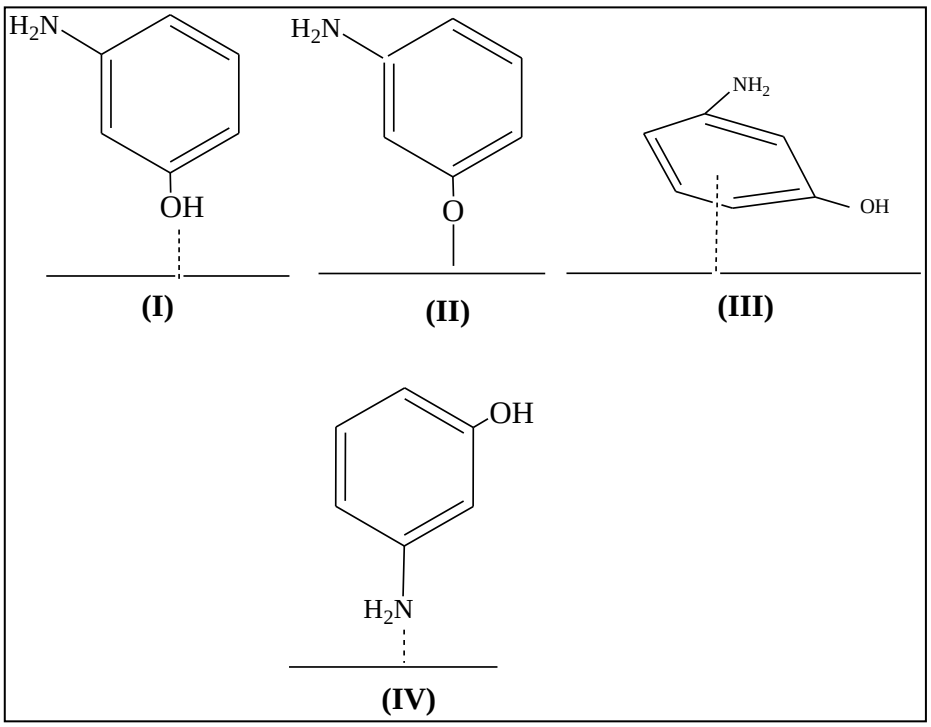


Figura 7.15: Espectro de FTIR de referencia de 3-aminofenol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).

La interacción del 3-aminofenol con la superficie del catalizador puede tener lugar mediante las reacciones mostradas en el esquema 7.2:



Esquema 7.2: Posibles interacciones entre el 3-aminofenol y la superficie del fotocatalizador.

En el espectro obtenido de la interacción del 3-aminofenol con el P25, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la conjugación entre el N y el anillo aromático δC-N a 1301 cm^{-1}, además, se observan pequeñas bandas en la región comprendida entre 1280-1180 cm^{-1} que pudieran corresponder a la tensión νC-N alifática (Ortega y Blanco, 1982). También, se observa la desaparición de la banda de vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción tipo IV:

- interacción del grupo $–NH_2$ con la superficie del catalizador.

Con respecto a la interacción del 2-aminofenol con el TiO_2-750, se observa una reducción de la intensidad relativa de las bandas atribuidas a la conjugación entre el N y el anillo aromático δC-N a 1301 cm^{-1}, y a la tensión νC-N alifática a 1251 cm^{-1}. También, se observa una reducción de la intensidad relativa de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción semejante a la del P25 pero más débil

Al igual que en el caso del 2-aminofenol, las interacciones planteadas para el 3-aminofenol, pueden ocupar un mayor número de sitios activos en el fotocatalizador y, por lo tanto, disminuir su fotoactividad.

7.2.3.5.- Estudios de toxicidad del 3-aminofenol con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 7.16, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

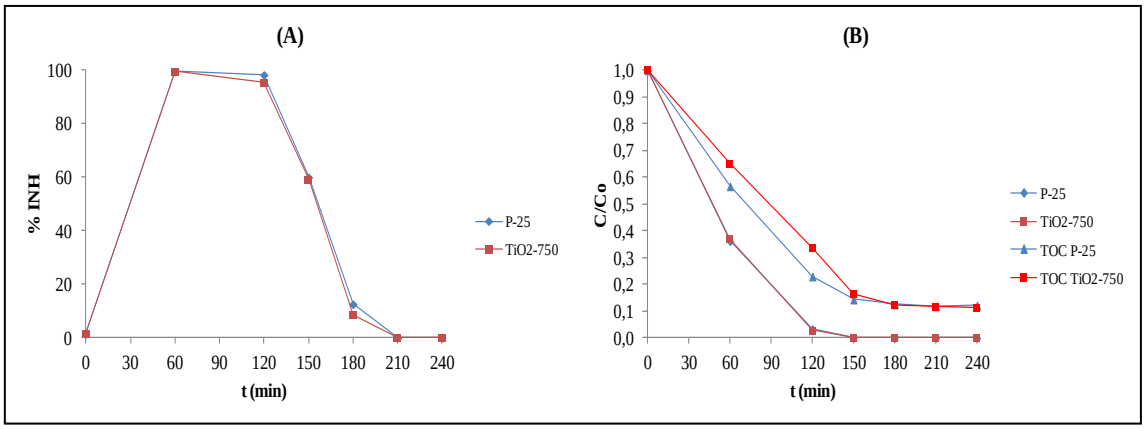


Figura 7.16: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750 (pH = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 o TiO_2-750).

En la Figura 7.16A, se observa que inicialmente la muestra presenta 0,0 % de INH, lo que significa que 0,53 mM de 3-aminofenol no son tóxicos para los agentes biológicos utilizados (< 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que hasta 120 min de reacción la toxicidad se mantiene por encima de 95,38 % de INH. Luego de los 120 min de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir progresivamente para ambos catalizadores. A los 180 min de reacción, el porcentaje de INH fue de 12,56 y 8,44 para el P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo que significa que la muestra tratada con TiO_2-750 ha dejado de ser toxica (< 10 % INH), mientras que la del P25 lo sigue siendo. A partir de los 210 min de reacción, ambos catalizadores han detoxificado completamente las muestras de 3-aminofenol.

En la Figura 7.16 (B), se observa que a pesar de la desaparición total del 3-aminofenol a los 150 min de reacción (para P25 y TiO_2-750), los valores de toxicidad se mantienen elevados, lo que significa que los productos intermedios formados son más tóxicos que el compuesto parental. Además, se observan valores de TOC constantes, en ambos catalizadores, a partir de 150 min de reacción, lo que pudiera estar indicando la presencia de intermedios recalcitrantes o resistentes a la fotodegradación.

7.2.4- Estudios de degradación del 4-aminofenol

7.2.4.1.- Efecto de la concentración inicial del 4-aminofenol

En la Figura 7.17, se representan las velocidades iniciales de reacción versus las diversas concentraciones ensayadas.

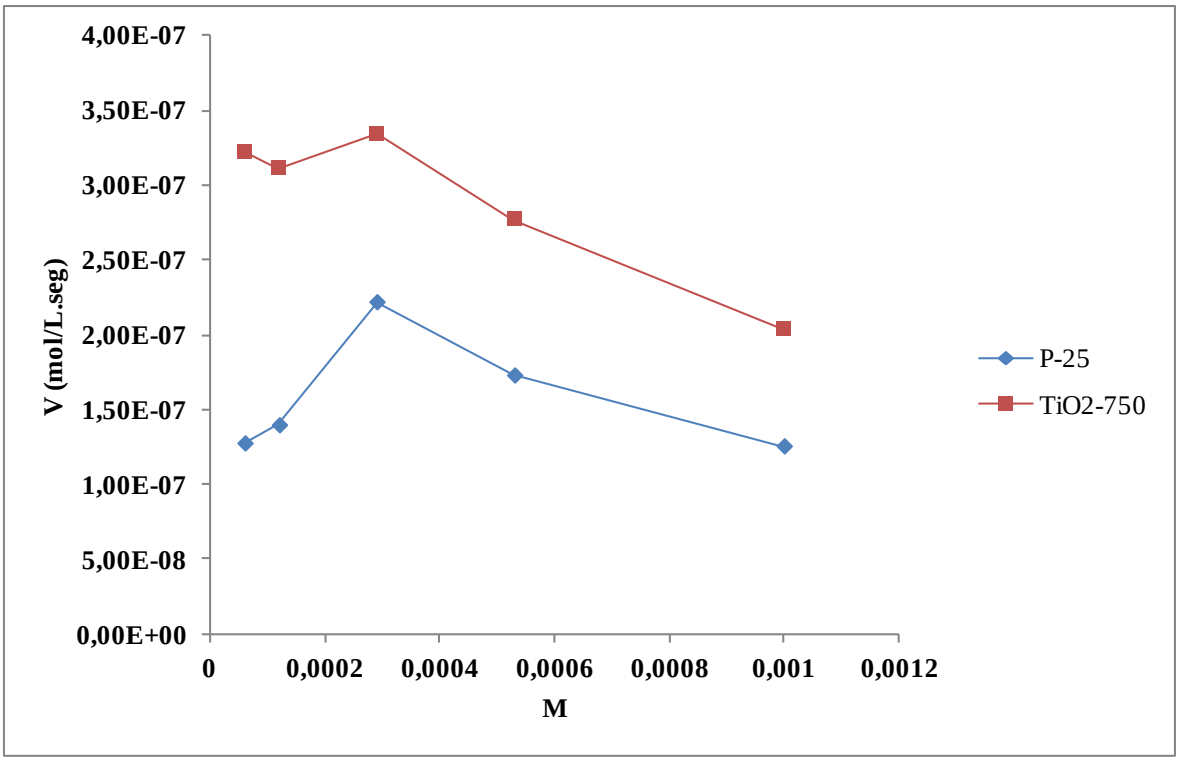


***Figura 7.17**: Velocidad inicial de reacción vs. concentración molar del 4-aminofenol (pH = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 o TiO_2-750).*

En la Figura 7.17, se observa un comportamiento diferente al mostrado por los isómeros 2- y 3-aminofenol. En este caso, se observa que para ambos catalizadores ocurre un incremento de la velocidad inicial de reacción a medida que aumenta la concentración inicial del 4-aminofenol. Sin embargo, a concentraciones mayores que 0,00029 M la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir rápidamente en ambos catalizadores. Las razones de este comportamiento ya han sido explicadas en capítulos anteriores**.**

En la Figura 7.17, también se observa que al utilizar el fotocatalizador de TiO_2-750 las velocidades iniciales de reacción son por lo menos 1,51 veces mayor que la del fotocatalizador P25, lo que pudiera indicar una mejor fotoactividad por parte de este fotocatalizador.

En la Figura 7.18, se representa la cinética de degradación del 4-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales.

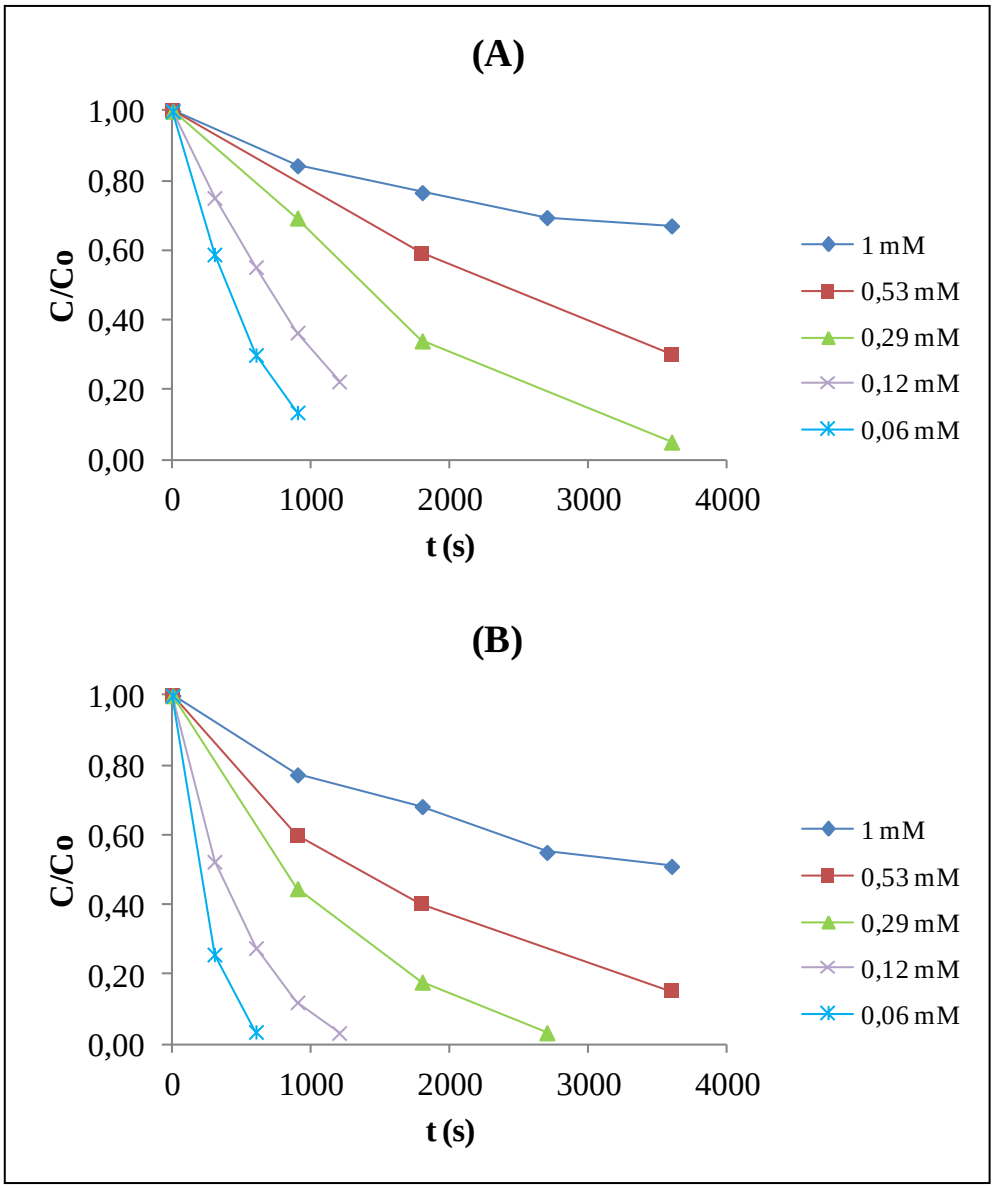


***Figura 7.18**: Evolución de la concentración del 4-aminofenol durante su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

En la Figura 7.18, se observa una ralentización de la cinética de fotodegradación a medida que se incrementa la concentración del 4-aminofenol. Además, se observa que a 900 s de reacción y a concentraciones de 0,06 y 0,12 mM, el porcentaje remanente de 4-aminofenol fue ≤ 36,44 % cuando se utilizo el fotocatalizador P25, sin embargo, en el caso del fotocatalizador TiO_2-750 el porcentaje remanente fue ≤ a 11,99 %. A 1800 s de reacción y 0,29 mM, el porcentaje remanente fue de 34,07 y 17,80 % para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Además, se observa que en catalizador P25 a 3600 s el porcentaje remanente de 3-aminofenol a 0,53 y 1 mM, fue de 29,92 y 67,07 % respectivamente, mientras que para el catalizador de TiO_2-750, en el mismo orden respectivo, los

porcentajes fueron 15,16 y 51,00 %. Estas observaciones muestran, que al aumentar la concentración de 4-aminofenol, el porcentaje de sustrato remanente para un mismo tiempo de reacción es cada vez mayor, además, queda claro que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente que el P25 en la fotodegradación del sustrato.

En la Figura 7.19, se muestra la forma lineal de la cinética de degradación del 4-aminofenol con P25 y TiO_2-750, y en la Tabla 7.8 se presentan las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), obtenidas de las pendientes de cada una de las rectas. Se puede observar claramente que la cinética de degradación es primer orden en todas las concentraciones estudiadas, ya que al representar el ln C/C_o vs t se obtiene una línea recta cuyos coeficientes de correlación fueron mayores que 0,959.

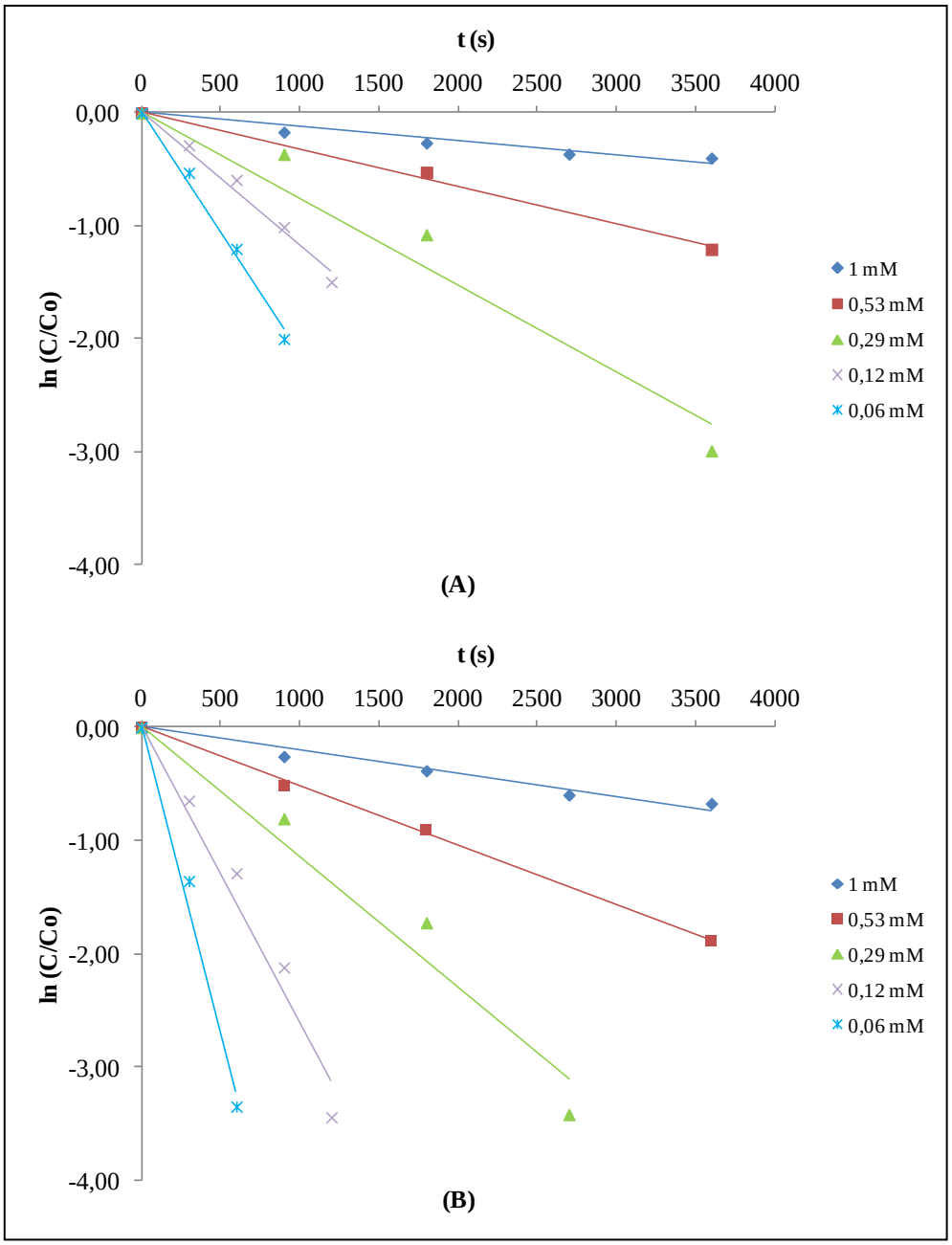


***Figura 7.19**: Ajuste a una cinética de orden 1para la degradación de 4-aminofenol a diferentes concentraciones iniciales, pH_o = 5 y 1 $g.L^{-1}$ de P25(A) y TiO_2-750 (B).*

Fotocatalizador	mM	M	$k^o.10^{-4}$ (s^{-1})	r	r^2	$V.10^{-7}$ (mol/L.s)
	0,06	0,00006	21,27	0,994	0,989	1,28
	0,12	0,00012	11,65	0,990	0,981	1,40
P25	0,29	0,00029	7,66	0,976	0,953	2,22
	0,53	0,00053	3,27	0,996	0,993	1,73
	1	0,00100	1,26	0,959	0,920	1,26
	0,06	0,00006	53,74	0,993	0,986	3,22
	0,12	0,00012	25,97	0,983	0,966	3,12
TiO_2-750	0,29	0,00029	11,53	0,979	0,958	3,34
	0,53	0,00053	5,23	0,999	0,998	2,77
	1	0,00100	2,04	0,980	0,960	2,04

***Tabla 7.8**: Valores de constante aparente de primer orden (k^o) y velocidad inicial a diferentes concentraciones del 4-aminofenol.*

7.2.4.2.- Efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación del 4-aminofenol

En la Figura 7.20, se muestra el efecto del H_2O_2 en la cinética de degradación de 4-aminofenol para los sistemas catalizador+aire, catalizador+aire+H_2O_2 y catalizador+N_2+H_2O_2 (A) y la mineralización para cada uno de los casos (B). La concentración de H_2O_2 utilizada en todos los casos fue de 20 mM.

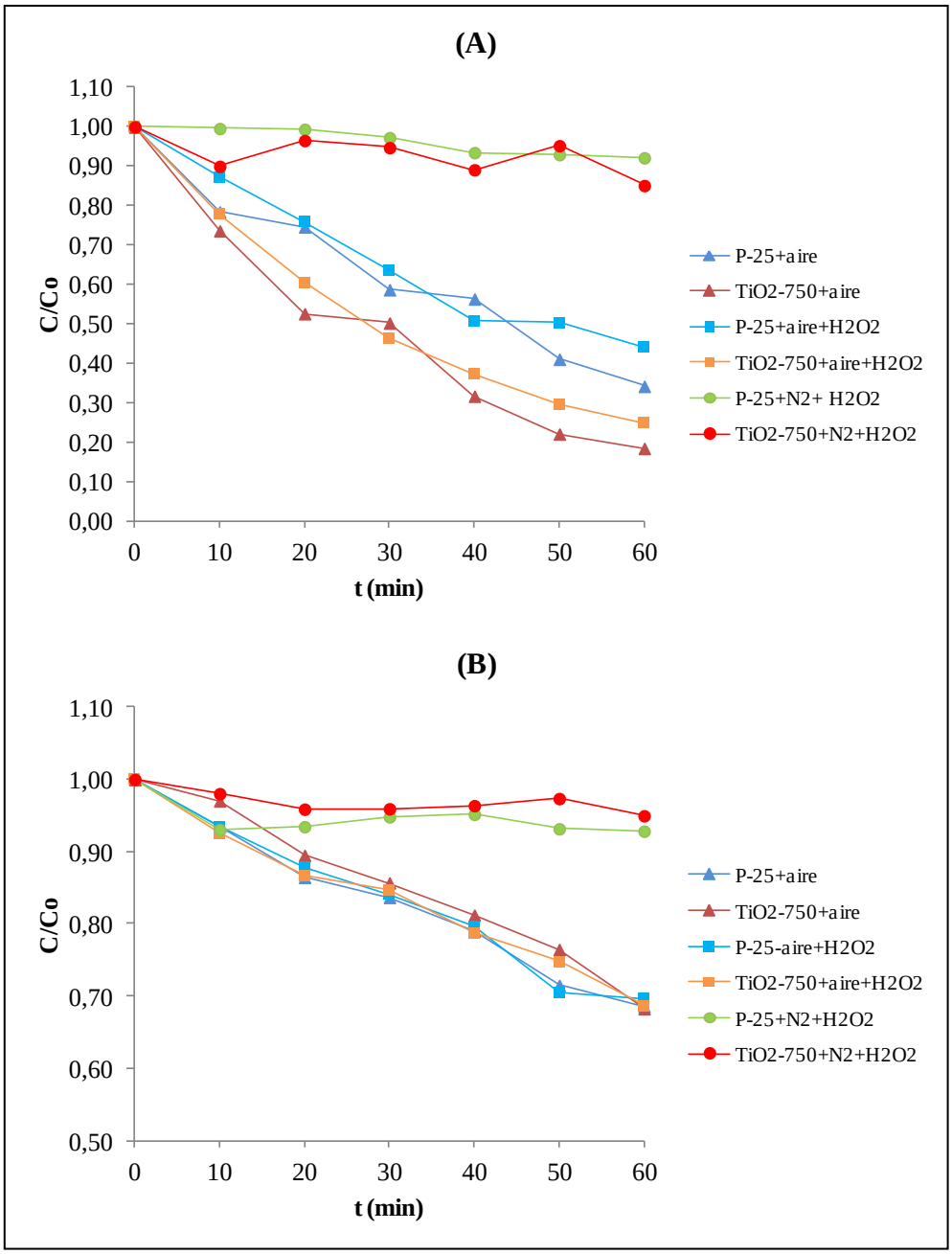


***Figura 7.20**: Cinética de degradación del 4-aminofenol en presencia de aire, aire + H_2O_2 y N_2 + H_2O_2, a, 0,53 mM, pH_o = 5 y 1 g.L^{-1} de P25 y TiO_2-750 (A) y TOC (B).*

En la Figura 7.20A, se puede observar que al comparar los sistemas aire y aire+H_2O_2 el porcentaje remanente de 4-aminofenol aumenta de 34,18 a 44,07 % para el caso de P25, mientras que para TiO_2-750 el aumento fue de 18,43 a 24,92 %. Estos resultados muestran que el H_2O_2 empeora la cinética de la fotodegradación en ambos catalizadores. Además, se observa claramente que el fotocatalizador TiO_2-750 es más eficiente en la fotodegradación del 4-aminofenol.

En la Figura 7.20B, se observa que al comparar los sistemas P25+aire y P25+aire+H_2O_2 la mineralización es prácticamente similar (69-70 % de remanente), al igual que como ocurre con los sistemas TiO_2-750+aire y TiO_2-750+aire+H_2O_2 (68-69 % de remanente). En general, la mineralización de todos los sistemas empleados fue similar. Al sustituir el aire por N_2, nuevamente se observa una clara ralentización de la fotodegradación, tal como se ha venido observando en el resto de los sustratos.

En la Figura 7.20A y 7.20B, se observa nuevamente que al sustituir el aire por N_2 la cinética de la fotodegradación se ralentiza, y el porcentaje remanente de TOC para P25+H_2O_2 y TiO_2-750+H_2O_2 aumenta a 93 y 95% respectivamente. Estas observaciones son similares a los vistas y discutidas en capítulos anteriores.

6.2.4.3.- Estudios de adsorción. Aplicación del modelo Langmuir-Freundlich a las isotermas experimentales

En la Figura 7.21, se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los valores experimentales del 4-aminofenol obtenidos en el equilibrio de adsorción; y en la Tabla 7.9, se muestran las constantes obtenidas a partir de la aplicación de dichos modelos.

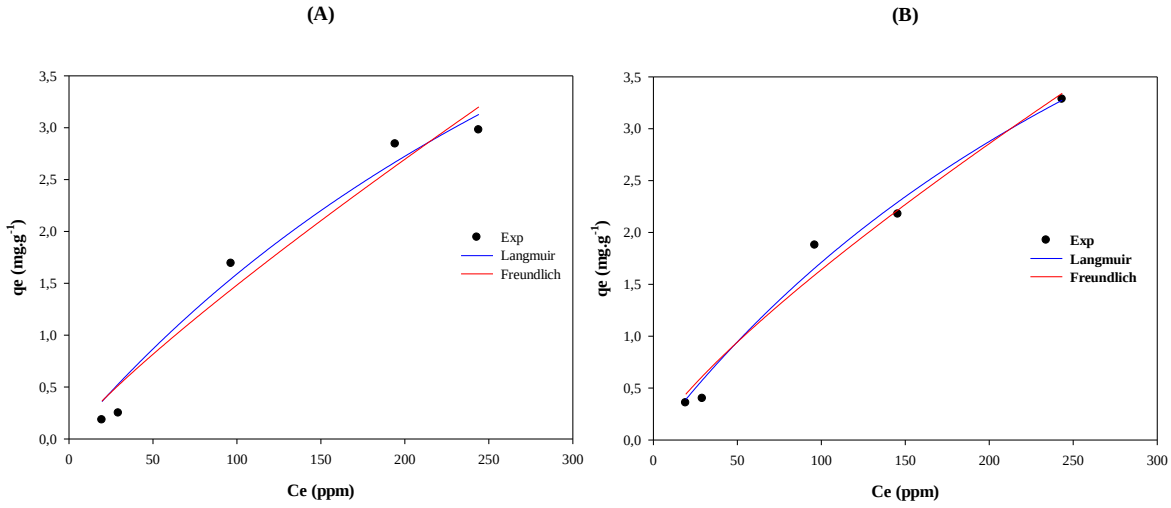


***Figura 7.21**: Isotermas de adsorción Langmuir-Freundlich del 4-aminofenol en 2g.L^{-1} de P25 (A) y TiO_2-750 (B).*

Sustrato	Catalizador	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_m mg/g	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
p-cresol	P25	9,5500	0,0020	0,9746	0,0280	1,1601	0,9637
	TiO_2-750	9,1739	0,0023	0,9848	0,0414	1,2514	0,9777

***Tabla 7.9**: Valores obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción del 4-aminofenol a las isotermas de langmuir y Freundlich.*

En la Figura 7.21, se observa una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbida, a temperatura constante, y la concentración en el equilibrio de la disolución. Además, en la Tabla 7.9 se observan los valores de la constante de Langmuir para ambos catalizadores, indicando que este modelo pudiera explicar los procesos de adsorción en ambos catalizadores. Por otro lado, los valores de R_L fueron 0,6250 y 0,5917 para P25 y TiO_2-750 respectivamente, lo cual significa que el proceso de adsorción es favorable para ambos catalizadores.

En la Tabla 7.9, se observa que al aplicar el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción (K_F) del P25 es prácticamente 1,48 veces menor que la del TiO_2-750. Además, los valores de n para ambos catalizadores fueron mayores que uno, lo cual representa una buena adsorción por parte de ambos catalizadores (Hameed et al., 2009). Los resultados obtenidos en ambos modelos, muestran que son adecuados para representar la adsorción del 4-aminofenol en ambos fotocatalizadores.

6.2.4.4.- Interpretación de los espectros FTIR del 4-aminofenol

En la Figura 7.22, se muestra el espectro de referencia del 4-aminofenol (a), y el de su interacción con los catalizadores P25 (b) y con el TiO_2-750 (c), y en la Tabla 7.5 se muestran las asignaciones de los distintos grupos funcionales de los aminofenoles.

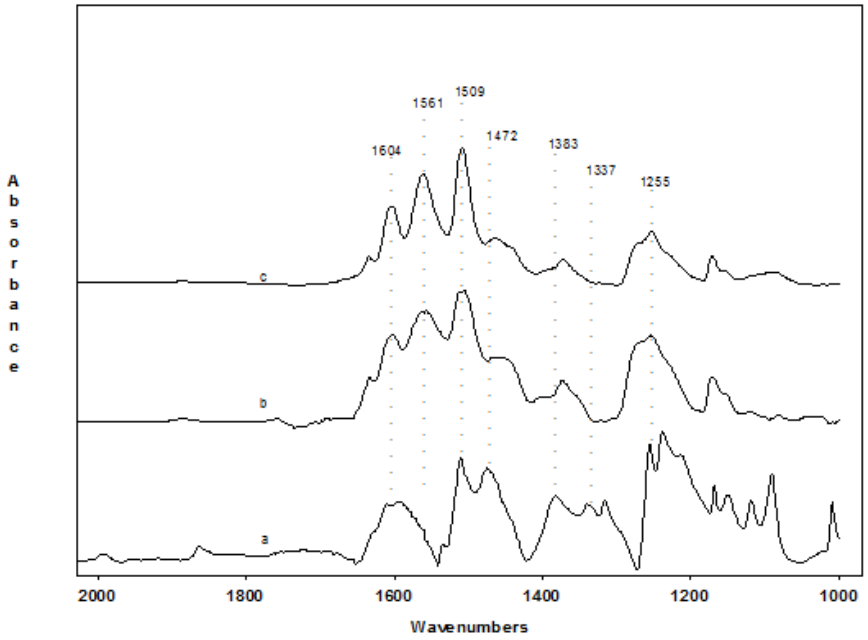
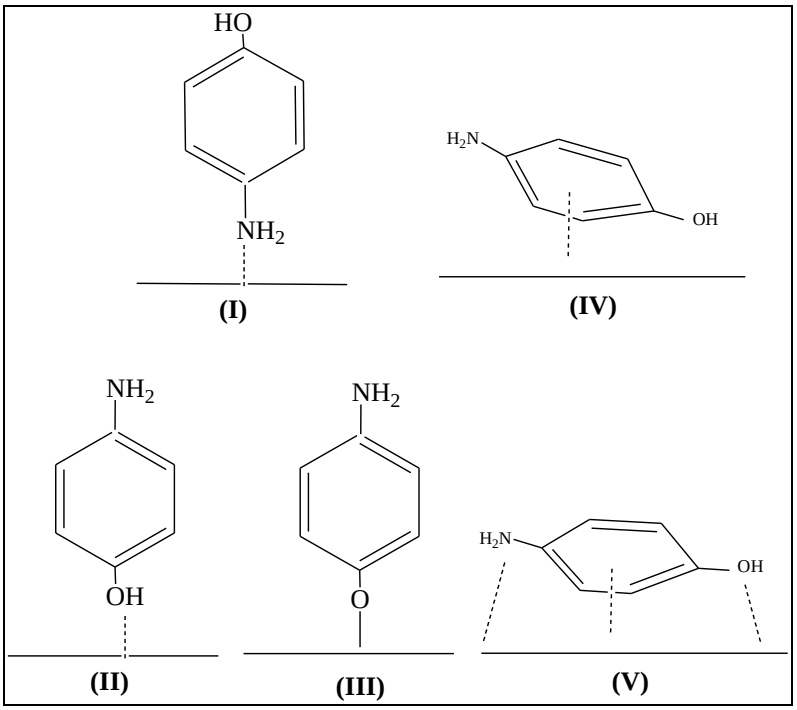


***Figura 7.22**: Espectro de FTIR de referencia de 4-aminofenol (a) y de su interacción con: P25 (b) y TiO_2-750 (c).*

La interacción del 4-aminofenol con la superficie del catalizador puede tener lugar mediante las estructuras mostradas en el esquema 7.3:



***Esquema 7.3**: Posibles interacciones entre el 4-aminofenol y la superficie del fotocatalizador.*

En la interacción del 4-aminofenol con el P25, se observa un ligero desplazamiento hacia frecuencias más altas (1604 cm^{-1}) de la banda atribuida a la vibración de flexión de tijera del N-H, asociado normalmente con interacciones tipo puentes de hidrógeno (Ortega y Blanco, 1982). Además, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la conjugación entre el N y el anillo aromático δC-N a 1337 cm^{-1}. También, se observa la disminución de la intensidad relativa de la banda atribuida a tensión νC-N alifática a 1255 cm^{-1}. Además, se observa una reducción de la intensidad de la banda de vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción tipo (I).

Con respecto a la interacción del 2-aminofenol con el TiO_2-750, se observa una reducción de la intensidad relativa de las bandas atribuidas a la conjugación entre el N y el anillo aromático δC-N a 1301 cm^{-1}, y a la tensión νC-N alifática a 1251 cm^{-1}. También, se observa una reducción de la intensidad relativa de la banda correspondiente a la vibración de deformación del grupo δOH a 1383 cm^{-1}.

Las observaciones anteriores hacen suponer una interacción similar a la observada en el P25. Al igual que en el caso del 2-aminofenol, las interacciones planteadas para el 3-aminofenol, pueden ocupar un mayor número de sitios activos en el fotocatalizador y, por lo tanto, disminuir su fotoactividad.

7.2.4.5.- Estudios de toxicidad del 4-aminofenol con bacterias *Vibrio fischeri*

En la Figura 7.23, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de toxicidad usando bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*).

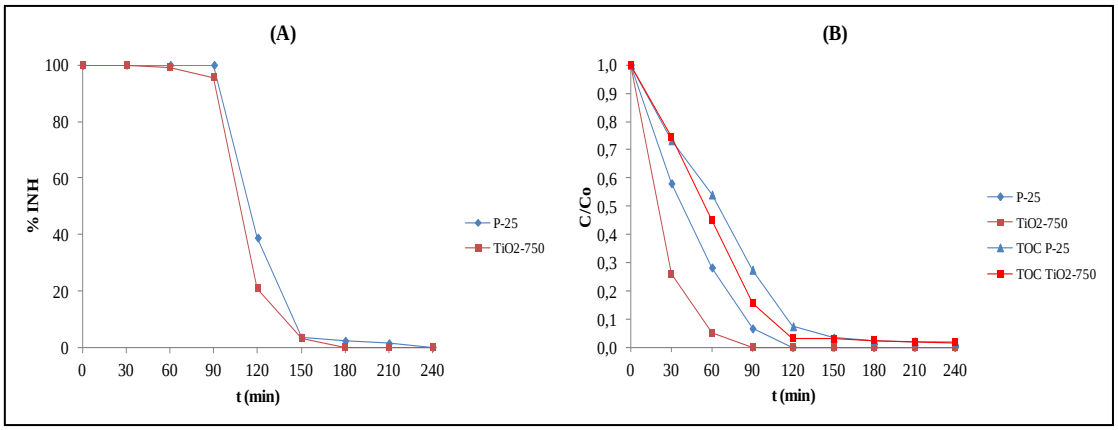


Figura 7.23: Porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia vs. tiempo (A), cinética de degradación y TOC vs. tiempo (B), para P25 y TiO_2-750.

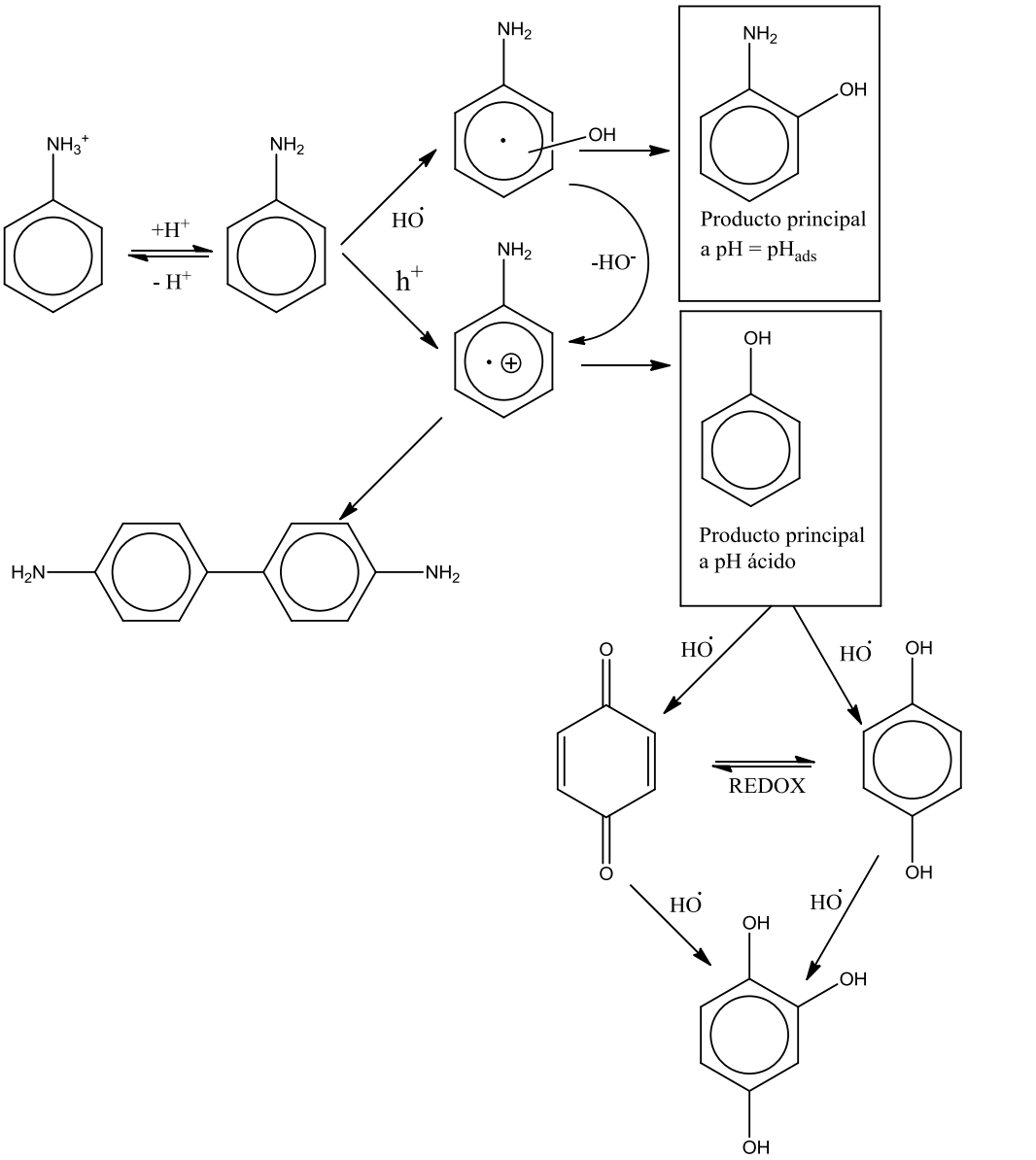
En la Figura 7.23A, se observa que inicialmente la muestra presenta un 99,96 % de INH, lo que significa que 0,53 mM de 4-aminofenol son tóxicos (> 10% de INH). Con el transcurso de la fotodegradación, se observa que hasta 90 min de reacción la toxicidad se mantiene elevada (> 95,61 % de INH) para ambos catalizadores. Luego de 90 min de reacción, se observa que la toxicidad comienza a disminuir y, a los 150 min de reacción, las muestras de ambos catalizadores dejan de ser tóxicas (3,39 % de INH para P25 y 3,02 % de INH para TiO_2-750). Ya a los 180 min de reacción la muestra correspondiente al catalizador de TiO_2-750 se ha detoxificado completamente, mientras que la del P25 presenta un 2,21 % de INH. La detoxificación total de las muestras del fotocatalizador P25, se alcanza a los 240 min de cinética.

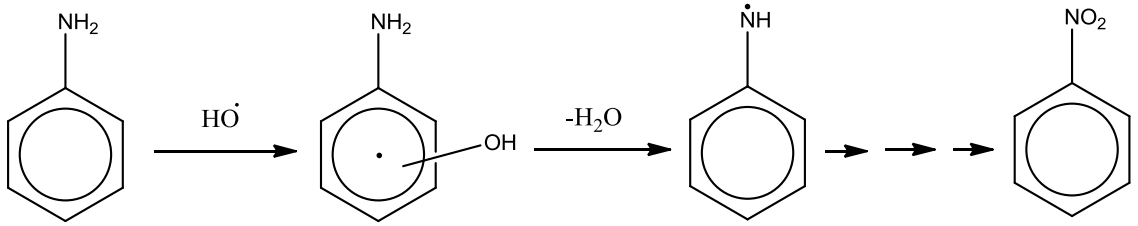
En la Figura 7.23B, se observa a los 120 min de reacción, a pesar de la desaparición total del 4-aminofenol en ambos catalizadores, y que el porcentaje de TOC es muy bajo (7 y 3 % para P25 y TiO_2-750 respectivamente), los valores de toxicidad se mantienen en 38,75 y 20,79 % para P25 y TiO_2-750 respectivamente. Esto significa, que los intermedios formados en la fotooxidación son igualmente tóxicos.

7.2.5.- Comparación entre los resultados obtenidos del 2- , 3- y 4-aminofenol.

En la bibliografía no se ha encontrado ningún estudio específico de la fotodegradación de aminofenoles. En cambio si existen estudios de degradación de la anilina. En estos estudios se indica que este compuesto puede ser degradado por tres vías. Una mediante el ataque al anillo aromático por medio de radicales $^{\bullet}OH$, teniendo en cuenta las posiciones activantes generadas por el sustituyente. Un segundo

mecanismo, que consiste en la sustitución del grupo amino por un radical ·OH. La tercera vía propuesta es la oxidación del grupo amino al grupo nitro (Canle et al., 2005).





(Moctezuma et al., 2012)

En las Figuras 7.24 - 7.27, se comparan las velocidades de degradación de los tres aminofenoles estudiados con cada catalizador. También se comparan los valores de las constantes n y Kf obtenidas de las correspondientes isotermas de Freunlich.

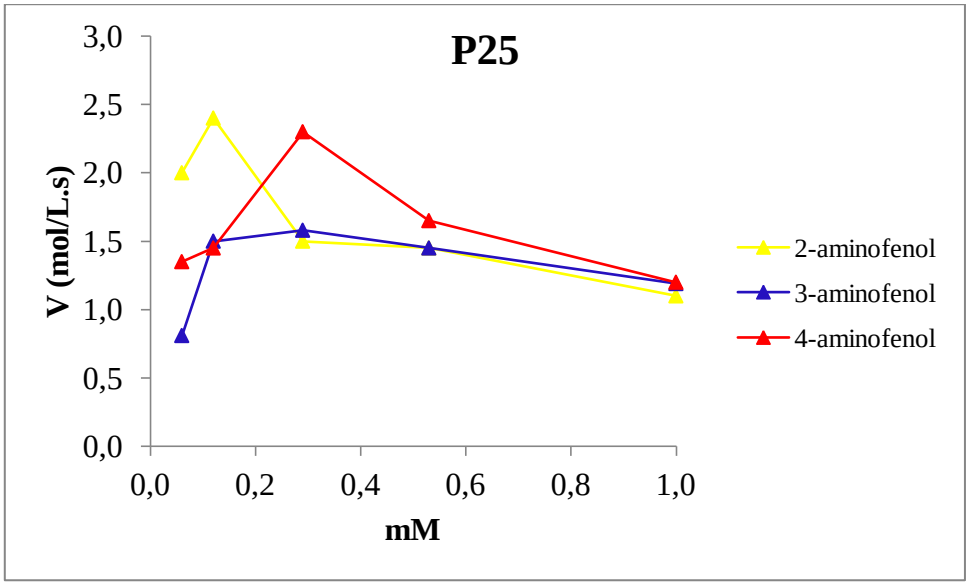


***Figura 7.24**: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el P25 (pH = 5, 1 g.L^{-1} de P25).*

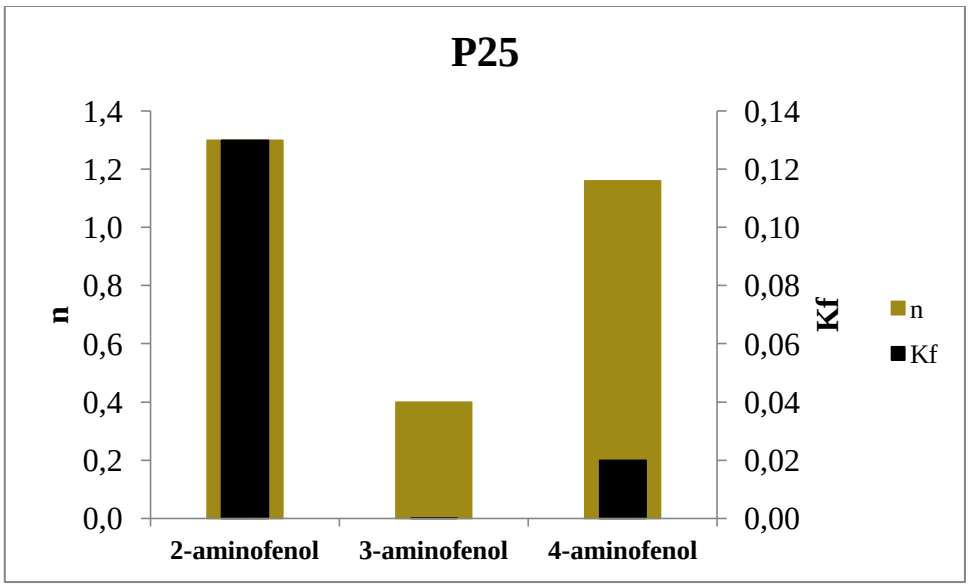


***Figura 7.25**: Comparación de las constantes de Freundlich de los tres isómeros con el P25 (2 g.L^{-1}, pH = 5).*

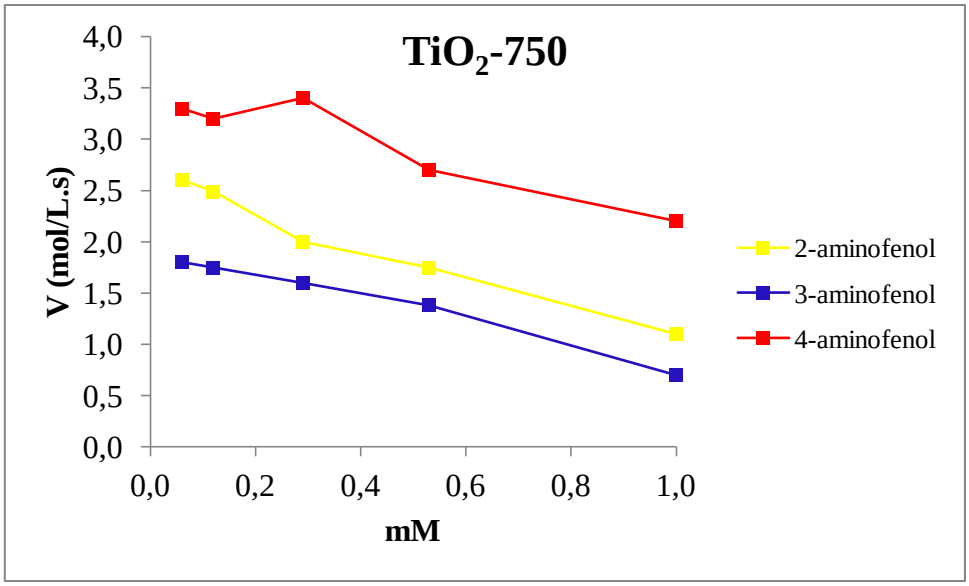


***Figura 7.26**: Comparación de las velocidades de degradación de los tres isómeros con el TiO_2-750(pH = 5, 1 $g.L^{-1}$ de TiO_2-750).*

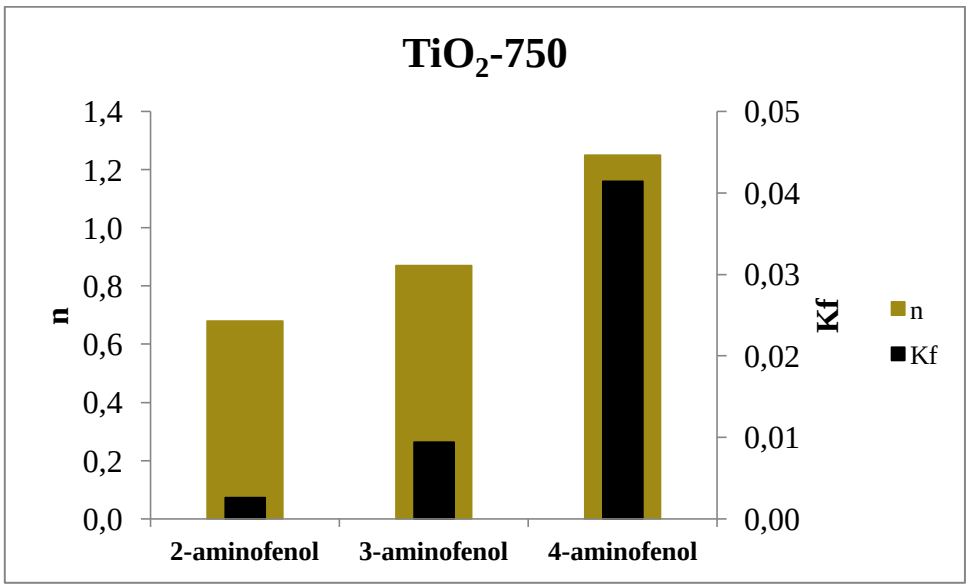


***Figura 7.27**: Comparación de las constantes de Freundlich de los isómeros con el P25 (2 $g.L^{-1}$, pH = 5).*

Como se puede observar (Figura 7.24), en condiciones de elevada concentración del isómero y sobre el fotocatalizador P25, las velocidades de fotodegradación de los tres isómeros son parecidas. En cambio, a concentraciones bajas no se observa una secuencia clara. Por su parte, en el TiO_2-750 si se observa, en todo el intervalo de concentraciones estudiado, que existe una secuencia clara para la fotodegradación (Figura 7.26). De esta forma, en este fotocatalizador la velocidad de fotodegradación del *4*-aminofenol es siempre mayor que la del *2*-aminofenol y la de este mayor que la del *3*-aminofenol. Es decir, en ninguno de los dos fotocatalizadores se observa la tendencia

prevista teórica del ataque del anillo aromático que sería *3*-aminofenol > *2*-aminofeno ≈ *4*-aminofenol. Es decir, el mecanismo de fotodegradación principal pudiera ir por la sustitución del grupo amino o por su oxidación directa.

A partir de los valores de los parámetros de Freundlich (Figura 7.25 y 7.27), se puede deducir la intensidad de la interacción de los tres isómeros con la superficie del P25 y TiO_2-750. Se observan diferencias en la capacidad de adsorción según el catalizador y el isómero. En el P25, se observa que la K_F es significativamente menor en el *3*-aminofenol que en los otros dos isómeros. Sin embargo, el 2-aminofenol muestra un valor de kf y n alto, lo que significa que este isómero es el más favorecido en el proceso de adsorción. En el caso de TiO_2-750, el isómero que más se favorece es el 4-aminofenol.

En la Figura 7.28, se muestra la variación de la constante unificada de adsorción de Freundlich en función de la concentración de equilibrio del isómero y sobre los dos fotocatalizadores ensayados.

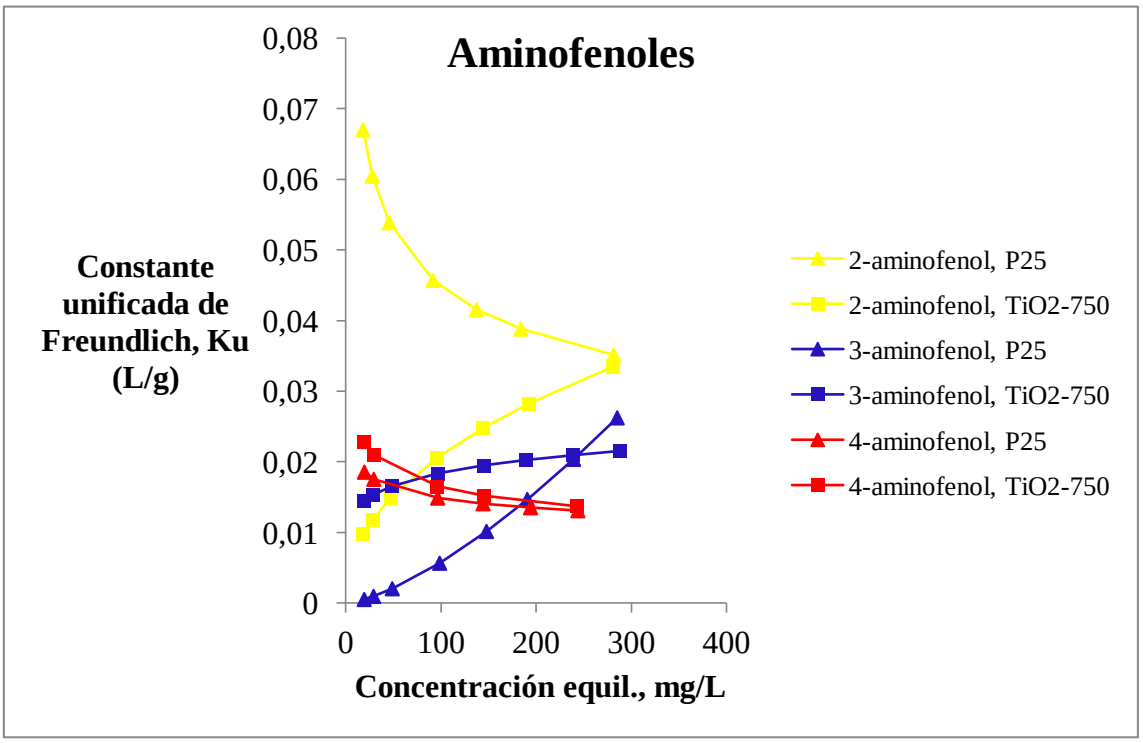


Figura 7.28: *Comportamiento de la adsorción unificada frente a la concentración de los isómeros aminofenólicos.*

A la vista de la gráfica, se infiere que la adsorción del isómero 2-aminofenol es significativamente mayor sobre el P25 que sobre el TiO_2-750 en situación de

disoluciones de concentración baja de contaminante. Similar comportamiento que presentaba el catecol, pero con menos intensidad. A medida que aumenta la concentración del contaminante la adsorción pierde intensidad y alcanza el valor que presenta la adsorción de este contaminante sobre el fotocatalizador TiO_2-750. El resto de los isómeros presenta una adsorción menos importante aunque más significativa que la de sus homólogos del grupo de los dihidroxibencenos.

En la Figura 7.29, se comparan las relaciones entre las velocidades de degradación de estos isómeros con los dos catalizadores. Como se puede observar con el *2*-aminofenol y *3*-aminofenol a concentraciones superiores a 0,06 mM las velocidades de fotodegradación son similares y con el *4*-aminofenol en todos los casos las velocidades son mayores en el TiO_2-750. El grupo amino tiene una alta afinidad por los protones, por tanto es posible que estos compuestos estén reaccionando con los centros ácidos de Brönsted de los catalizadores desprotonando la superficie del fotocatalizador. Como se ha indicado en el capítulo de caracterización en el presente trabajo se propone que los centros Ti-OH-Ti son los que principalmente reaccionan con los electrones fotogenerados. En cambio los Ti-O-Ti o los Ti-OH son más lentos. También se había indicado, que la mayor actividad del TiO_2-750 puede ser debida en parte a la mayor concentración de estos centros respecto al P25 al pH de trabajo. El hecho de que estas moléculas sean capaces de desprotonar la superficie de los catalizadores puede estar reduciendo la capacidad de los mismos, sobretodo el TiO_2-750, de reaccionar con los electrones fotogenerados y de esta forma igualando la eficiencia.

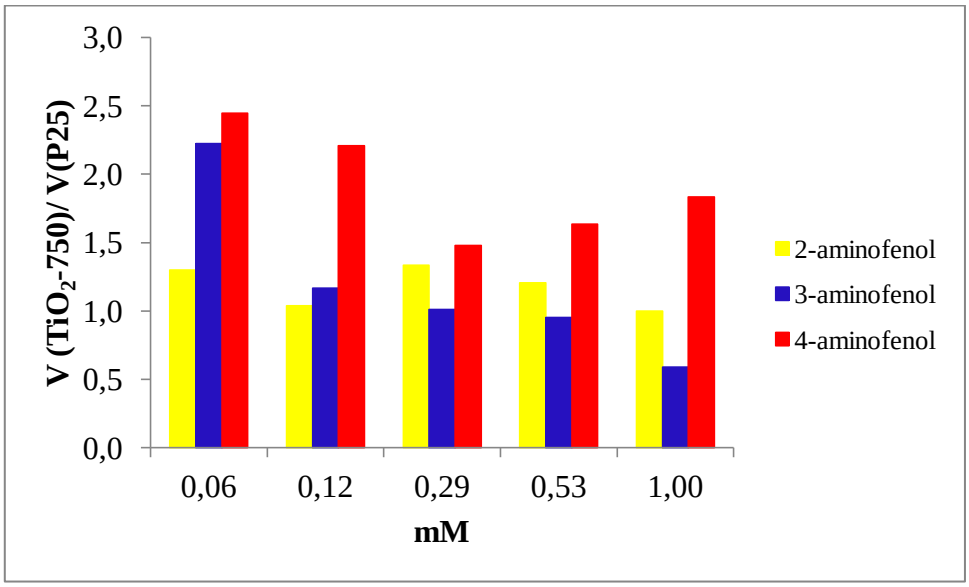


***Figura 7.29**: Cociente entre las velocidades de degradación de TiO_2-750 y P25 con cada isómero.*

7.3.- Conclusiones

7.3.1.- De todos las moléculas estudiadas en la presente Tesis Doctoral el 2-aminofenol y el 3-aminofenol (este último a concentraciones >0.06 mM) son éstas en las que las velocidades de degradación del TiO_2-750 es prácticamente igual a la del P25.

7.3.2.- La fuerte interacción del grupo $–NH_2$ del 2-aminofenol y 3-aminofenol con los centros ácidos de Brönsted de estos catalizadores puede estar desactivando parcialmente el TiO_2-750 y en menor extensión el P25. De hecho, con estos isómeros es con los que se ha alcanzado velocidades de degradación más pequeña con ambos catalizadores.

7.3.3.- El mecanismo de degradación de estos isómeros parece que tiene lugar mediante la oxidación del grupo $–NH_2$ más que por el ataque al anillo aromático.

7.3.4.- Los estudios de toxicidad han mostrado que los intermedios generados a partir de la degradación fotocatalítica de estos isómeros, son significativamente más tóxicos que los parentales. De esta forma, estas muestras no se logran destoxificar hasta que la mineralización es total.

7.4.- Bibliografía

Araña J., Doña J. M. R., Rendón E. T., Garriga C. C., González O. D, Herrera J. A. M., Pérez J. P., Colón G., Navío J.A., 2003, "TiO_2 activation by using activated carbon as a support Part II. Photoreactivity and FTIR study", Appl. Catal. B-Environ., 44, 153-160.

Bailey P. S., Bailey C. A., 1998, Química Orgánica: conceptos y aplicaciones, 5ta ed., DF, México, Pearson Educación, 260.

Canle L. M., Santaballa J. A., Vulliet E., 2005, "On the mechanism of TiO_2 photocatalyzed degradation of aniline derivatives", J. Photochem. Photobiol. A- Chem., 175, 192-200.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., 2003, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 157, 111-116.

Diaconu I., Zaharia I., Ruse E., Radu D. A., 2012, "Kinetic aspects of transport *para*-aminophenol through agitated bulk liquid membrane", Rev. Chim. (Bucharest), 63, 2, 153-158.

Duan S., Zhang X., Xu S., Zhou C., 2013, "Simultaneous determination of aminophenol isomers based on functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode", Electrochimica Acta, 88, 885-891.

Grzechulska J., Morawski A. W., 2002, "Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide", Appl. Catal. B-Environ., 36, 45-51.

Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L., 2009, "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones", J. Hazard. Mater., 163, 121-126.

Kanerva L., Elsner P., Wahlberg J. E., Maibach H. I., 2000, Handbook of Occupational Dermatology, Springer, Berlin Heidelberg, Germany, 1194.

Karunakaran C., Dhanalakshmi R., 2008, "Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92, 1315-1321.

Klages F., 1968, Tratado de Química Orgánica. Química Orgánica Sistemática, Reverté, Barcelona, España, vol. 2, tomo I, 651.

Lawrence S. A., 2004, Amines. Synthesis, Properties and Applications, Mimas Ltd, University Press, Cambridge, United Kingdom, 101.

Lewis R. J., 2008, Hazardous Chemicals Desk Reference, Sixth Edition, New Jersey, United States of America, John Wiley & Sons, 60-61.

Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Piccinini P., Serpone N., Hidaka H., 1997, "The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols

and aminophenols on irradiated TiO_2", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 109, 171-176.

Michałowicz J., Duda W., 2007, "Phenols-Sources and Toxicity. Review", Polish J. of Environ. Stud., 16, 3, 347-362.

Mitchell S. C., Carmichael P., Waring R., 2004, Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 5th ed, New Jersey, United States of America, vol 2, 652-678.

Moctezuma E., Leyva E., Aguilar C. A., Luna R. A., Montalvo C., 2012, "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism", J. Hazard. Mater., 243, 130-138.

Mohammad FA, Abdallah MA, Shammat SM., 1997, "Selective spectrophotometric determination of *p*-aminophenol and acetaminophen", Talanta, 44, 61-8.

NJDHSS (New Jersey Department of Health and Senior Services), Hazardous Substance Fact Sheet, Right to Know Program, Aminophenols (mixed isomers), CAS Number: 27598-85-2, DOT Number: UN 2512, DOT Hazard Class: 6.1 (Poison), RTK substance number: 0078, February 2000, Revision: February 2007.

Ortega J., Blanco M., 1982, Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopía infrarroja, M4, MOPU, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Laboratorio Central de Estructuras y Materiales, Madrid, España, 62-63.

Pohanish R. P., 2006, Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, Sixth Edition, Elsevier, Kidlington, UK, 146-147.

San N., Hatipoglu A, Koçtürk G., Çınar Z., 2001, "Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO_2 suspensions", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 139, 225-232.

So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., 2002, "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation", Chemosphere, 46, 905-912.

Wang Y. S., Barlaz M. A., 1997, "Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated reduse samples using a biochemical methane potential assay", J Ind Microbiol, 13, 147-53.

Zaharia I., Diaconu I., Ruse E., Nechifor G., 2012, "The transport of 3-aminophenol through bulk liquid membrane in the presence of aliquat 336", 7, 3, 1303-1314.

Capítulo 8

Conclusiones generales

8.- CONCLUSIONES GENERALES

8.1.- El nuevo catalizador sintetizado en los estudios realizados en la presente Tesis Doctoral (TiO_2-750 tamizado) presenta velocidades de degradación entre 1,5 y 2,7 veces mayor que el comercial P25 en la degradación del fenol, dihidroxibencenos y cresoles.

8.2.- En la degradación de los aminofenoles dependiendo del isómero estudiado el TiO_2-750 presenta igual o mayores velocidades de degradación que el P25.

8.3.- La mayor actividad del TiO_2-750 se atribuye entre otros aspectos a:

- La diferente distribución de centros ácidos de Brönsted, y distinto carácter ácido de los grupos hidroxilos superficiales. Estos centros, parecen ser responsables, tanto de la reacción con los huecos y/o electrones fotogenerados, como del tipo de interacción de los distintos sustratos con la superficie del catalizador

- Menor adsorción de agua superficial, que facilita el acceso a la superficie de las moléculas estudiadas.

- Mayor tamaño de partícula que da lugar a una menor velocidad de recombinación del par e-/h

8.4.- Sólo en compuestos fenólicos dihidroxilados, se ha determinado un mecanismo de degradación con ambos catalizadores, relacionado directamente con la capacidad de los sustituyentes de generar posiciones activantes en el anillo aromático. En los cresoles y aminofenoles, el mecanismo de degradación parece estar controlado por el ataque al grupo metilo o amino.

8.5.- Se ha determinado, que el tipo y la fuerza de interacción de algunos de los isómeros con centros fotoactivos (como grupos hidroxilos aislados o centros ácidos de Brönsted puente) condicionan la velocidad de degradación. Esto ha sido principalmente observado con el catecol, 2-aminofenol y 3-aminofenol.

8.6.- Si se compara las velocidades de degradación de los diferentes isómeros estudiados en esta Tesis Doctoral deducimos que en el P25:

- ❖ Los isómeros con sustituyentes en posiciones orto y para de los cresoles y aminofenoles, se degradan más rápidamente que los correspondientes a los dihidroxibencenos. Es decir, es más rápida la degradación del sustituyente no hidroxilado que el ataque al anillo aromático.
- ❖ Los isómeros en posiciones meta se degradan prácticamente con la misma velocidad

8.7.- En el TiO_2-750 no se observa esta tendencia por el fuerte efecto inhibidor que ejercen los aminofenoles en este catalizador.

8.8.- Los estudios de toxicidad han mostrado que es muy importante controlar este parámetro dado que en todos los casos se generan intermedios significativamente más tóxicos que los parentales siendo necesario la mineralización total para lograr la destoxificación de la disolución.

8.9.- En todos los estudios realizados en atmósfera inerte con H_2O_2 (excepto con catecol), la velocidad de degradación del TiO_2-750 es mayor que con el P25 indicando una reacción más eficiente con los electrones fotogenerados. La mayor producción de este oxidante con el TiO_2-750 y su más eficiente interacción, es otro de los aspectos que determinan la mayor eficiencia de este catalizador respecto al comercial.

8.10.- Sólo en los estudios realizados con H_2O_2 + aire, con los isómeros en el que el sustituyente se encuentra en posición meta, se ha observado un incremento en la velocidad de reacción respecto a los ensayos realizados sin el oxidante. El mayor número de posiciones activantes del anillo aromático en estos isómeros, parece que tiene un papel importante en el proceso.

8.11.- Las velocidades de degradación de los estudios realizados con todos los isómeros en atmósfera inerte con H_2O_2, son significativamente inferiores a las realizadas con sólo aire. Esto indica que en las condiciones estudiadas este oxidante presenta escasa eficiencia para reaccionar con los electrones fotogenerados o con las vacantes de oxígeno superficiales.

Anexo 9

Contribuciones Científicas

9.- CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Como fruto de este arduo trabajo, se anexan a continuación cuatro artículos publicados en revistas de alto impacto.

9.1.- Araña J., Doña J., **Portillo D**., Rodriguez C., Perez J., González O., Navio J., Macias M., 2010, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO_2 catalysts", Appl. Catal. B-Environ., 100, 346-354.

9.2.- Fernandez C., Doña J., Gonzalez O., Seck I., Zerbania D., **Portillo D**., Perez J., 2012, "Synthesis of highly photoactive TiO_2 and Pt/TiO_2 nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications", Appl. Catal. B-Environ., 125, 383-389.

9.3.- Araña J., **Portillo D**., Ortega J., Herrera J., Doña J., Peña J., Gonzalez O., 2012, "Effect of Lewis acid centres and H_2O_2-complexes on the photocatalytic degradation of phenol", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 249, 61-69.

9.4.- Seck E., Doña J., Fernández C., **Portillo D**., Hernández M., González O., Pérez J., 2013, "Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO_2: Operational parameters optimization and toxicity studies", Sol. Energy, 87, 150-157.

Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 346–354

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO_2 catalysts

J. Araña [a,*], J.M. Doña-Rodríguez [a,*], D. Portillo-Carrizo [b], C. Fernández-Rodríguez [a], J. Pérez-Peña [a], O. González Díaz [a], J.A. Navío [c], M. Macías [c]

[a] Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain
[b] Departamento de Química, Universidad De Zulia, Maracaibo, Venezuela
[c] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla and Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 June 2010
Received in revised form 30 July 2010
Accepted 5 August 2010
Available online 13 August 2010

Keywords:
TiO_2
Photocatalysis
FTIR
Structure
H_2O_2
Phenolic compounds

ABSTRACT

New TiO_2 catalysts have been synthesised by means of a sol–gel method in which aggregates have been selected before thermal treatment. Sieving and calcination temperature have been proved to be key factors in obtaining catalysts with greater photoactivity than that of Degussa P-25. These new catalysts have been characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), BET surface area, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), UV–vis spectroscopy, Fourier transformed infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The different parameters studied were compared to those obtained from two commercial catalysts (Degussa P-25 and Hombikat-UV100).

The photocatalytic efficiency of the new catalysts was evaluated by the degradation of various phenolic compounds using UV light (maximum around 365 nm, 9 mW). The catalyst sieved and calcinated at 1023 K, ECT-1023t, showed phenol degradation rates 2.7 times higher than those of Degussa P-25. Also in the degradation of different phenolic compounds, this catalyst showed a higher activity than that of the commercial one. The high photoactivity of this new catalyst has been attributed to the different distribution of surface defects (determined from FTIR studies) and its increased capacity to yield H_2O_2.
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

TiO_2 has been the most widely used semiconductor for photocatalytic applications. Several studies have shown that achieving high photocatalytic efficiency with this catalyst requires the consideration of many parameters such as crystal phases, particle size, surface area, particle morphology, distribution of hydroxyl groups, etc. [1–7]. Many researchers consider that the presence of anatase phase is a necessary condition for the process to be effective. However, results from different studies have highlighted the need to combine many aspects, especially when comparing results with the commercial catalyst Degussa P-25. This is considered to be the most efficient photocatalyst for most degradation processes. Its high photoactivity has been mainly attributed to synergistic effects between anatase and rutile phases [8–9]. Nevertheless, catalysts with only anatase phase have shown greater efficiency than Degussa P-25 [10]. Thus, it can be concluded that the appropriate anatase–rutile ratio cannot be considered to be the limiting factor of the process.

Therefore, in order to identify structural parameters that help to improve available photocatalysts, particularly Degussa P-25, many different preparation methods such as flame, sol–gel, hydrothermal or dip-coating synthesis have been developed [10–14]. However, few studies have been able to correlate photoefficiency with structural parameters such as particle size, surface area, particle morphology, faces exposed, acid centres, defects and distribution of hydroxyl groups.

In most studies phenol has been used as a molecule probe for photocatalytic tests due to the fact that its degradation mechanism is well established [1,15–18]. Several authors have been able to correlate the photocatalytic degradation of phenol with the phase composition of the catalysts tested, indicating that the photocatalytic efficiency increases gradually with the content of anatase and its crystallinity [1,19]. Other authors have shown that an increase in the catalyst particle size improves the degradation of phenol [10].

Nonetheless, although many researchers have been able to correlate photocatalytic efficiency with particle size or anatase–rutile ratio, there are many other parameters that affect photocatalytic processes. Thus, determining the role of each physicochemical variable is still a complex task. In this sense, it is difficult to find a material with all the optimum photocatalytic features, particularly because the effect of some can interfere with that of others. For example, catalysts must have a high surface area as this means a

* Corresponding authors. Tel.: +34 928457299; fax: +34 928457397.
E-mail addresses: jaranaesp@hotmail.com (J. Araña), jdona@dqui.ulpgc.es (J.M. Doña-Rodríguez).

0926-3373/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.011

greater number of adsorption centres. To achieve high surface area the catalyst's particles must be sufficiently small but this leads to decreased migration time of electrons from the hole to the surface [20,21]. Moreover, a smaller particle size also means a lower crystallinity and therefore a greater number of defects that facilitates the recombination of the e^-/h^+ pair. In addition to this, smaller particles have larger band-gaps and this worsens the photocatalytic efficiency [15,22–25]. Another aspect that must be taken into account is the sort of crystalline planes exposed. Thus, it has been indicated that some planes are more oxidative than others [26].

In this work, new catalysts have been synthesized by means of a sol–gel method by using precursors and reagents which have already been used in other synthesis studies [27,28]. However, in this work, the effect of separating the aggregates after aging and prior to calcination has been evaluated. In this sense, the goal was to determine if this selection could affect the features of the catalyst. As indicated above, phenol is the probe molecule commonly used to test photocatalysts, though activity differences with respect to P25 also depend on the test compound [16]. Thus, photoactivity has been tested and compared to that of Degussa P-25 and Hombikat UV-100 by degradation of several phenolic compounds. The ultimate goal of this study was to determine whether any of the new catalysts brings together the largest number of positive properties to overcome the efficiency of Degussa P-25.

2. Experimental

2.1. Preparation of the catalysts

The new catalysts were synthesized following a sol–gel procedure. For this, an ethanol–titanium butoxide (Panreac (99.5%) and Aldrich (97%) respectively) 50:3.5 ratio molar solution was added drop by drop to a water–ethanol–citric acid (Panreac (99.5%)) 50:60.8:0.36 molar ratio solution. The mixing time was 3 h. After this, the final solution was stirred for 30 min and then allowed to age for 48 h. Then, the catalysts were dried at 373 K, 24 h. After this aging and drying treatment, the effect of separating the aggregates by means of sieving the catalysts with a 63 μm mesh was tested. Larger aggregates than 63 μm were separated from the smaller ones by sieving, resulting in a weight ratio of 53–47%, respectively. The larger aggregates were removed and the smaller ones were calcinated, being these catalysts denominated as sieved. Finally, thin films of the catalysts (282 mg) were placed on porcelain capsules to achieve the complete contact of the catalyst with air during calcination. A 302 K/h slope temperature program was used and the final temperature was held for 3 h. Different synthesis temperatures between 673 and 1073 K were tested.

The new catalysts have been denominated "ECT" (ethanol, citric, tetrabutoxide) followed by the calcination temperature, and to those that have been sieved a "t" has been added at the end of their name.

2.2. Equipment and techniques

For FTIR experiments a spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. Intervals of 4000–1000 cm^{-1}, a resolution of 2 cm^{-1} and forward–reverse moving mirrors speed of 10 and 6.2 kHz, respectively were used. These analyses were performed by placing films of the catalysts between two windows of CaF_2. In water interaction studies the catalysts remained in contact with water at the selected pH during 24 h. After this, the catalyst was filtered and water was evaporated at room temperature.

A Philips CM 200 electronic microscope was employed for transmission electron microscopy (TEM) analyses. The microscope was equipped with a top-entry holder and ion pumping system operating at an accelerating voltage of 200 kV and providing a nominal structural resolution of 0.21 nm. Samples were prepared by dipping a 3 mm holed carbon grid into the catalyst suspended in ethanol. Finally, the grids were dried at 323 K for 5 min.

BET surface area measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini instrument.

UV–vis spectra were measured with a Cary 5 (Varian) equipped with an integrating sphere, and using polytetrafluoroethylene (PTFE) as reference. PTFE is considered to be an important material for reflectance studies because of its physic-chemical stability and its high reflectance under any incidence angle. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (K) by means of the Kubelka–Munk function ($F(R_\infty)$).

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 difractometer (Cu K_α, λ = 1.5432 Å). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

A 60 W Philips Solarium HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) (9 mW) was used as UV source in degradation studies of phenolic compounds. The remaining concentrations of the compounds at different reaction times were HPLC-measured using a Supelco Discovery C18 25 cm × 4.6 mm ID, 5 μm particles column and an acetonitrile–water (20:80) as mobile phase, using a UV detector (λ = 270 nm) for analysis of phenol and intermediates. The concentration of H_2O_2 was monitored by HPLC at λ a 210 nm.

2.3. Reaction conditions

Aqueous suspensions containing 0.53 mM of phenolic compound and 1 g/l catalysts in 250 ml glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (400 ml/min). All the experiments were performed at constant pH 5 and room temperature. The organics chemisorption on the catalyst surface was favoured by air-bubbling and stirring for 30 min before switching on the UV-lamp. Degradation rates were calculated by using the Langmuir–Hinshelwood model which provided high regression coefficients (0.989–0.999). The reproducibility of results in terms of error was less than 1%.

3. Results and discussion

3.1. Characterization studies

3.1.1. Structural and surface area characterization studies

Different studies have shown that calcination temperature is crucial in catalyst synthesis as it controls, among other processes, the transformation of anatase to rutile. It is known that anatase is more stable at temperatures among 573–823 K, while rutile phase is more stable at higher temperatures [1]. It has also been indicated that anatase–rutile thermal transition depends on the presence of foreign elements [29]. However, in addition to temperature there are other parameters that determine catalysts' structural features and phase conversion such as particle size and surface defects or the route of preparation [30]. In fact, some studies have suggested that the thermodynamic stability of TiO_2 phases depends, among other variables, on the particle diameter being anatase the most stable phase for particle sizes below 14 nm and rutile above 35 nm [31,32]. Other authors have indicated that the presence of defects determines the particle size at which the transformation of anatase to rutile occurs. In addition to this, the critical particle size for which anatase transforms to rutile varies with calcination temperature [33]. Thus, most studies reveal that particle size is

Table 1
Band-gap, surface area, crystalline size and percentage of anatase-rutile phases in the different catalysts.

Catalyst	Anatase (A)/rutile (R) ratio	Crystalline size (nm) (A)	Crystalline size (nm) (R)	Surface area (m^2/g)	Band-gap (eV)
Degussa P-25	80% A/20% R	22	25	52	3.18
Hombikat-UV100	100% A	7	–	280	3.22
ECT-673t	100% A	11.9	–	62.99	3.20
ECT-673	100% A	13.2	–	63.0	3.20
ECT-773t	100% A	21.7	–	38.4	3.19
ECT-773	100% A	21.7	–	38.3	3.19
ECT-873	100% A	38.8	–	27.7	3.19
ECT-873t	100% A	36.9	–	27.8	3.19
ECT-973	96–97% A/4–3% R	49.1	62.2	19.3	3.17
ECT-973t	96–98% A/4–2% R	50.0	101.6	19.2	3.17
ECT-1023	87–93% A/13–7% R	57.0	87.1	18.3	2.97
ECT-1023t	89–94% A/11–6% R	57.0	86.3	18.3	2.97
ECT-1073	34–27% A/73–66% R	76	104	9.7	2.96
ECT-1073t	20–30% A/80–70% R	62.3	96.1	9.7	2.96

a key parameter in controlling this thermodynamic transformation.

Table 1 shows the distribution of anatase and rutile phases, particle size and surface areas of the new catalysts and compared to those of the commercial Degussa P-25 or Hombikat UV-100. First of all, it should be noted that regarding these parameters the effect of sieving was negligible. Secondly, it is noteworthy that surprisingly, the catalysts calcinated at 973 and 1023 K contained low rutile, even when anatase particle size was 50 and 57 nm for ECT-1023 and ECT-1023t. Moreover, as can be expected at higher calcination temperatures there were a progressive decrease in surface area with increasing particle size. Accordingly, ECT-1023's surface is almost 3.5 times lower than that of ECT-673.

Additionally, none of the synthesized catalysts have the same anatase–rutile ratio, particle size and surface area than those of the commercial catalysts.

3.1.2. Diffuse reflectance UV–vis spectra characterization

In this study, diffuse reflectance spectra of new catalysts have been carried out and band-gap values have been determined from them (Table 1). As can be observed, at higher calcination temperatures the obtained band-gaps of the new catalysts become slightly decreased. This effect has also been observed in other studies, in which increased band-gaps were correlated with decreased particle size and crystallinity, resulting in faster e^-/h^+ recombination [15,34].

3.1.3. TEM characterization studies

TEM has been used in numerous catalyst morphology characterization studies. The literature has placed great emphasis on highlighting the photocatalytic efficiency of anatase compared to that of rutile. However, not all particles having anatase phase have similar properties. During the synthesis of the catalysts, the growth of a certain phase can be prompted. This would lead to different anatase crystallographic faces with dissimilar surface active centre distribution [35,36]. Thus, for the proper characterization of the new catalysts, TEM studies were performed. Fig. 1 compares the image of the sieved catalysts with those of the commercial catalysts.

These results confirm the gradual increase of particle size with increasing calcination temperature. In addition to this, the improvement of polyhedral morphology with increasing temperature becomes apparent, so that the particles of catalysts calcinated at temperatures greater or equal to 973 K show truncated square bipyramidal morphology with almost perfect square base. However, particles of Degussa P-25, Hombikat UV-100 and catalysts calcinated at lower temperatures are almost spherical.

Different thermodynamic studies have determined that the most favourable crystalline form of anatase phase is a truncated bipyramid with a square base in which the exposed surface faces are mainly (1 0 1) and (0 0 1) [36–38]. This is the case for ECT-973t, ECT-1023t and ECT-1073t. In fact, thermodynamic equilibriums have revealed that the more stable faces of anatase structure are (1 0 1) and (0 0 1) whatever the pressure and temperature of synthesis [36]. However, certain pressures and temperatures do not allow the presence of faces (1 1 0) or (1 0 0) [36]. Additionally, slight modifications of these variables change the proportion of faces (1 0 1) and (0 0 1). This indicates that at low water pressures, increased temperature favours the growth of face (1 0 1) because the elimination of OH groups of the face (0 0 1) results in an increased surface energy and consequently a decreased area. In this regard, most particles observed in catalysts calcinated at $T \geq 973$ K show the more or less homogeneous growth of all exposed faces. The synthesis method used including the calcination process in which the surface of the catalysts was well exposed to air seems to have favoured the morphology observed.

3.1.4. Characterization of surface hydroxyl groups

Various studies have shown that the analysis of the surface distribution of hydroxyl groups can highlight the faces predominantly exposed to the catalyst's surface [37]. Different faces show different distribution of such groups and therefore different active sites. The knowledge of surface hydroxyl group distribution is important because water molecules are always present on these catalysts' surfaces and additionally because their distribution can help to understand their photocatalytic behaviour. Different models have been proposed for anatase surface. Some authors [38,39] found that face (0 0 1) is the one predominantly exposed indicating that the band of the hydroxyl groups at higher wavenumber is attributed to isolated hydroxyl groups present on such faces [37]. These isolated hydroxyl groups are characteristic of defects or oxygen vacancies on the catalyst surface. Moreover, the hydroxyl groups appearing at lower wavenumbers (3660 or 3675 cm^{-1}) are thought to be attached to neighbouring titanium atoms [40]. It has also been indicated that in Degussa P-25, face (0 0 1) is the one more frequently exposed. Thus, in order to compare the surface distribution of hydroxyl groups, spectra between 4000 and 1000 cm^{-1} have been performed for these catalysts (Fig. 2).

In samples Degussa P-25, ECT-673t, ECT-773t and ECT-873t, the band at 3698 cm^{-1} attributed to isolated hydroxyl groups present on the face (0 0 1) and surface defects can be clearly distinguished [36,37]. A broad band between 3690 and 3000 cm^{-1} was observed and attributed to hydroxyl groups located close to each other. Such a broad band can also be attributed to water molecules adsorbed by means of hydrogen bond or by Ti^{4+} atoms, most probably to the face (1 0 1) [37,41,42]. In the sieved catalysts calcinated at 973 K and higher temperatures, the band at 3698 cm^{-1} was not observed. It

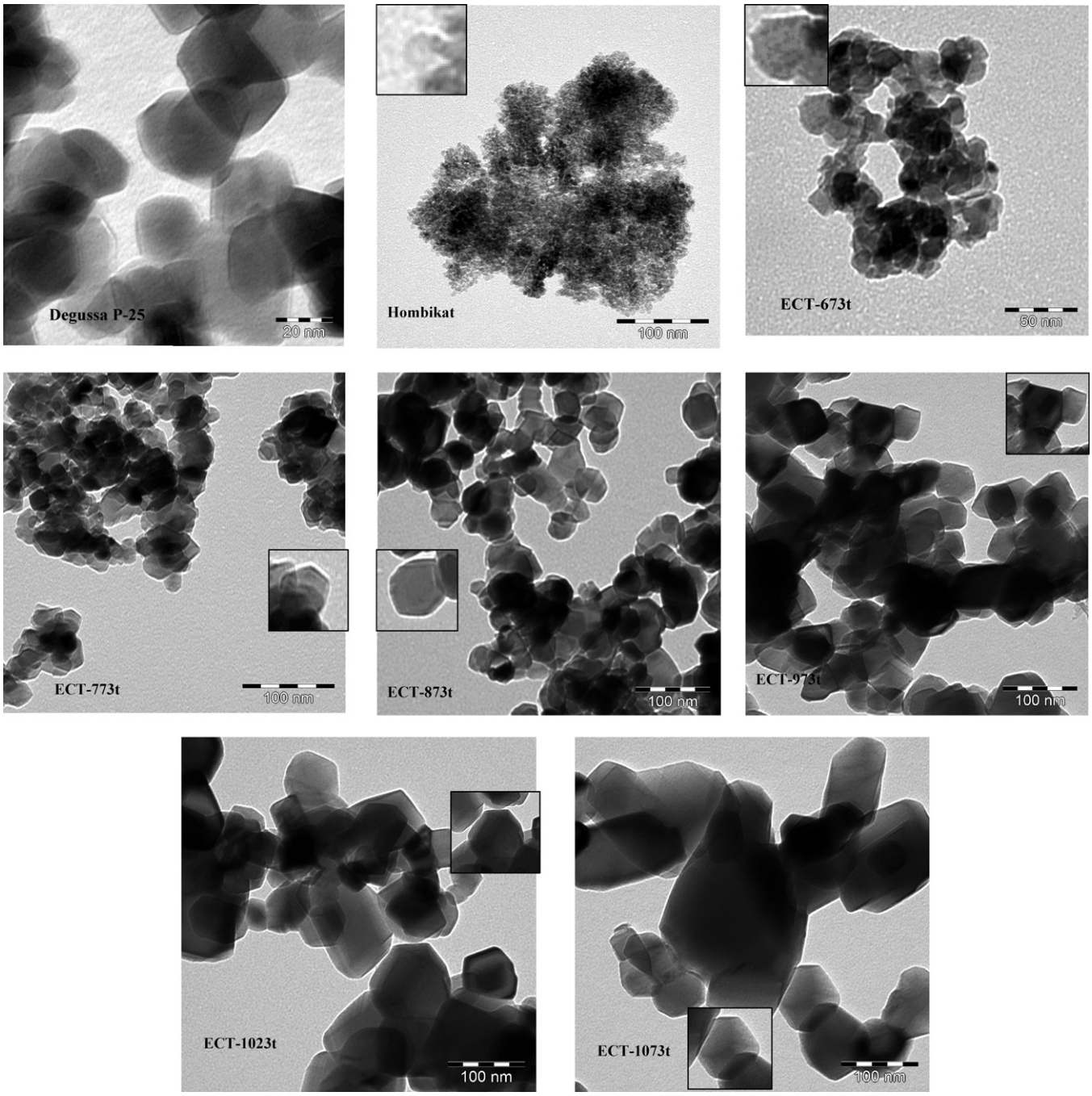


Fig. 1. TEM photograms. In some photograms a particle has been selected and amplified.

has been indicated that increasing anatase particle size decreases the number of surface defects leading to lower recombination rate of the e^-/h^+ couple [15]. In the catalysts sieved there is a correspondence between the presence of isolated hydroxyl groups and the particle size that could be correlated with the number of surface defects. However, the catalysts calcinated at $T \geq 973$ K but not sieved seem to have more surface defects, as their spectra show the bands of isolated hydroxyl groups, even when they present the same characteristics of those sieved in terms of particle size and surface area. Hombikat does not contain isolated hydroxyl groups and bands in the region between 3690 and 2600 cm^{-1} show different relative intensities from those of the other catalysts.

To achieve a better characterization of these sites, FTIR studies of the interaction of water with the surface of different catalysts at different pH were carried out. Degussa P-25 and ECT-873t were selected because of the presence of isolated hydroxyl groups and ECT-1023t because of their absence (Fig. 3(1) and (2)).

Spectra from Degussa P-25 (Fig. 3(1)) show an increase of the band at 3698 cm^{-1} and those attributed to the presence of water among 3690, 3000 and 1640 cm^{-1}. At pH > 7, the intensity of the band centred at 3100 cm^{-1} was increased and further greater increments in intensity of the band at 1640 cm^{-1} lead to the formation of shoulder around 1630 cm^{-1}.

No changes with respect to the original spectrum were observed from the interaction of water with ECT-873t at any pH. However, when ECT-1023t adsorbed water at pH lower than 7 (Fig. 3(2)), isolated hydroxyl groups (band at 3698 cm^{-1}) were generated in addition to new bands between 3400 and 3200 cm^{-1}. However,

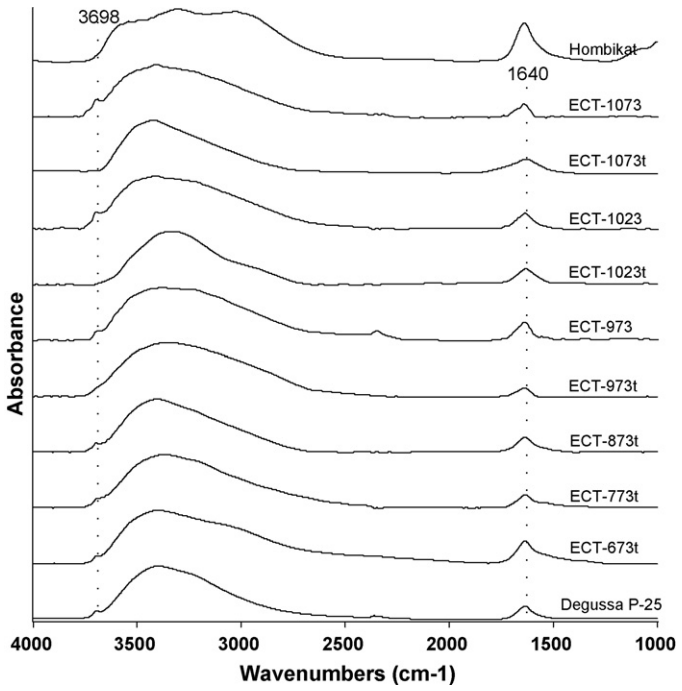


Fig. 2. FTIR spectra from the distribution of hydroxyl groups and water adsorbed.

the intensity of the water band at 1640 cm^{-1} was not incremented suggesting that water adsorption was negligible. At pH > 7 the band attributed to isolated hydroxyl groups was not visible but a shift of the broad band towards lower wavenumbers 3250 cm^{-1} was observed. Other studies have indicated that the adsorption of water on the surface of anatase's face (0 0 1) is dissociative leading to the breakdown of Ti–O–Ti bonds [35,43] and the formation of Ti–OH bonds, i.e., typical isolated hydroxyl groups. This formation mechanism of isolated hydroxyl groups from the interaction of water occurs mainly in ECT-1023t at pH ≤ 7 and in Degussa P-25. To determine the stability of these centres, ECT-1023t and Degussa P-25 were dried at 373 K and then again analyzed by FTIR spectroscopy. For ECT-1023t, the resulting spectra did not contain isolated hydroxyl groups, i.e., they were similar to those obtained before the interaction with water. This indicates that drying the catalysts regenerates their initial surface.

3.2. Degradation studies

3.2.1. Phenol photocatalytic degradation

Fig. 4 shows the apparent rate constants for the degradation of phenol (k_{Ph}) with the different catalysts. As can be observed, the values of k_{Ph} for the new catalysts (sieved and not sieved) increased progressively with increasing calcination temperature, up to 1023 K. However, at higher temperatures rate constants decrease dramatically.

It is noteworthy that k_{Ph} for Degussa P-25 is 2.7 times lower than that for ECT-1023t. Moreover, surface area of ECT-1023t is much smaller than that of the commercial catalyst. If surface area is considered, the resulting k_{Ph} for this catalyst is more than 7 times greater than that for Degussa P-25.

As shown in Fig. 4, the higher the anatase particle size the greater the values of k_{Ph}. Only ECT-1073t does not follow this trend. This is probably due to its low anatase phase ratio (<35%), as obtained from the characterization study. These results agree with those obtained by Agrios and Pichat [16] who also observed a significant degradation rate increment for phenol as particle size were increased, but not as marked as that obtained in this study. These authors worked with commercial catalysts (Millennium Chemical titania) PC10. PC50, PC105 and PC500, with surface areas of 10, 54, 85–90 and 317 m^2/g, respectively and particle sizes of 65–75, 20–30, 15–25 and 5–10 nm, respectively. Such study attributed the improved photocatalytic efficiency to the lower number of defects provided by the higher crystallinity at higher calcination temperatures. Fewer defects mean lower e^-/h^+ recombination rate and higher production of radicals. The defect states can be understood from the following relations [44]:

$$TiO_2 \rightarrow TiO_2(e^-/h^+)(e^-_{CB} + h^+_{VB}) \quad (1)$$

$$V_0^O + e_{CB}{}^- \rightarrow V_0(e^-) \quad (2)$$

$$V_0 + h_{VB}{}^+ \rightarrow V_0^O + h\nu \quad (3)$$

Furthermore, our new catalysts also showed a significant decrease in the concentration of isolated surface hydroxyl groups with increasing calcination temperature. These groups are located at defects and/or oxygen vacancies on the surface [45]. That is, cata-

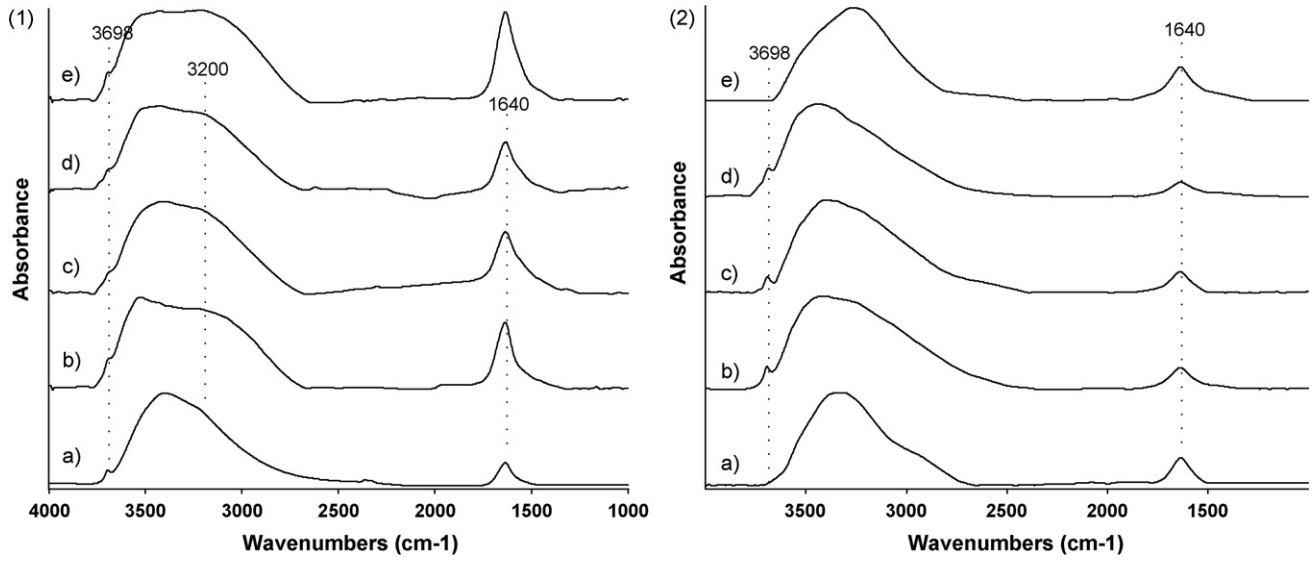


Fig. 3. FTIR spectra from the interaction of water at different pH with Degussa P-25 (1) and ECT-1023t (2). (a) reference spectrum, (b) pH 3, (c) pH 5, (d) pH 7 and (e) pH 9.

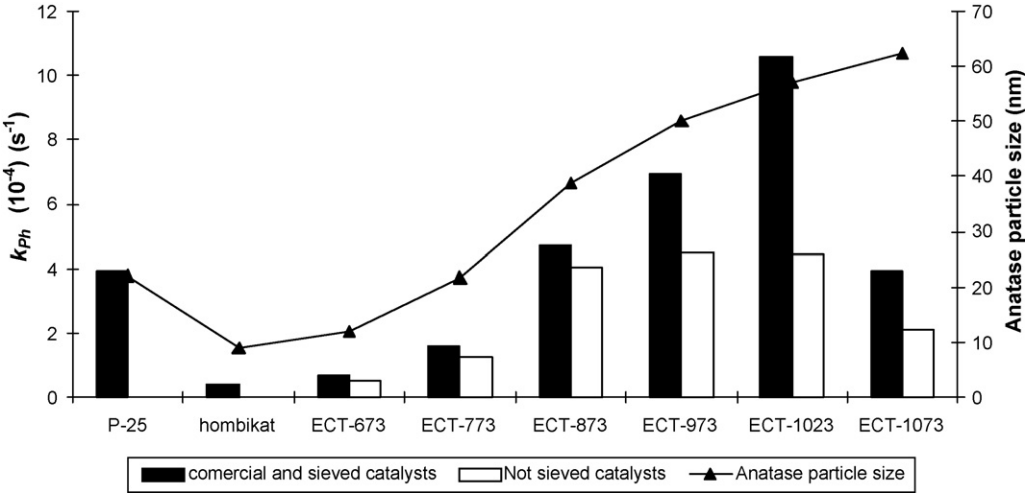


Fig. 4. Apparent first-order rate constants from phenol degradation compared to anatase particle size.

lysts calcinated at higher temperature have fewer defects and e^-/h^+ recombination rate will also be lower which should favour the formation of radicals. The characterization studies have also shown the formation of isolated hydroxyl groups as a result of the interaction and breaking of the water molecule in certain centres. This process may be responsible for radical formation, as well.

The values of k_{Ph} for sieved catalysts calcinated at temperatures lower than 873 K (Fig. 1) are slightly higher than those for catalysts not-sieved and calcinated at the same temperatures. Yet, at higher calcination temperatures, k_{Ph} for sieved catalysts almost doubles those for not-sieved ones. FTIR characterization studies for catalysts not-sieved and calcinated at temperatures above 873 K showed that the distribution of isolated hydroxyl groups was similar to the one observed for sieved catalysts at temperatures below 873 K. As mentioned above, these groups are present in defects or oxygen vacancies of the catalyst surface. This would indicate that not-sieved catalysts host an increased number of defects that leads to higher recombination rate and less degradation. In conclusion, sieving the catalyst is capital for improving its photoefficiency, as this process helps to remove the larger aggregates formed before calcination. This shows that the selection of aggregate size before calcination does not change parameters such as particle size, band-gap or surface area but the number of surface defects determined from the presence of isolated hydroxyl groups. The smaller size of the aggregates seems to improve the access of air to the whole surface of the catalyst during the thermal treatment leading to the generation of fewer defects.

3.2.2. Phenol photocatalytic mineralization

Mineralization is another important process to be considered in wastewater treatment as it assures the elimination of the pollutant and its intermediates. In fact, the intermediates of the photocatalytic degradation of phenol (hydroquinone and catechol) are more toxic than phenol. Fig. 5 shows the evolution of the apparent mineralization kinetic constant (k_{TOC}) for phenol degradation.

As can be observed, the evolution of k_{TOC} is similar to that of k_{Ph} with higher values at increasing calcination temperatures up to 1023 K. Only k_{TOC} for ECT-1023t is greater than that for Degussa P-25. Furthermore, the catalysts calcinated at higher temperatures and sieved provided greater mineralizations. In another study in which commercial catalysts with different surface areas and particle size were compared, no correlation was observed between degradation and particle size or degradation and mineralization [46]. Such study indicated that catalysts with lower surface area provided lower mineralization rates. As shown in Fig. 5, correlation between k_{Ph} and k_{TOC} is not perfect. However, the picture is rather different when the same constants are calculated by considering surface area with the sieved catalysts. Moreover, this figure shows that for catalysts with smaller particle size (<25 nm) the values of k_{Ph} and k_{TOC} were very similar. Nonetheless, as particle size increased, differences between both constants became also gradually augmented. Most intermediates of phenol degradation are degraded by hydroxyl radical attack but some of them, such as carboxylic acids can be degraded by the Kolbe reaction [47]. Catalysts calcinated at higher temperatures showed the greatest differences between k_{Ph} and k_{TOC}.

3.2.3. Phenol photocatalytic intermediates

The evolution of catechol and hydroquinone during the photocatalytic treatment of phenol was also monitored. Fig. 6(1) and (2) shows the obtained results during the first 90 min of reaction with Degussa P-25 and that catalyst which showed a higher activity (ECT-1023t).

The formation of catechol during the first 30 min with ECT-1023t was higher than with Degussa P-25. However, at longer reaction times the evolutions of the concentration of this intermediate with both catalysts were similar. The higher concentration of catechol dissolved in the studies with ECT-1023t could be due to the catalyst's smaller surface and lower hydroxylation. Since catechol forms chelates with surface OH groups [48], its uptake by the catalyst's surface will be lower. During the first 30 min of reaction, the concentration of hydroquinone was also higher in the ECT-1023t, but at longer reaction times it became greater for the commercial catalyst.

The effect of the presence of H_2O_2 on the degradation of phenol with ECT-1023t and Degussa P-25 was also studied. With the former, the process was slightly improved, as k_{Ph} varied from 3.93×10^{-4} to $4.81 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ after the addition of the peroxide. However, in the case of ECT-1023t the presence of H_2O_2 slowed down phenol degradation with k_{Ph} being reduced from 10.6×10^{-4} to $9.34 \times 10^{-4}\ s^{-1}$). It is worthwhile noting that the evolution of catechol and hydroquinone (Fig. 6(1) and (2)) in the presence of H_2O_2 with both catalysts was the same as that observed in the ECT-1023t without this oxidant.

During a photocatalytic process, H_2O_2 can be produced from the reduction of O_2 by two electrons. Hydrogen peroxide may react with the photogenerated electrons to produce hydroxyl radicals (4) or react with them to yield hydroperoxide radicals (5):

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (4)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (5)$$

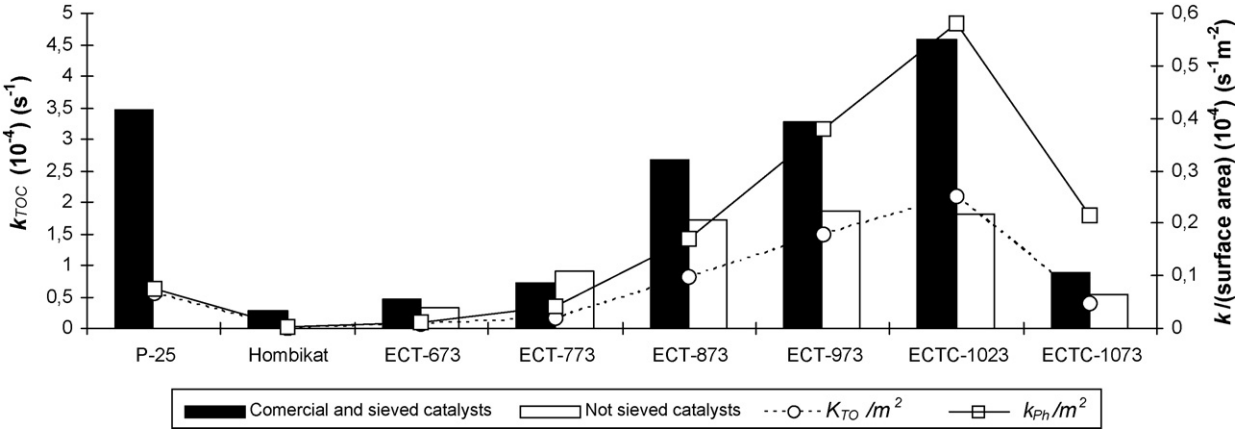


Fig. 5. Apparent first-order rate constants from phenol mineralization compared to k_{Ph}/surface area and k_{TOC}/surface area.

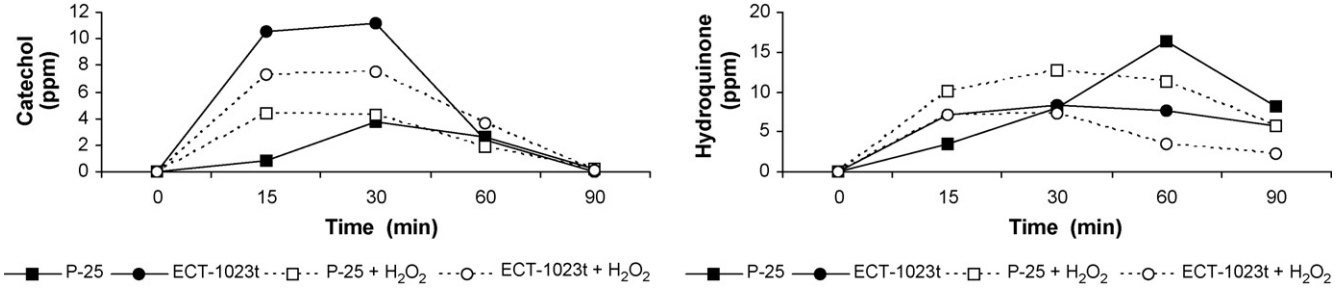


Fig. 6. Catechol (1) and hydroquinone (2) concentration during phenol degradation studies with Degussa P-25 and ECT-1023t.

Some authors have indicated that there is an optimal concentration of H_2O_2 that provides the surface coating to achieve the best photocatalytic efficiency [49]. Owing to the fact that the distributions of the phenol degradation intermediates (catechol and hydroquinone) in the studies with H_2O_2 were similar to those with ECT-1023t without the peroxide, the concentration of H_2O_2 was monitored during the degradation of phenol (Fig. 7).

As can be observed, the concentrations of the peroxide obtained with ECT-1023t were notably greater than those with Degussa P-25. The higher production of H_2O_2 by ECT-1023t and the catalysts sieved and calcinated at higher temperatures can help to explain the significant difference between k_{Ph} and k_{TOC} shown in Fig. 5. In fact, the presence of H_2O_2 hindered the mineralization of phenol.

3.2.4. Degradation of phenolic compounds

As shown above, the catalyst ECT-1023t provides faster degradation of phenol and greater formation of H_2O_2 than those of Degussa P-25. To improve our understanding of the behaviour of the new catalyst, the degradation of other phenolic compounds with this catalyst was studied and compared to that with Degussa P-25.

Fig. 8 illustrates surface degradation constant rates (degradation constant rates divided by the catalyst's surface, $k_{Ph/surf}$) for phenol, catechol resorcinol, hydroquinone, *o*-aminephenol, *m*-aminephenol, *p*-aminephenol, *o*-cresol, *m*-cresol and *p*-cresol with Degussa P-25 and ECT-1023t.

In all cases, the obtained values of $k_{Ph/surf}$ for ECT-1023t are greater than those for Degussa P-25. With ECT-1023t, the observed

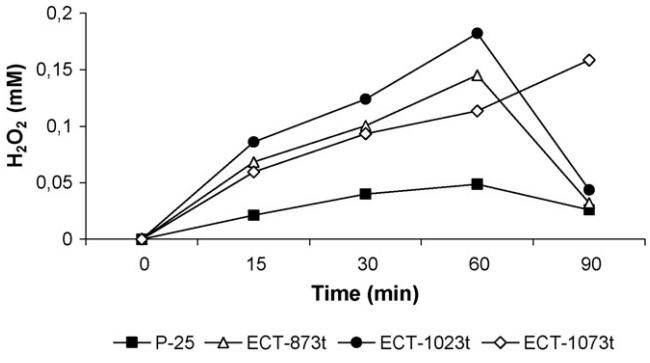


Fig. 7. Concentration of H_2O_2 produced during degradation phenol.

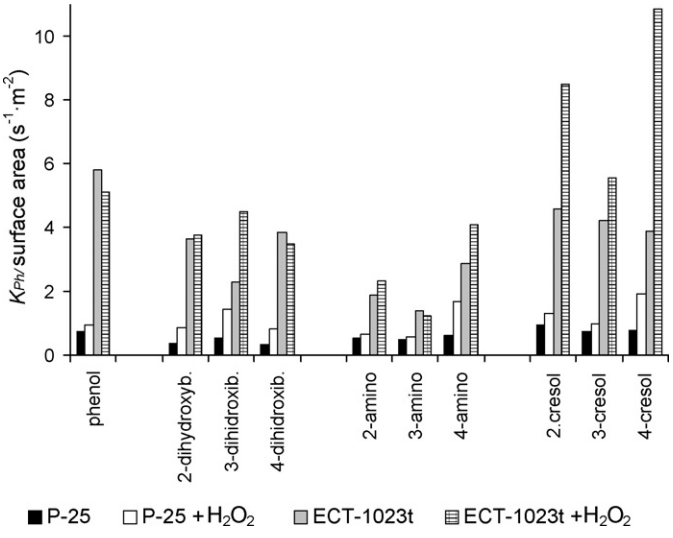


Fig. 8. Apparent first-order rate constants/surface area from different phenolic compounds degradation.

degradation rates for the different groups of compounds follow the sequence: cresols > dihydroxybenzenes > aminophenols. Nonetheless, with P-25 the degradation of aminophenols was faster than those of dihydroxybenzenes. For these phenolic compounds, degradation rates did not seem to follow a perfect correlation with the Hammett constants. As mentioned in the introduction, there are many other factors that can influence the process. Additionally, other studies have indicated that depending on the molecule under study, the crystallinity of the catalyst can vary the sequence of degradation rates [16].

These experiments were also carried out in the presence of H_2O_2. In the degradation of aminophenols with ECT-1023t with and without H_2O_2, the *meta* position was not favoured with respect to *ortho* and *para* positions. However, with P-25, the *meta* position was not favoured only in the presence of the peroxide. This means that the behaviour of P-25 with H_2O_2 is similar to that of ECT-1023t without H_2O_2.

In the case of the dihydroxybenzenes with ECT-10233t, the presence of H_2O_2 hampered degradation for positions *orto* and *para*, which is the opposite of that observed with P-25. This effect could be explained by interferences probably generated by reaction (5). Nevertheless, for cresols the effect of H_2O_2 was more significant for ECT-1023t than for the commercial catalyst. These results indicate that the H_2O_2 formed during the photocatalytic process plays a significant role in the degradation of the studied compounds, being more effective in the case of the new catalyst.

Moreover, as stated above, photocatalytic reactions also depend on the catalyst's exposed face, oxidation process being promoted on face 0 0 1 and reduction process on face 1 0 1 [50]. The characterization and degradation studies performed in this work suggest that the promoted surface faces of the new catalysts are different from those of Degussa P-25, leading to different degradations.

4. Conclusions

This study has shown that the removal of larger aggregates before calcination by means of sieving, a correct aeration and calcination temperature leads to the development of new catalysts with well defined photocatalytic properties. The obtained results suggest that sieving the catalyst does not alter particle size, surface area or phase distribution. However, the effect on surface defects depends on the calcination temperature. The new sieved catalysts are characterised by great anatase content and particle size, but apparently low concentration of surface defects as determined from FTIR analyses of the isolated hydroxyl groups.

The catalyst calcinated at 1023 K and sieved, ECT-1023t, showed a greater efficiency at the degradation of different phenolic pollutants than that of Degussa P-25. This greater efficiency can be attributed to the fact that ECT-1023t:

- generates more isolated hydroxyl groups and oxygen vacancies from the interaction of its surface with water,
- provides more H_2O_2 during the photocatalytic process than P-25,
- has larger particles that lead to lower e^-/h^+ recombination rates and band-gap (2.96 eV),
- contains a low proportion of rutile phase, which can affect charge transfer processes.

The higher photocatalytic efficiency in the degradation of phenolic compounds provided by ECT-1023t, as a result of the features described in this paper is a promising result for the efficient application of photocatalysis.

Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement number 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2008-05961-C02-02, CTQ2008-05961-C02-01, to the FONACIT of Venezuela for their financial support to Mr. D. Portillo and microscopy service of ULPGC.

References

[1] Z. Ambrus, K. Mogyorósi, Á. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, Appl. Catal. A: Gen. 340 (2008) 153–161.
[2] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515–582.
[3] Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157 (2003) 47–53.
[4] L. Gao, Q. Zhang, Scripta Mater. 44 (2001) 1195–1198.
[5] S. Tsai, S. Cheng, Catal. Today 33 (1997) 227–237.
[6] J. Araña, C. Garriga i Cabo, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, Appl. Surf. Sci. 239 (2004) 60–71.
[7] J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, Appl. Catal. A: Gen. 299 (2006) 274–284.
[8] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4545–4549.
[9] G. Colón, J.M. Sánchez-España, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 179 (2006) 20–27.
[10] N. Balázs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, Appl. Catal. B: Environ. 84 (2008) 356–362.
[11] C.L. Yeha, S.H. Yehb, H.K. Ma, Powder Technol. 145 (2004) 1–9.
[12] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Catal. Today 129 (2007) 50–58.
[13] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370–7375.
[14] N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, P. Pichat, Chem. Mater. 19 (2007) 3808–3814.
[15] S. Liu, N. Jaffrezic, C. Guillard, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2704–2709.
[16] A.G. Agrios, P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 180 (2006) 130–135.
[17] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 153–160.
[18] C. Renzi, C. Guillard, J. Herrmann, P. Pichat, G. Baldi, Chemosphere 35 (1997) 819–826.
[19] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, Appl. Catal. B: Environ. 71 (2007) 163–168.
[20] Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10871–10878.
[21] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairlutdinov, E. Pelizzetti, J. Phys. Chem. B 99 (1995) 16655–16661.
[22] P. Pichat, R. Enriquez, E. Mietton, Solid State Phenom. 162 (2010) 41–48.
[23] P. Rivera, K. Tanaka, T. Hisanaga, Appl. Catal. B: Environ. 3 (1993) 37–44.
[24] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, J. Catal. 192 (2000) 185–196.
[25] C. Minero, D. Vione, Appl. Catal. B 67 (2006) 257–269.
[26] F. Amano, T. Yasumoto, O. Prieto-Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, B. Ohtani, Chem. Commun. (2009) 2311–2313.
[27] Y. Hao, Q. Lai, D. Liu, Z. Xu, X. Ji, Mater. Chem. Phys. 94 (2005) 382–387.
[28] V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian, Ceram. Int. 32 (2006) 99–103.
[29] A.M. Ruiz, A. Cornet, J.R. Morante, Sens. Actuator B 100 (2004) 256–260.
[30] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33–177.
[31] P. Billik, G. Plesch, Mater. Lett. 61 (2007) 1183–1186.
[32] H. Zhang, J.F. Banfield, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481–3487.
[33] L. Gonzalez-Reyes, I. Hernández-Pérez, F.C. Robles Hernández, H. Dorantes Rosales, E.M. Arce-Estrada, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1585–1594.
[34] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Appl. Catal. B: Environ. 72 (2007) 314–321.
[35] S. Dzwigaj, C. Arrouvel, M. Breysse, C. Geantet, S. Inoue, H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 236 (2005) 245–250.
[36] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 222 (2004) 152–166.
[37] G. Munuera, F. Moreno, F. Gonzalez, in: J.S. Anderson, M.W. Roberts, F.S. Stone (Eds.), Reactivity of Solids, Chapman Hall, London, 1972.
[38] M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu, J. Phys. Chem. 75 (1971) 1216–1220.
[39] C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breysse, P. Raybaud, J. Catal. 226 (2004) 260–272.
[40] G. Martra, Appl. Catal. A: Gen. 200 (2000) 275–285.
[41] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.-C. Lavalley, V. Lorenzelli, Appl. Catal. 14 (1985) 245–260.
[42] C. Morterra, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (84) (1988) 1617–1637.
[43] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Gratzel, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 2954–2957.

[44] P.M. Kumar, Thin Solid Films 358 (2000) 122–130.
[45] A.A. Bonapasta, F. Filippone, G. Mattioli, P. Alippi, Catal. Today 144 (2009) 177–182.
[46] D. Gumy, S.A. Giraldo, J. Rengifo, C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ. 78 (2008) 19–29.
[47] B. Kraeutler, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 7729–7731.
[48] X. Li, J.W. Cubbage, W.S. Jenks, J. Org. Chem. 64 (1999) 8525–8536.
[49] B. Jenny, P. Pichat, Langmuir 7 (1991) 947–964.
[50] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 3062–3069.

Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 383–389

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Synthesis of highly photoactive TiO_2 and Pt/TiO_2 nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications

C. Fernández-Rodríguez[a,*], J.M. Doña-Rodríguez[a], O. González-Díaz[a], I. Seck[a], D. Zerbani[a], D. Portillo[b], J. Perez-Peña[a]

[a] Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain
[b] Departamento de Química, Universidad de Zulia, Venezuela

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 October 2011
Received in revised form 20 April 2012
Accepted 27 April 2012
Available online 4 May 2012

Keywords:
Sol–gel synthesis
Pt/TiO_2
TiO_2
Specific-substrate photoactivity

ABSTRACT

The relative activity of TiO_2 photocatalysts depends to a large extent on the type of test substrate. With this in mind, phenol, formic acid, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were selected as test substrates due to their different degradation mechanisms. In this work, the aim behind the synthesis and subsequent surface modification of the nanocatalysts was to obtain the most efficient material for removing these test substrates from water. A series of nanocatalysts with different average particle size, specific surface area and anatase phase content were synthesized by sol–gel method followed by calcinations at different annealing temperatures or hydrothermal treatment. Subsequently, platinization of certain samples was carried out using a photodeposition method. The most efficient catalyst for phenol photodegradation was found to be that with the largest average particle size as well as the highest anatase phase ratio. The photodeposition of platinum on this sample had detrimental effects on phenol photodegradation. The platinized sample and anatase TiO_2 with the lowest average particle size were the most efficient catalysts for the removal of formic acid. Finally, the platinized material also showed the highest photoactivity in the removal of 2,4-D and in the methyl orange bleaching test.
© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

TiO_2 is the most preferable material for the heterogeneous photocatalytic processes due to its high photoactivity, non-toxic nature, large band-gap and stability [1,2]. Despite the positive attributes of TiO_2, there are some drawbacks associated with its use: (i) charge carrier recombination occurs within nanoseconds [3–5] and (ii) the band edge absorption threshold does not allow the utilization of visible light [6]. To avoid these particular limitations, a number of strategies have been proposed to improve the light absorption features and lengthen the carrier life time. Surface modification of TiO_2 with a number of organic dyes extends the sensitivity of TiO_2 in the visible region [7–11]. Non-metal [12–16] or metal [17–26] doping could produce band-gap narrowing or localized mid-gap states extending the photoactivity to the visible region. Coupling TiO_2 with narrow band gap semiconductors which are able to absorb visible light and inject electrons into the conduction band (CB) of titania also extends the photoactivity to the visible range [27–30]. Another strategy proposed to enhance the visible photoactivity is the synthesis of reduced TiO_2 with oxygen vacancy states between the TiO_2 valence and conduction bands or the synthesis of anatase particles with oxygen sub-stoichiometry [31–33]. Transition or rare-earth metal doping in the crystalline structure could significantly influence charge carrier recombination rates and interfacial electron-transfer rates [34,35]. Another approach to increase the efficiency of charge separation involves the contact of the semiconductor particles with another semiconductor [36–38]. Noble metals can also be loaded on the semiconductor surface to solve this problem. Many researchers have demonstrated that the photocatalytic activity may be enhanced by impregnating the surface of titanium dioxide with noble metals [39–41]. Finally, another strategy used is the synthesis of pure anatase with high crystallinity and large average particle size. In this case, the photocatalysts exhibit a low density of surface defects where the surface recombination rate of electrons and holes is diminished [42]. However, TiO_2 samples with larger average particle size and lower specific surface area could have a negative effect on photocatalytic activity by reducing the amount of adsorbed reactants. Previous study has demonstrated that the relative activity of photocatalysts with different specific surface area depends to a large extent on the kind of test substrate [43]. It is clear that the substrates that can be appreciably adsorbed on the TiO_2 surface can be oxidized directly by

* Corresponding author at: Parque científico-tecnológico (U.L.P.G.C.), Ed. Polivalente I. 1ª Planta, 35017 Campus de Tafira, Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas, Spain. Tel.: +34 928 452989; fax: +34 928 457397.
E-mail address: cfernandez@proyinves.ulpgc.es (C. Fernández-Rodríguez).

0926-3373/$ – see front matter © 2012 Published by Elsevier B.V.
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.042

holes or by adsorbed •OH radicals, or can be reduced by photogenerated electrons. However, non-adsorbed substrates can only be oxidized or reduced through the participation of radicals such as •OH, $•O_2^{2-}$ and •H. It has been reported that the most efficient TiO_2 photocatalysts in the degradation of non-adsorbed substrates on the TiO_2 surface are those with large particle size, high crystallinity and high anatase phase content [44]. In addition, •OH radical formation on TiO_2 samples increases as the annealing temperature rises and is associated with the increase in crystallite size and the decrease in the lattice strain of anatase particles. This •OH radical formation decreases gradually after anatase to rutile phase transformation by over 9% in mass [45]. However, the efficiency of the catalysts improves as the specific surface area increases in the case of molecules appreciably adsorbed on the TiO_2 surface [46]. Therefore, when addressing the synthesis of an efficient photocatalyst its efficiency should not be assessed by the photocatalytic degradation of a single type of substrate. TiO_2 photoactivity needs to be tested on a variety of substrates which are degraded through different photocatalytic mechanisms.

With this in mind, phenol and formic acid were selected as substrates since these compounds are degraded by the two photocatalytic mechanisms described previously. In addition, dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were also selected as substrates as 2,4-D can be degraded by both mechanisms, although it does so primarily by photogenerated holes [47], while MO presents an interesting photoreduction mechanism [48] on the surface of the photocatalyst.

So, synthesis was primarily aimed at obtaining materials with high and similar average particle size, low specific surface area and different anatase phase ratio. The efficiency of these photocatalysts was tested on phenol photodegradation. In addition, the amorphous material from the best catalyst to photodegrade phenol was annealed at lower temperatures or subjected to a hydrothermal treatment in order to obtain materials with higher specific surface area and smaller average particle size. The efficiency of all these photocatalysts was tested on the different substrates chosen to try to verify whether photocatalysts with higher specific surface area values were in fact more effective on the photodegradation of strongly adsorbed substrates.

Finally, platinized modification of samples with low surface defect density was performed by photodeposition in order to inhibit the undesired electron–hole recombination, thereby facilitating the direct oxidation by photogenerated holes of molecules appreciably adsorbed on the TiO_2 surface and improving the photo-generated electron transfer from the catalyst to adsorbed substrates.

These new catalysts were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), BET specific surface area measurements, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and X-ray diffraction (XRD).

2. Experimental

2.1. Preparation of the catalysts

The photocatalysts were synthesized following a sol–gel procedure. For this, a solution containing 40 mL ethanol (99.5% Panreac) and 17 mL titanium butoxide (97% Sigma–Aldrich) was added drop by drop to 15 mL of acidic ultrapure water at pH 1.82 and 40 mL of ethanol. Nitric acid (N) (60% Panreac), acetic acid (A) (99.5% Paneac) and citric acid (C) (99.5% Panreac) were tested as acids. The mixing time was 2 h. After this, the final solution was stirred for 30 min and then allowed to age for 48 h. Then, the catalysts were dried at 373 K for 24 h. Subsequent to this aging and drying treatment, sieving was carried out using a 63 μm mesh size. For hydrothermal treatment, amorphous TiO_2 and 100 mL of ultrapure water were placed in an autoclave at 423 K for 24 h. For annealing treatment, catalysts were placed on porcelain capsules. A temperature programme with slope of 302 K/h was used and the final temperature was held for 3.5 h. Three annealing temperatures of 773, 873 and 1023 K were tested. The platinized sample was prepared by metal photodeposition following a method previously reported [49]. Pt doping was achieved using hexachloroplatinic (IV) acid (H_2PtCl_6, Sigma–Aldrich 37.5% Pt). Solutions of H_2PtCl_6 (corresponding to a 1.0 wt% metal loading) in distilled water were prepared and mixed with suspensions of the TiO_2 in distilled water (1 g TiO_2 L^{-1}), adding isopropanol (98.5% Panreac) as sacrificial donor (0.3 M final concentration). Photodeposition was performed by illuminating the suspensions for 6 h with a medium pressure mercury lamp (400 W) of photon flux ca. 2.6×10^{-7} einstein s^{-1} L^{-1} in the <400 nm region while maintaining continuous nitrogen purging. The product was then recovered by centrifugation and dried at 110 °C overnight. The synthesized photocatalysts were denoted as E(A, N or C)T followed by calcination temperature or HT for hydrothermal sample and *t*. The commercial catalyst Degussa P25 was provided by *Degussa* AG (Germany).

2.2. Equipment and techniques

A JEOL electron microscope was employed for transmission electron microscopy (TEM) analyses. The microscope was equipped with a top-entry holder and ion pumping system operating at an accelerating voltage of 200 kV and providing a nominal structural resolution of 0.21 nm. Samples were prepared by dipping a 3 mm holed carbon grid into the catalyst suspended in ethanol. Finally, the grids were dried at 323 K for 5 min.

BET specific surface area measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini instrument.

UV–Vis spectra were measured on a Cary 5 (Varian) apparatus, equipped with an integrating sphere, and using Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE) as reference. PTFE is considered an important material in reflectance studies for its physical and chemical properties. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (K) by means of the Kubelka–Munk function ($F(R_\infty)$). The band gap values were obtained under the assumption of indirect transition for all tested photocatalysts.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 diffractometer (Cu Kα, λ = 1.5432 Å). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm, 9 mW) was used as UV source. Remaining phenol and 2,4-D concentrations at different reaction times were HPLC-measured using a Supelco Discovery C18 25 cm × 4.6 mm ID, 5 μm particle column and an acetonitrile–water solution as mobile phase (20:80, v:v), using a Diode Array Detector (DAD) (λ = 270 nm) for analysis of phenol, and methanol–25 mM phosphate buffer pH 2.3 aqueous solution (70:30, v:v) as mobile phase and λ = 214 nm for 2,4-D analysis. The photocatalytic degradation rates of formic acid were determined by monitoring the reduction of total organic carbon (TOC) with a TOC analyzer (TOC-VCSH, Shimadzu). The color bleaching of MO was monitored by measuring the absorbance with a UV–Vis spectrophotometer (Thermo Helios-Gamma) at 465 nm.

Table 1
Crystalline phase, average particle sizes, percentage of anatase phase, specific surface area and band-gap for the different catalysts obtained by different synthesis ways.

Sample	Treatment	Crystallite size (nm)		% anatase	Surface area ($m^2\ g^{-1}$)	Band-gap (eV)
		Anatase	Rutile			
EAT-1023*t*	Acetic acid – calcined at 1023 K	58.1	133.8	14	17.3	2.87
ENT-1023*t*	Nitric acid – calcined at 1023 K	61.3	84.8	35	19.3	2.87
ECT-1023*t*	Citric acid – calcined at 1023 K	57.0	86.3	91.5	18.1	2.97
ECT-HT*t*	Citric acid - hydrothermal 423 K – 24 h	6.8	–	100	170.4	3.10
ECT-773*t*	Citric acid – calcined at 773 K	21.7	–	100	38.8	3.19
ECT-873*t*	Citric acid – calcined at 873 K	36.9	–	100	27.9	3.17
ECT-1023*t*-Pt	Citric acid – calcined at 1023 K – photodeposition of Pt	57.0	86.3	90	15.8	2.67
P25	–	21	33	80	50	3.18

2.3. Reaction conditions

Aqueous suspensions containing 0.53 mM of phenol or 2,4-D, 1 mM of formic acid or 0.053 mM of MO were selected as initial concentrations and 1 g/L catalysts in 250 mL glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min). Experiments were performed at optimal pH for degradation and mineralization of tested substrates. Experiments at constant pH of 3, 5, 7 and 9 were carried out in order to determine the optimal pH for the given substrates. The optimal pH values for acidic compounds (formic acid, 2,4-D and MO) and phenol were 3 and 5, respectively. Organic chemisorption on the catalyst surface was favored by air-bubbling and stirring for 30 min before switching on the UV-lamp. The percentage of phenol photodegradation was determined after 60 min of reaction. Additionally, the percentage of phenol mineralization was determined after 120 min of reaction.

3. Results and discussion

3.1. Characterization studies

The structural and morphological properties of the samples prepared using different acids are presented in Table 1.

The ability to obtain TiO_2 samples with similar particle size of anatase phase and different ratio of anatase/rutile was attained using three different acids (acetic, nitric and citric) in the method of synthesis. TiO_2 containing high percentages of anatase phase (91%) was obtained by adding citric acid. On the contrary, particles with only 35% and 14% of anatase phase were obtained when nitric acid or acetic acid was added to the solution, respectively. Complexation of alkoxide precursors by chelating agents such as carboxylic acid permits control of the reactivity by avoiding fast hydrolysis/condensation of the precursors in contact with water [50]. In this method of synthesis, slow hydrolysis/condensation occurs when acetic acid is added favoring the presence of low-weight oligomeric species in solution. The transformation of rutile crystallites of this sample might be favored by the nanostructure of the initial titania particles. However, a rapid precipitation of TiO_2 is observed in the synthesis with citric acid. Hence, large aggregates of nanoparticles are rapidly yielded. A previous study showed that pure anatase titania could be obtained after the addition of citric acid to $TiCl_4$ aqueous solution under hydrothermal conditions. Meanwhile pure rutile crystallites were obtained with the addition of acetic acid [51]. It is noteworthy that large particle size of anatase phase is crucial to photodegraded efficiently substrates via hydroxyl radicals. Colón et al. [52] were able to obtain materials with 93% of anatase phase at 973 K by using sulfuric acid. However, in contrast with the average particle size obtained in this work (57 nm), they obtained an average anatase particle size of only 33.57 nm. It can therefore be concluded that the use of different acid leads to the synthesis of TiO_2 materials with high particle size and different anatase phase content at high calcination temperatures.

Subsequently, photocatalysts with lower average particle size (larger specific surface area) were obtained by subjecting the amorphous sample from the sol–gel process (ECT, amorphous TiO_2) to hydrothermal treatment or to lower calcination temperatures.

The results of the structural characterization of these synthesized catalysts are also presented in Table 1, as well as that of commercial Degussa P25 as reference. Fig. 1 shows the XRD patterns of samples ECT and P25.

It can be observed in Fig. 1 that crystallinity for the anatase phase increases as the calcination temperature of the ECT samples rises. The samples that underwent hydrothermal treatment showed the lowest crystallinity at this phase.

In a previous study, the commercial catalyst ST-01 (TiO_2 anatase phase, average particle size of 7 nm, Ishihara-Sangyo, Japan) was calcined at different temperatures, and showed that as the degree of crystallinity increased so did the methylene blue (MB) photodegradation rate [55]. In another study with photocatalysts of high crystallinity and average particle size smaller than that of P25, it was also reported that as the degree of crystallinity increased the MB and phenol photodegradation rates also rose [56]. A comparative study of various materials with the same average particle size but with different morphology showed that the more faceted the particles of TiO_2 (less spherical) the higher the photoactivity on the phenol degradation [57]. According to this, the high degree of crystallinity and faceted polyhedral structure observed in calcined materials (Fig. 2) could be positive attributes for their conversion into highly photoactive materials.

In the TEM image of ECT-1023-Pt sample it was observed that platinum clusters were homogeneously distributed on the photocatalyst surface. The average particle size and the percentage of dispension for the platinum nanoparticles were 4.03 nm and 42.5%, respectively. In two previous studies, deposition of platinum on P25 surface was carried out by using photodeposition method. The estimated range of Pt particle sizes (nm) obtained was 4–6 nm and 2–5 nm, respectively [53,54]

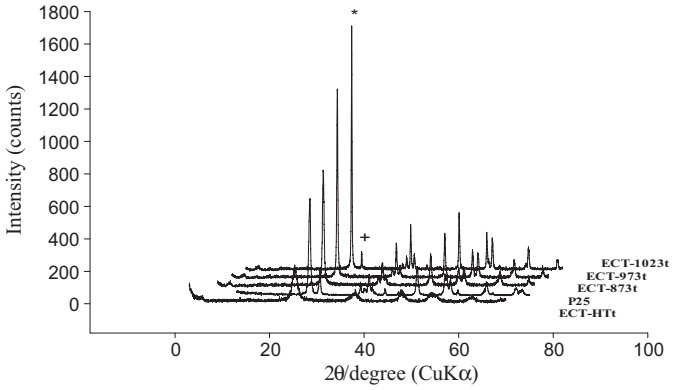


Fig. 1. XRD patterns of different ECT and P25 samples. The peaks marked * and + represent the anatase face [1 0 1] and rutile face [1 1 0] respectively.

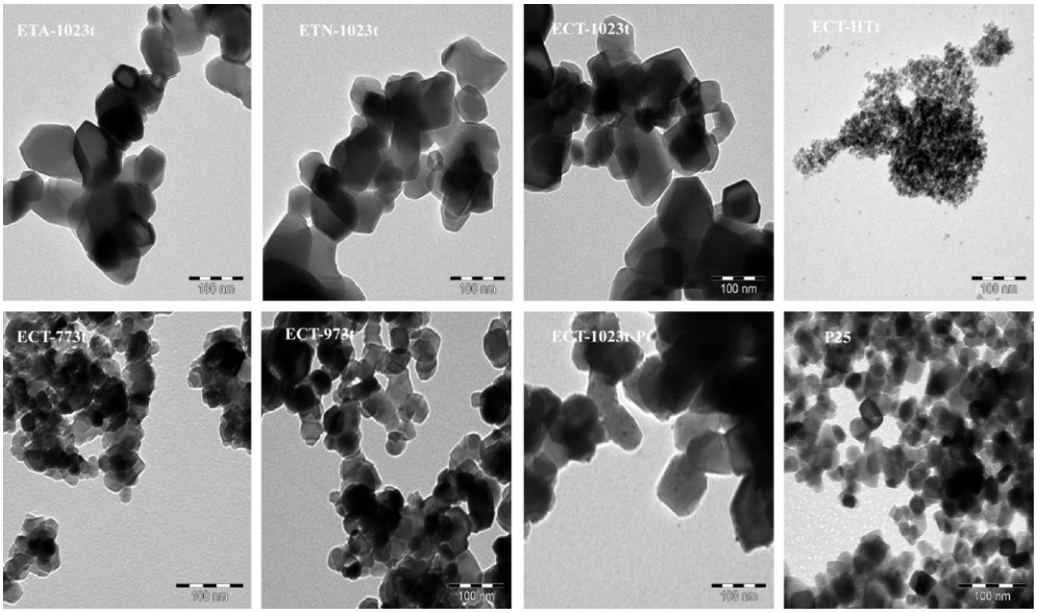


Fig. 2. TEM images of home-made TiO_2 and Degussa P25.

3.2. Photocatalytic experiments

3.2.1. Photoactivity on phenol decomposition

Table 2 shows the percentage of phenol degradation and mineralization at $t = 60$ and 120 min, respectively, using the different catalysts synthesized in this work in the presence of different acids. The results indicate that the most photoactive material for phenol degradation and mineralization was the catalyst where citric acid was used to adjust pH in the method of synthesis. It should be noted that ENT-1023*t* presented a relatively high activity despite its low anatase phase content (35%). The mineralization rate for phenol followed a similar activity pattern to that of the degradation rate. These results correlate with those obtained in a previous study where different anatase–rutile ratios in TiO_2 photocatalysts were prepared by using different HCl–$TiCl_4$ mixtures. In the aforementioned study, the photocatalytic performance of the samples in the phenol decomposition correlates well with their anatase content: photocatalysts containing only anatase as crystalline phase were up to three times more efficient than rutile-only ones [58].

In Fig. 3, the relative concentration of phenol and total organic carbon in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. The performance in the presence of P25 is also shown in the figure as a reference. The higher photoactivity of ECT-1023*t* catalyst in the phenol degradation with respect to the other two catalysts calcined at 773 K and 873 K has been reported by our group in a previous study [59]. The results obtained using ECT-HT*t* which specific surface area is much higher than the annealed materials confirmed that phenol is degraded more efficiently by materials with a larger particle size and higher crystallinity.

Table 2
The percentage of phenol degradation at 60 min of irradiation time and the percentage of phenol mineralization at 120 min with the synthesized catalysts by using different acids and calcined at 1023 K.

Sample	% phenol photodegradation ($t = 60$ min)	% phenol mineralization ($t = 120$ min)
EAT-1023*t*	59.0	18.4
ENT-1023*t*	83.7	72.1
ECT-1023*t*	95.2	86.8
P25	84.4	84.1

In relation to the platinized sample, the platinum deposition on the catalyst with the highest particle size and a small percentage of rutile phase (8.5%), ECT-1023*t*, produced an inhibitory effect on phenol degradation. However, platinum deposition on pure anatase ECT-673*t* catalyst increased the degradation rate (r_o) of phenol from 0.5 to 1.67 (10^{-04} mol s^{-1}). Previous articles have also reported an inhibitory effect on phenol photocatalytic

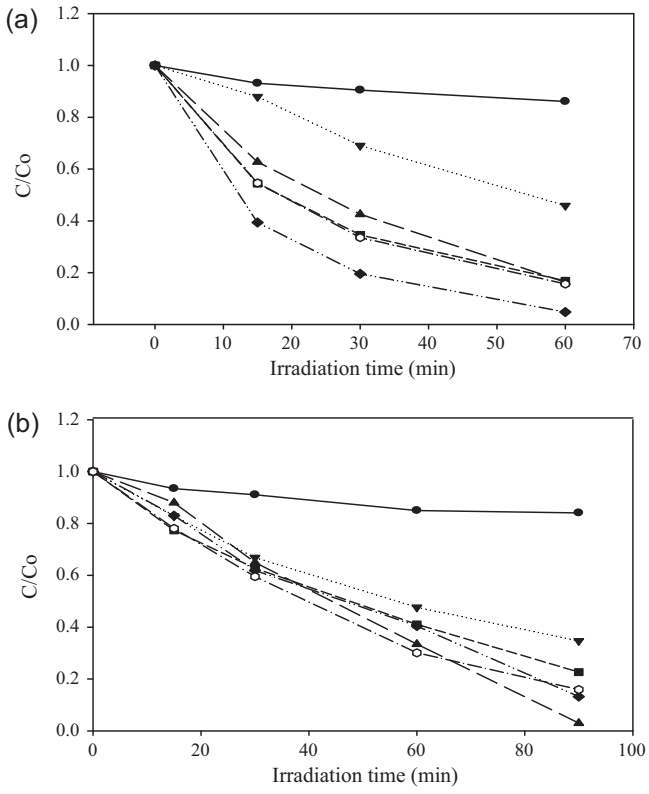


Fig. 3. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization one for phenol (b), in the presence of different TiO_2 photocatalysts. (●) ECT-HT*t*; (▼) ECT-773*t*; (■) ECT-873*t*;(○) P25; (▲) ECT1023*t*-Pt and (♦) ECT-1023*t*.

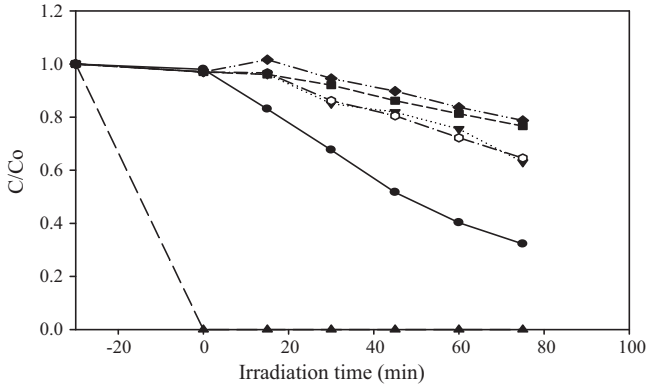


Fig. 4. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of formic acid on different TiO_2 photocatalysts: (●) ECT-HT*t*; (▼) ECT-773*t*; (■) ECT-873*t*; (○) P25; (▲) ECT-1023*t*-Pt and (♦) ECT-1023*t*.

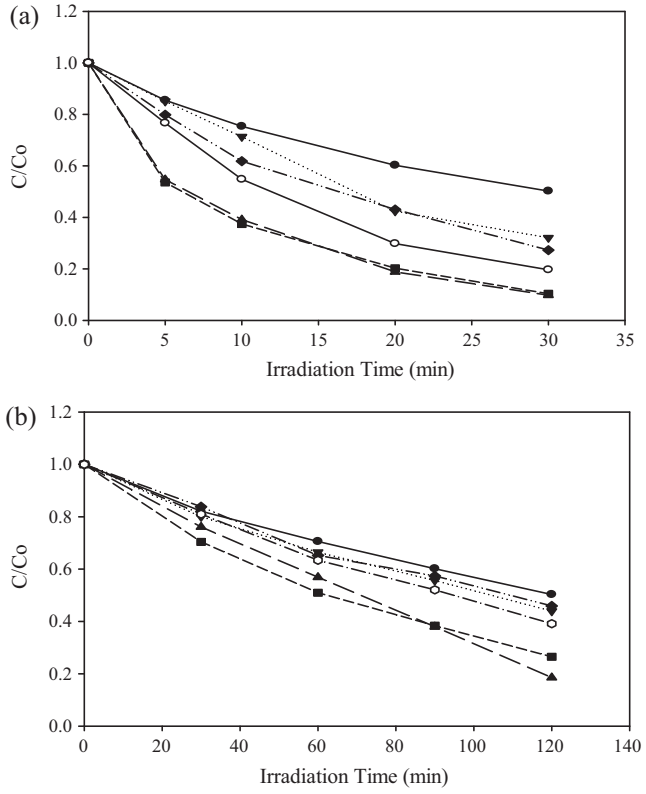


Fig. 5. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization (b) for 2,4-D, using different TiO_2 photocatalysts. (●) ECT-HT*t*; (▼) ECT-773*t*; (■) ECT-873*t*; (○) P25; (▲) ECT-1023*t*-Pt and (♦) ECT-1023*t*.

oxidation due to the deposition of platinum on Degussa P25 [60]. In this work, this fact was attributed to platinum being unable to further increase the efficiency of charge separation by the capture of electrons and reduction of oxygen, since the junction between the two anatase and rutile phases already provides an optimum path for electron–hole separation. Holes are concentrated in rutile and electrons are left in anatase particles [61,62] before migration to the corresponding particle surface, and probably for this reason platinization did not produce any improvement of the photocatalyst activity for phenol photooxidation. However, the order of catalysts photoactivity in phenol mineralization after 90 min of reaction (Fig. 3b) follows the sequence: ECT-HT*t* < ECT-773*t* < ECT-873*t* < P25 ≈ ECT-1023*t* < ECT-1023*t*-Pt. It is noteworthy that the mineralization rate increases for the platinized catalyst when the remaining amount of phenol is very low. This may be due to the presence of platinum on ECT-1023*t* improves the photodegradation rate of certain intermediates such as short-chained aliphatic organic acids. Thus, the effect of platinum deposition on a specific catalyst must be evaluated by using different substrates such as it was carried out in this work.

3.2.2. Photoactivity on formic acid decomposition

In Fig. 4, the relative concentration of formic acid in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. Photoactivity using P25 as a reference is also included. Total degradation of the tested concentration of formic acid with the catalyst ECT-1023*t*-Pt occurs even in the absence of light. Comparative experiment in inert atmosphere was carried out in order to check if oxidation is involved in this process or, as alternative, if the complete disappearance of formic acid from the liquid phase is just a consequence of pure adsorption. The results show that after 30 min, the formic acid concentration decreases to zero in the presence of air. On the contrary, the concentration of formic acid remains stable in nitrogen atmosphere. Catalytic wet air oxidation of other carboxylic acids in solutions over noble metal catalysts prepared on TiO_2 at 333 K and atmospheric pressure has already been reported in a previous study [63]. In relation to bare ECT catalysts, it can be observed that the photoactivity rises as the specific surface area increases. Therefore, the efficiency in formic acid photodegradation of catalyst obtained after hydrothermal treatment was considerably higher than those showed by calcined samples. These results agree with those obtained in a previous study where high specific surface area anatase samples were particularly active in formic acid degradation [64].

3.2.3. Photoactivity on 2,4-D decomposition

In Fig. 5a, the relative concentration of dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. It should be mentioned that the doped catalyst, contrary to what happened in the case of phenol degradation, showed higher efficiency than ECT-1023*t* in the photodegradation of this compound. In order to test the effect of platinization on a photocatalyst with a higher specific surface area, the same experiment was performed with Degussa P25. The same improvement was observed in the degradation rate of this compound. The photoplatinization of photocatalysts containing both main crystalline phases (anatase–rutile) could improve the photodegradation of molecules strongly adsorbed on the photocatalyst surface. This could explain why phenol mineralization rises significantly for irradiation times in which the intermediate organic acid concentration has fallen sharply, compared with short reaction times, as can be observed in Fig. 3b.

The most efficient of the non-platinized photocatalysts is the catalyst annealed at 873 K. The 2,4-D substrate can be degraded by both mechanisms through photogenerated h^+ or mobile $^{\bullet}OH$ radicals. Therefore, ECT-873*t* TiO_2, which has a moderately high average particle size (36.9 nm) and an intermediate specific surface area value (29.8 $m^2\,g^{-1}$), seems to have the best structural properties for efficient degradation of this substrate.

The comparison of the 2,4-D mineralization rate on the photocatalysts tested follows the same tendency as the degradation rate (Fig. 5b). However, the platinized sample showed a highest efficiency at longest time (120 min) since the concentration of the main intermediate of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol has become zero at this time. This intermediate is a phenol derivative which is degraded poorly by this catalyst as it occurs in the case of phenol.

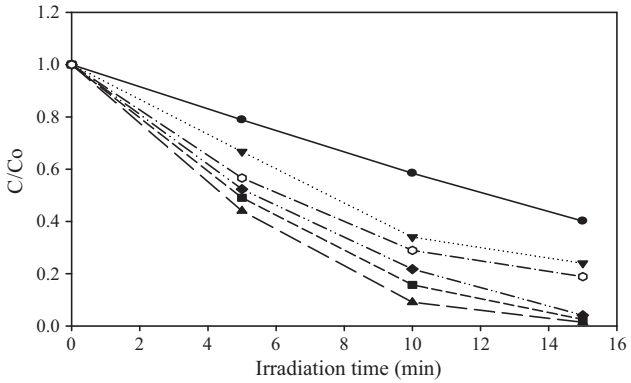


Fig. 6. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of MO under anoxic conditions using different TiO_2 photocatalysts: (●) ECT-HT*t*; (▼) ECT-773*t*; (■) ECT-873*t*; (○) P25; (▲) ECT-1023*t*-Pt; (♦) ECT-1023*t*.

3.2.4. Photoactivity on MO decomposition

Fig. 6 shows the relative concentration of methyl orange (MO) in the solution against irradiation time of UV rays in the absence of air using ECT catalysts. Photoactivity in MO degradation follows the sequence: ECT-HT*t* < ECT-773*t* < P25 < ECT-1023*t* < ECT-873*t* < ECT-1023*t*-Pt.

Unsurprisingly, MO reduction is more effective when using platinized material due to the higher availability of photoelectrons to reduce the dye through the metal clusters (Eq. (1)). The photogenerated electrons reduce MO which results in the rupture of the azo-bond (Eq. (2)) and consequently the removal of dye color. In the case of the other photocatalysts, the photoactivity sequence is similar to that for 2,4-D. Thus, TiO_2 photocatalysts with moderate specific surface area and particle size are highly efficient at photodegrading substrates through photogenerated e^- such as methyl orange. In this case, no mineralization ensues because the MO photoreduction occurs without oxygen. Therefore, there are no intermediates produced by mineralization after azo-bond breakdown.

$$e^-_{cb} + Pt_{(dep)} \rightarrow Pt^-_{(dep)} \quad (1)$$

$$2Pt^-_{(dep)} + MO + 2H^+ \rightarrow 2Pt_{(dep)} + MOH_2 \quad (2)$$

4. Conclusions

This study clearly demonstrates that stabilization of TiO_2 anatase phase at a high calcination temperature (1023 K) is obtained by using citric acid in the sol–gel synthesis, whereas rutile transformation occurs when acetic acid or nitric acid is added and calcined at the same temperature. The TiO_2 photocatalyst with the highest crystallinity, particle size and anatase–rutile ratio (ECT-1023*t*) was the most photoactive material for the photodegradation of substrates such as phenol whose main photodegradation mechanism is via mobile •OH radicals. However, material prepared by hydrothermal treatment with lower particle size and higher area surface was more efficient at photodegrading substrates such as formic acid through photogenerated holes (h^+). Platinum clusters photodeposited on TiO_2 containing small percentage of rutile phase improved the photoactivity of bare TiO_2 for substrates whose degradation mechanism was via photogenerated e^- or h^+. In the case of phenol-type mechanisms, the photoactivity of this platinized material was lower when compared with bare TiO_2.

In conclusion, it is possible to design photocatalysts for specific substrates by tailoring the photocatalyst particle size, percentage of anatase phase, crystallinity and specific surface area by means of appropriate method of synthesis as well as thermal and mechanical post-synthesis treatments.

In future works the authors of this work will study the synergic and/or anti-synergic effects of the combination of different specific photocatalysts for the treatment of solutions containing substrate mixtures.

Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement number 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we would like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the CTQ2008-05961-C02-02 and CTQ2008-05961-C02-01 Projects, the FONACIT of Venezuela for their financial support to Mr. D. Portillo and the Spanish Foreign Ministry for their financial support to Mr. I. Seck and Ms. D. Zerbani. Finally, special thanks go to Dr. J.A. Navio and Dr. A. Macias (University of Seville) for the DRX experiments and to Mr. J.M. Rodríguez from the TEM service of the University of Las Palmas de Gran Canaria.

References

[1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.
[2] U.I. Gaya, A.H. Abdullaha, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12.
[3] M.R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chemical Reviews 95 (1995) 69–96.
[4] A.I. Kokorin, D.W. Bahnemann, Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors, VSP, Utrecht/Boston, 2003.
[5] R. Scotti, I.R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, F. Morazzoni, Chemistry of Materials 20 (2008) 4051–4061.
[6] J. Perkowski, S. Bzdon, A. Bulska, W.K. Józwiak, Polish Journal of Environmental Studies 15 (2003) 457–465.
[7] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review 6 (2–3) (2005) 186–205.
[8] D. Chatterjee, A. Mahata, Catalysis Communications 2 (2001) 1–3.
[9] D. Chatterjee, A. Mahata, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 153 (2002) 199–204.
[10] J. Moon, C.Y. Yun, K.W. Chung, M.S. Kang, J. Y, Catalysis Today 87 (2003) 77–86.
[11] S. Kaur, V. Singh, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 531–537.
[12] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269–271.
[13] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, NanoLetters 3 (2003) 1049–1051.
[14] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 1230–1240.
[15] C. Belver, R. Bellod, A. Fuerte, M. Fernández-García, Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 301–308.
[16] C. Belver, R. Bellod, S.J. Stewart, F.G. Requejo, M. Fernández-García, Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 309–314.
[17] M. Anpo, M. Takeuchi, Journal of Catalysis 216 (2003) 505–516.
[18] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, Catalysis Today 84 (2003) 191–196.
[19] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 257–261.
[20] W.C. Hung, S.H. Fu, J.J. Tseng, H. Chu, T.H. Ko, Chemosphere 66 (2007) 2142–2151.
[21] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, Chemosphere 65 (2006) 1976–1982.
[22] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007) 51–59.
[23] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 27–37.
[24] H. Li, G. Zhao, G. Han, B. Song, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7615–7618.
[25] D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi, Applied Catalysis A-General 325 (2007) 276–282.
[26] X. Fan, X. Chen, S. Zhu, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 284 (2008) 155–160.
[27] Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 569–580.
[28] L. Wu, J.C. Yu, X. Fua, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244 (2006) 25–32.
[29] W. Ho, J.C. Yu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 247 (2006) 268–274.
[30] L. Jianhua, Y. Rong, L. Songmei, Rare Metals 25 (2006) 636–642.
[31] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuch, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 161 (2000) 205–212.

[32] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 403–409.
[33] I. Justicia, G. Garcia, G.A. Battiston, R. Gerbasi, F. Ager, M. Guerra, J. Caixach, J.A. Pardo, J. Riverad, A. Figueras, Electrochimica Acta 50 (2005) 4605–4608.
[34] M.I. Litter, Applied Catalysis B: Environmental 23 (2–3) (1999) 89–114.
[35] A. Xu, Y. Gao, H. Liu, Journal of Catalysis 207 (2002) 151–157.
[36] K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Kwon, H.W. Lee, W.J. Chung, W.I. Lee, Chemistry of Materials 13 (7) (2001) 2349–2355.
[37] P.V. Kamat, Studies in Surface Science and Catalysis 103 (1997) 237–259.
[38] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, Environmental Science and Technology 29 (1995) 841–845.
[39] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Journal of Photochemistry and Photobiology A 148 (2002) 223–231.
[40] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Catalysis Today 129 (2007) 43–49.
[41] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Journal of Physical Chemistry C 113 (29) (2009) 12840–12847.
[42] M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 227–232.
[43] J. Horyu, W.Y. Choi, Environmental Science and Technology 42 (2008) 294–300.
[44] A.G. Agrios, Pierre Pichat, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006) 130–135.
[45] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 163–168.
[46] D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin, Applied Catalysis B: Environmental 36 (2002) 161–169.
[47] P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Catalysis Today 124 (2007) 149–155.
[48] T. Graham, Brown, R. James, Darwent, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1 (80) (1984) 1631–1643.
[49] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 217 (2–3) (2011) 275–283.
[50] J.A. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical Reviews 102 (2002) 4093–4138.
[51] Y. Liu, C. Liu, Z. Zhang, Chemical Engineering Journal 138 (2008) 596–601.
[52] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Applied Catalysis B: Environmental 45 (2003) 39–50.
[53] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Catalysis Today 129 (2007) 43.
[54] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, Catalysis Communications 12 (7) (2011) 597–601.
[55] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A.W. Morawski, Chemosphere 64 (2006) 437–445.
[56] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1122–1130.
[57] N. Bálazs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 356–362.
[58] Z. Ambrus, K. Mogyorosi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, Applied Catalysis A: General 340 (2) (2008) 153–161.
[59] J. Araña, J.M. Doña-Rodriguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernandez-Rodriguez, J. Perez-Peña, O. Gonzalez Diaz, J.A. Navio, M. Macias, Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 346–354.
[60] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colon, Catalysis Today 129 (2007) 43–49.
[61] B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, Langmuir 19 (2003) 3151–3156.
[62] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, Langmuir 22 (2006) 3606–3613.
[63] M. Dukkancı, G. Gunduz, Catalysis Communications 10 (2009) 913–919.
[64] C. Bernardini, G. Cappelletti, M.V. Dozzi, E. Selli, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 211 (2010) 185–192.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 249 (2012) 61–69

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Effect of Lewis acid centres and H_2O_2-complexes on the photocatalytic degradation of phenol

J. Araña[a,b,*], D. Portillo-Carrizo[c], J.A. Ortega Méndez[a,b], J.A. Herrera Melián[a,b], J.M. Doña Rodríguez[a,b], J. Pérez-Peña[a,b], O. González Díaz[d]

[a] Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain
[b] UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA, Spain
[c] Departamento de Química, UNIVERSIDAD DE ZULIA, Maracaibo, Venezuela
[d] Department of Chemistry, University of Las Palmas de Gran Canaria, 35017, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 July 2012
Received in revised form 28 August 2012
Accepted 7 September 2012
Available online 15 September 2012

Keywords:
TiO_2
Photocatalysis
FTIR
Mechanism
H_2O_2
Phenolic complexes

ABSTRACT

A Ti–H_2O_2–phenol complex, not described until now, has been identified on the surface of Degussa P-25 and the new catalyst ECT-1023. This complex is considered to be responsible for the higher hydroquinone to catechol concentration ratio. It has been also shown that phenolates identified on the surface modify electrodonation that controls the generation of activating positions of the aromatic ring. The different strengths of the Lewis acid centres identified provide phenolates with different electrodonation ability. It has been observed that P-25 has Lewis acid centres with stronger acid character than those of ECT-1023. Thus, the mechanism of phenol degradation is affected by the formation of complexes with H_2O_2 and the distribution and strength of Lewis acid centres of the studied catalyst.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As for any catalyst, the efficiency of photocatalysts is conditioned by macroscopic and microscopic factors. Important macroscopic factors are particle size, distribution of crystalline phases, porosity and surface area. The effect of these factors has been widely studied. For instance, it has been determined that large particle size reduces e^-/h^+ recombination rate due to less oxygen vacancies [1–3]. However, this includes a lower surface area which is a drawback in catalysis. Nevertheless, surface area can be incremented with high porosity. Additionally, it is known that in terms of efficiency, anatase is the main crystalline phase though several studies have revealed the need of the presence of a small proportion of rutile [4–6]. It has been also determined that the exposition degree of the different faces, steps, vacancies, and other atomic-level defects can affect efficiency [7,8].

In photocatalysis, not many studies have been devoted to the effect of microscopic factors on efficiency. Several authors have suggested that the main photoactive centres are located at surface defects such as oxygen vacancies or corners [9–11]. Monitoring hydroxyl groups located at these specific points have confirmed this hypothesis [12].

In addition to this, pH exerts a strong effect on determining microscopic features. pH also affects the distribution of surface charge and thus the degree of adsorption of reagents, intermediates and products [13–15]. The modification of pH can alter the distribution of hydroxyl groups at the centres with the highest photo-activity and the new adsorption centres can be located at different distances from them. This would lead to the modification of photoactivity. Nevertheless, there are still many uncertainties in this field.

Phenol has been widely used as a model molecule in the studies that correlate photoactivity with structural features of catalysts. Phenol has a well known molecular structure and is easily degradable by photocatalysis, but its degradation mechanism is not simple. Several authors have proposed the •OH radical attack to

* Corresponding author at: Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain. Tel.: +34 928457299; fax: +34 928457397.
E-mail address: farana@dqui.ulpgc.es (J. Araña).

1010-6030/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.09.002

the aromatic ring of phenolic compounds [16–21]. However, other authors have indicated that in phenol mechanism degradation hydroquinone can be oxidized to benzoquinone through different ways which would lead to its direct oxidation [22]. Another mechanism for phenol degradation considers its direct oxidation by holes or phenoxide radicals to directly provide aliphatic compounds [23–25].

As can be observed, the degradation of phenol can occur through different possible ways as determined experimentally by the presence or absence of its intermediates.

To correlate the physical features of catalysts with their degradation potential of organic pollutants, it is necessary to determine all possible degradation mechanisms. This work intends to correlate the intermediate distribution, the degrees of degradation and mineralization of phenol with the distribution of Lewis and Brönsted acid centres, the presence of H_2O_2 and the interaction of phenol with the surface of the catalyst. The studied catalysts were Degussa P-25 (P-25) the most employed and studied commercial catalyst and a new catalyst synthesized by our research group (ECT-1023). Ammonia has been used to characterize Lewis and Brönsted acid centres [26–28].

2. Experimental

2.1. Material

The TiO_2 commercial catalyst was Degussa P-25 (80% anatase, 20% rutile). The synthesis method of the catalyst prepared by our research group (ECT-1023) has been already described [1]. For ammonia adsorption studies, a canister containing 33% Argon (Air products, 299190) was used for the impregnation of the catalysts. A 35% (w/v) H_2O_2 from Scharlau was used for studies with this oxidizer.

2.2. Equipment

For FTIR experiments a spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. Intervals of 4000–1000 cm^{-1}, a resolution of 2 cm^{-1} and forward–reverse moving mirrors speed of 10 and 6.2 kHz, respectively were used.

A 60 W Philips Solarium HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) (9 mW and 12 mW) was used as UV source in degradation studies of phenol.

TOC (total organic carbon), TC (total carbon) and IC (inorganic carbon) were measured with a TOC Shimadzu 5000-A.

The concentrations of phenol, hydroquinone and catechol at different reaction times were measured with a HLPC (Varian Prostar) equipped with a UV detector (λ = 270 nm) and a Macherey-Nagel CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 PROTECT 1. The mobile phase was an acetonitrile–water–acetic acid (40:59.5:0.5) solution.

For band gap calculation, the diffuse reflectance spectra were obtained by using a Varian model Cary 100 spectrophometer equipped with an integrating sphere and using $BaSO_4$ as reference. The obtained results were expressed with the Kubelka–Munk ($F(R\infty)$) function that relates the material's diffuse reflectance (R) with the adsorption and dispersion coefficients (α) and (s):

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

Once the spectra were transformed with the Kubelka–Munk function, they were normalized to avoid the differences caused by the concentration of the sample in the $BaSO_4$ pill. From the diffuse reflectance spectra provided by the Kubelka–Munk function, the band gap of catalysts was calculated by means of the method described by Tandon and Gupta [29] for indirect transitions, by representing the function $(F(R\infty)E)1/2$ *vs.* E (radiation energy). The extrapolation of the lineal portion of this function to ordinate zero gives an estimation of the threshold value for prohibited energies.

Table 1
Macroscopic properties of P-25 and ECT-1023.

	P-25	ECT-1023
Crystalline phase (%)	A (80%)/R (20%)	A (89–94%)/R (11-6)
Band gap (eV)	3.18	2.97
Surface area (m^2/g)	52	18.3
Isoelectric point	6.3	5.0
Particle size (nm)	22	57

A: anatase; R: rutile.

2.3. FTIR analyses

Packed reactors as those described by other authors [30] were used for the impregnation of the catalysts with ammonia. A flow of 20 mL/min of the gas was employed for 1 h. Then, after keeping the catalysts in the NH_3 atmosphere they were removed from the reactors and placed between two CaF_2 windows for their FTIR analysis.

The interaction experiments of phenol and phenol-H_2O_2 mixtures were performed with 100 mL of the solutions at the different concentrations tested containing 1 g/L of the catalyst. The suspensions were stirred in the dark for 24 h. Then, the samples were filtered, dried at room temperature and placed between CaF_2 windows to be analyzed by means of FTIR.

The background spectrum has been obtained by using the same cell with CaF_2 windows used for the catalysts' studies but without them.

2.4. Reaction conditions

Aqueous suspensions containing phenol (50–200 ppm) and 1 g/L catalysts in 250 mL glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min). All the experiments were performed at constant pH 5 and room temperature. The chemisorption of the organics on the catalysts' surface was favoured by air-bubbling and stirring for 30 min before switching on the UV-lamp. The reduction of the initial concentration of phenol by adsorption during the dark period was lower than 2% at all the concentrations studied. The reproducibility of results in terms of error was less than 1%.

In other studies with more powerful lamps and with lower λ, the photolysis of phenol was observed depending on the conditions used [31,32]. Thus, previously to the degradation studies with the catalysts, photolysis tests were performed with both lamps used in this work, but no phenol degradation was obtained.

3. Results and discussion

3.1. Macroscopic features of the catalysts

Table 1 summarizes the main macroscopic properties of the studied catalysts. As can be observed, they have rather different particle size. This should be remarked as it affects band gap and surface area. Thus, an increment in particle size for ECT-1023 of more than two times with respect to P-25, leads to notably lower band gap, surface area and isoelectric point in the latter. The thermal treatment selected for ECT-1023 was the one to achieve a similar anatase–rutile distribution than that of P-25.

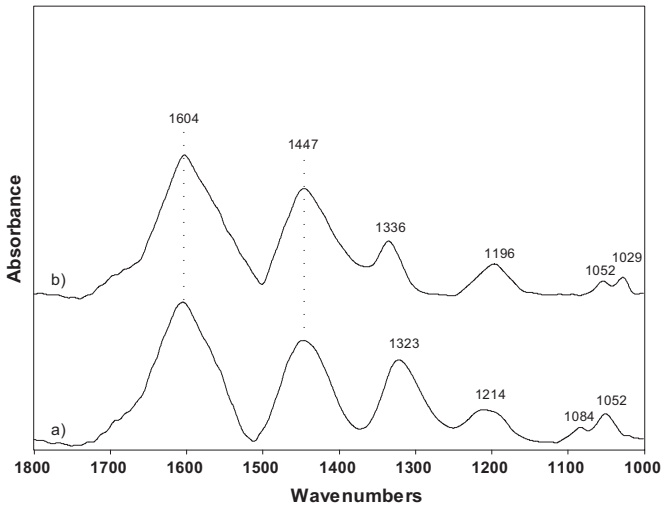


Fig. 1. FTIR spectra from the interaction of NH_3 with Degussa P-25 (a) and ECT-1023 (b).

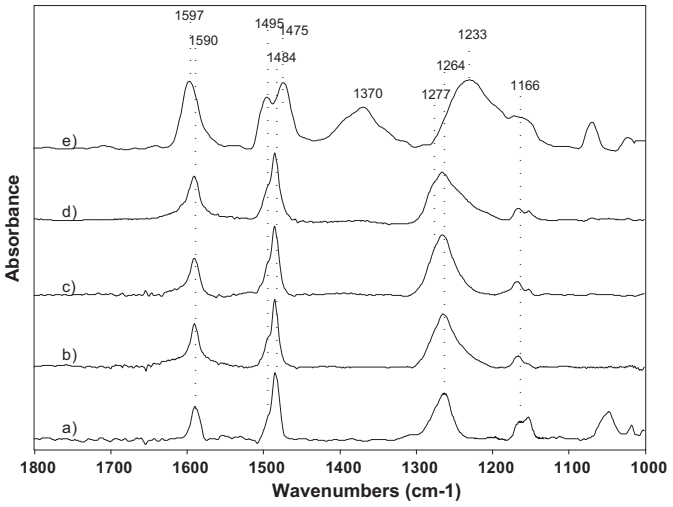


Fig. 2. FTIR spectra from the interaction of phenol (150 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c) and 1000 ppm (d)) with P-25. The phenol reference spectrum is also shown (e).

3.2. Adsorption of ammonia

The interaction of NH_3 with the surface of catalysts has been used as a tool in many studies to determine the proportion and properties of Lewis and Brönsted acid and basic centres [26–28]. Lewis acid centres are characterized by bands present between 1210 and 1100 cm^{-1}. The greater the wavenumber of these bands the higher the acidic character of these centres. Accordingly, strong Lewis acid centres (SLAC, 1215–1180 cm^{-1}) and weak Lewis acid or physisorption centres (WLAC, 1150–1000 cm^{-1}) can be found.

Likewise, Brönsted acid centres (BAC) are characterized by a band cantered at 1460–1430 cm^{-1}.

NH_3 interaction can also occur simultaneously at strong Lewis acid and basic centres. This leads to the molecule break to give bands between 1340 and 1320 cm^{-1} [33–35].

3.2.1. Ammonia adsorption on Degussa P-25 and ECT-1023

The interaction of NH_3 with P-25 (Fig. 1) generated a wide band cantered at 1214 cm^{-1} attributed to NH_3 adsorbed at most acidic centres (SLAC), two bands at 1084 and 1052 cm^{-1} attributed physical NH_3 adsorbed (WLAC), a band at 1447 cm^{-1} attributed to BAC and the one corresponding to breaking centres (1323 cm^{-1}).

ECT-1023 presented a similar band distribution to that of P-25 (Fig. 1). However, the fact that the band attributed to the SLAC centres appeared in ECT-1023 at slightly lower wavenumbers (1196 cm^{-1}) than those of P-25 (1214 cm^{-1}), reveals the lower acid strength of those centres. Bands attributed to physical NH_3 adsorbed were located also at lower wavenumbers (1052 and 1029 cm^{-1}). Thus, the greater particle size of ECT-1023 with respect to P-25 provided not only lower surface area, band gap and isoelectric point but lower strength of Lewis acid centres, as well.

Additionally, the bands corresponding to species produced by the split of NH_3 at the breaking centres appeared at higher wavenumbers (1336 cm^{-1}) and with significantly lower relative intensities than those of P-25.

3.3. FTIR study of phenol interaction with P-25 and ECT-1023

The interaction of different concentrations of phenol (150–1000 ppm) with P-25 has been studied by FTIR. Fig. 2 shows the spectra obtained with 150, 250, 500 and 1000 ppm and the reference spectrum for phenol.

In the reference spectrum, the following bands can be clearly observed: those corresponding to aromatic ring vibrations $\nu(CC_{ring})$ at 1597 and 1495 cm^{-1}, the one attributed to the summation of $\nu(CC_{ring}) + \delta(OH)$ at 1475 cm^{-1}, that from $\delta(OH)$ vibration at 1370 cm^{-1} and the one from $\nu(CO)$ vibration at 1233 cm^{-1} [36,37]. In the spectra obtained from phenol interaction with P-25, the $\delta(OH)$ (1475 and 1370 cm^{-1}) band disappeared and the $\nu(CC_{ring})$ were shifted towards lower wavenumbers (1590 and 1484 cm^{-1}). In addition to this, the $\nu(CO)$ band [38] was split in two, with one band at higher wavenumbers (1277 and 1264 cm^{-1}). Such split is more evident at higher phenol concentrations. In the literature two different interactions have been proposed for phenol with the surface of the metallic oxides: "perpendicular dissociative adsorption forming a phenolate" and "horizontal adsorption" [39]. Considering the results, the disappearance of $\delta(OH)$ and shift of $\nu(CO)$ bands, the formation of a phenolate is proposed from the interaction studies shown in Fig. 2. The shift of $\nu(CO)$ band at higher wavenumbers indicates greater electrodonation caused by the formation of a Ti–OC_6H_6 bond.

Fig. 3 shows the spectra obtained from the interaction of 250, 500 and 1000 ppm of phenol with ECT-1023. At lower concentrations, the bands from adsorbed phenol could not be solved. The spectra show that the bands attributed to $\nu(CC_{ring})$

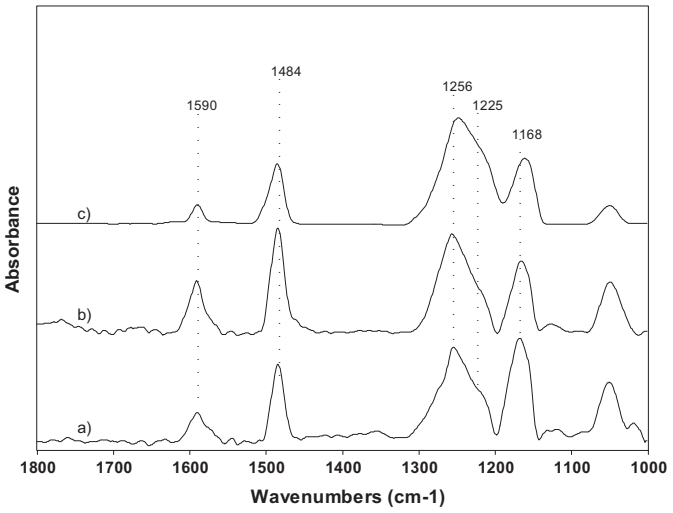


Fig. 3. FTIR spectra from the interaction of phenol (250 ppm (a), 500 ppm (b) and 1000 ppm (c)) with ECT-1023.

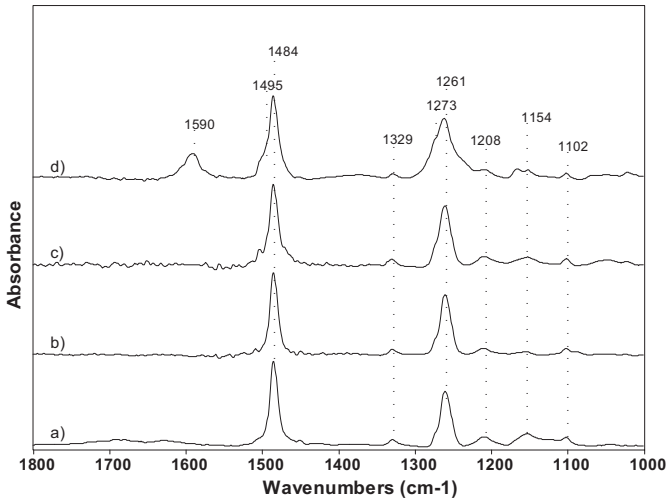


Fig. 4. FTIR spectra from the interaction H_2O_2 (5.6 mM) + phenol (150 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c) and 1000 ppm (d)) with Degussa P-25.

vibrations appear at the same wavenumbers than those observed in P-25. However, ν(CO) is found at significantly lower wavenumbers (1256 cm^{-1}) with a shoulder at 1225 cm^{-1}. The presence of these two different components of ν(CO) can be attributed to the formation of two different phenolates, a monodentate and a bidentate [38]. Thus, the band at 1256 cm^{-1} is attributed to a phenolate monodentate (I) and the one at 1225 cm^{-1} (II) to a phenolate bidentate. It must be underlined that the monodentate ν(CO) band in ECT-1023 appears at lower wavenumbers than in P-25 (1277 and 1264 cm^{-1}), corresponding to a weaker electrodonation. These results agree with those from the characterization of Lewis acid centres that showed a higher acid character of these centres in P-25 than in ECT-1023. As a consequence, the interaction of phenol yields phenolates with stronger electrodonation in P-25 than in ECT-1023. Furthermore, the band attributed to Lewis acid centres in P-25 was wide probably caused by the presence of two similar acid centres. It was in this catalyst that the presence of two bands attributed to phenolate monodentate at 1277 and 1264 cm^{-1} was observed.

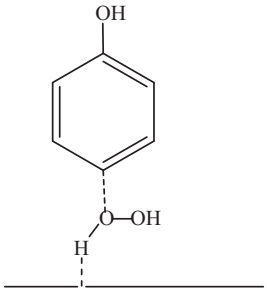
3.4. FTIR study of the interaction of phenol + H_2O_2 with P-25 and ECT-1023

Fig. 4 shows the spectra from the interaction of different concentrations of phenol with P-25 in the presence of H_2O_2 (5.6 mM). As can be observed, in the spectra from 150 to 500 ppm, the $\nu(CC_{ring})$ band at higher wavenumber was not present and that of ν(CO) appeared at slightly lower wavenumbers than those observed in the absence of the peroxide (1261 cm^{-1}). Additionally, new but small bands at 1329 and 1208 cm^{-1} could be observed.

The disappearance of $\nu(CC_{ring})$ at higher wavenumbers can occur for identical substitutions at *para*-position of the aromatic ring, *i.e.* a C–O interaction. The band at 1329 cm^{-1} and the shift of the ν(CO) vibration can be attributed to peroxo-compounds, as well [40]. Consequently, these results indicate that in the presence of H_2O_2 in the concentration range studied, the interaction of phenol can occur by structure 1.

At higher concentrations, phenol and H_2O_2 must compete for adsorption centres yielding phenolate and peroxo-phenolate. This explains the mixture of the bands corresponding to both spectra shown in Fig. 4d.

At low concentrations, the spectrum from the interaction of phenol–H_2O_2 with ECT-1023 shows the formation of the above-mentioned complex (Fig. 5). At higher concentrations it seems that



Structure 1. Interaction of phenol with the surface of catalysts in the presence of H_2O_2.

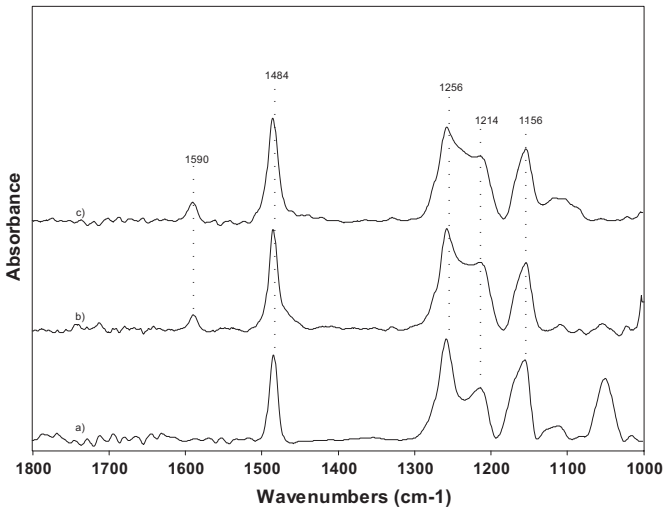


Fig. 5. FTIR spectra from the interaction H_2O_2 (5.6 mM) + phenol (250 ppm (a), 500 ppm (b) and 1000 ppm (c)) with ECT-1023.

there is a mixture between phenolate and the Ti–H_2O_2–phenol complex.

3.5. Photocatalytic degradation studies

3.5.1. The effect of H_2O_2 on Degussa P-25 and ECT-1023

Fig. 6A shows the obtained results from the degradation of phenol (50 ppm) with Degussa P-25 and ECT-1023 with aeration, aeration + H_2O_2 (0.56 mM) and H_2O_2 (0.56 mM) without aeration using the 9 mW lamp As previous studies have revealed [1], the degradation rate of phenol with ECT-1023 is 2.7 times higher than that with P-25. In the presence of H_2O_2 (Fig. 6A), phenol degradation with P-25 was slightly increased while the one with ECT-1023 became reduced. Mineralization was similar for both catalysts and only became slightly reduced with H_2O_2 (Fig. 6B).

H_2O_2 was added to speed up degradation mainly by means of its reaction with the electrons photogenerated [41–46]:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (1)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (2)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (3)$$

If the adsorption centres are the same, this reaction can compete with O_2 for the photogenerated electrons [41,42,44]:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (4)$$

If these radicals are not consumed in any other mechanism step, superoxide radicals can evolve to H_2O_2 by means of [41,42,44]:

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (5)$$

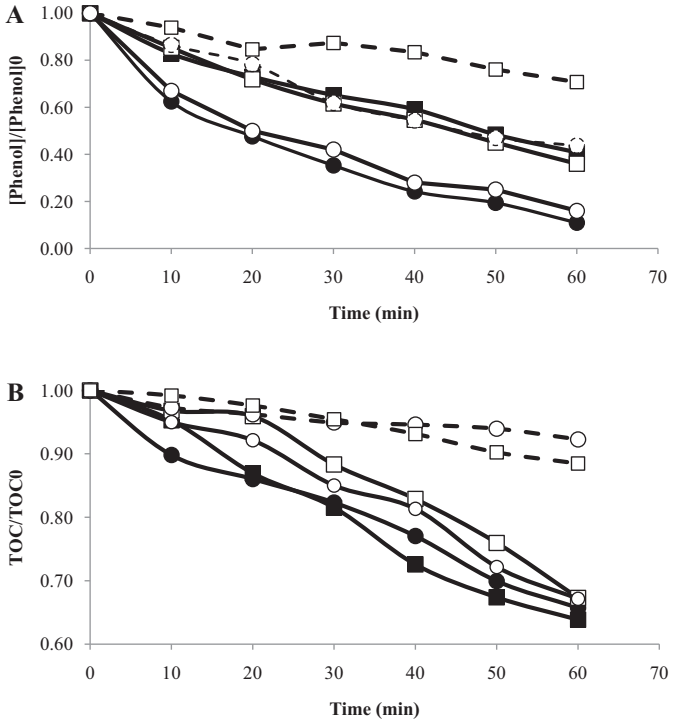


Fig. 6. Evolution of the concentration of phenol (A) and TOC (B) during phenol (50 ppm) degradation studies with aeration (■, ●), aeration + H_2O_2 (□, ○) and H_2O_2 without aeration (–□–, –○–). Degussa P-25 (square) and ECT-1023 (circle).

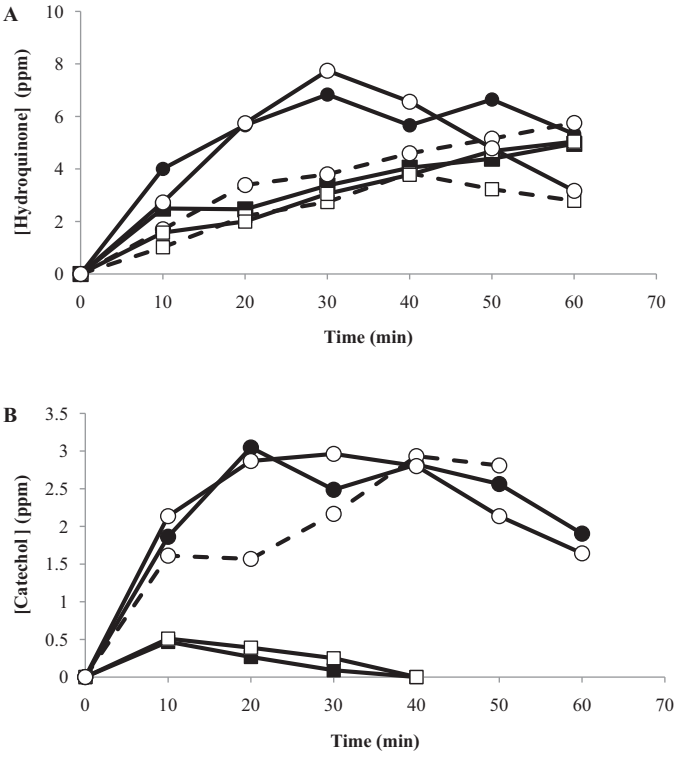


Fig. 7. Evolution of the concentration of hydroquinone (A) and catechol (B) during phenol degradation studies (50 ppm) with aeration (■, ●), aeration + H_2O_2 (□, ○) and H_2O_2 without aeration (–□–, –○–). Degussa P-25 (square) and ECT-1023 (circle).

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

In the experiments with ECT-1023 without aeration and in the presence of H_2O_2, the degradation rate of phenol was significantly reduced. Yet, it is only slightly slower than that of P-25 with only aeration (Fig. 6A). Furthermore, degradation with P-25 without aeration but with H_2O_2 was also notably reduced. Under such conditions, mineralization was drastically diminished (Fig. 6B).

As stated in Section 1, the degradation of phenol can occur through:

- The attack of •OH radicals formed by the reaction of hydroxyl groups or water molecule with the photogenerated holes (reaction (3)), or by the reaction of H_2O_2 with photogenerated electrons (reaction (2)).
- Direct oxidation with holes.
- Direct reaction with $O_2^{\bullet-}$ radicals.

If $O_2^{\bullet-}$ radicals were not consumed by their direct reaction with phenol or the intermediates, they would evolve to H_2O_2 by means of reactions (5) and (6). Then, the peroxide would react with the photogenerated electrons (reaction (2)). As a consequence, if the reaction of $O_2^{\bullet-}$ radicals with phenol or the intermediates were not relevant the significant photoactivity reduction observed in the experiments without air and with H_2O_2 would not be not possible. In that case, the peroxide would play the role of dissolved oxygen by reacting with the photogenerated electrons. Thus, the slower degradation observed in the experiments without aeration + H_2O_2 seems to preclude the mechanism with $O_2^{\bullet-}$ radicals.

The main intermediates identified in these studies are hydroquinone and catechol. Small peaks were also observed in the chromatograms and were attributed to carboxylic acids. Fig. 7 shows the concentrations of hydroquinone and catechol during the experiments previously indicated (50 ppm of phenol).

With both catalysts and under all the experimental conditions tested, the concentration of hydroquinone was always greater than that of catechol. Other authors have also obtained the same result [47]. The degradation of phenol through hydroxyl radical attack occurs by means of the activating positions generated in the aromatic ring. According to the *ortho* and *para* directing effect of the –OH group [48,49] during hydroxylation of aromatic compounds, catechol and hydroquinone appear as the major first aromatic by-products. Thus, two activating positions for catechol and one for hydroquinone should provide a two-fold concentration of catechol as found in electro-Fenton studies [50]. Nevertheless, as indicated above, the concentrations of hydroquinone are notably higher than those of catechol. This discrepancy could be explained by the faster degradation of catechol or by the formation of hydroquinone being favoured by other mechanism. The adsorption and degradation constants of phenol are greater than those of catechol and those of the former ones greater than those of hydroquinone [22]. This fact in combination with the much greater concentration of phenol in comparison to those of the intermediates, justifies the faster degradation of phenol and the accumulation of the former ones during the first minutes of reaction (Figs. 6A, 7A and B). Accordingly, the hypothesis that the lower concentration of catechol can be caused by its faster degradation could be discarded. Likewise, the concentrations of these intermediates are similar under the different experimental conditions tested, and TOC evolution is similar in the experiments with aeration with and without H_2O_2, but it became considerably reduced in the experiments under anaerobic conditions.

Fig. 8 shows the comparison of the diminution of total organic carbon (TOC) with the evolution of the concentration of organic carbon from phenol (OC_{phenol}) and those from the dihydroxylated intermediates ($OC_{hydroquinone}$ and $OC_{catechol}$) (as calculated from the results shown in Figs. 6 and 7). The subtraction $TOC_r = TOC - (OC_{phenol} + OC_{hydroquinone} + OC_{catechol})$ is also shown. As can be observed, a significant concentration of TOC_r appears even during the first minutes of reaction, being particularly high

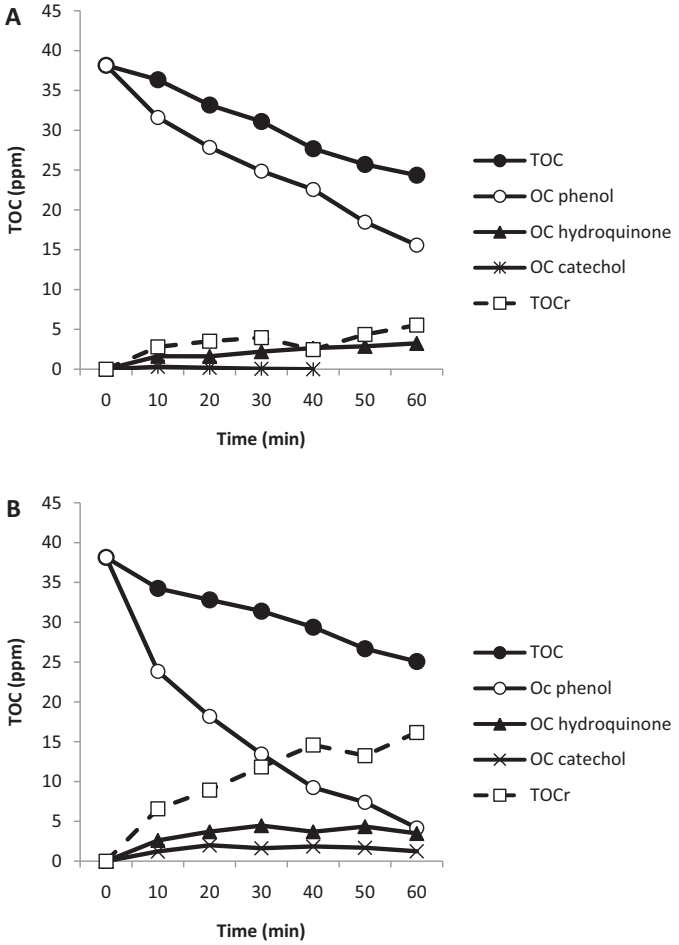


Fig. 8. Comparison of the diminution of total organic carbon (TOC (●)), with evolution of the organic carbon from phenol (OC_{phenol} (○)), hydroquinone ($OC_{hydroquinone}$ (▲)) and catechol ($OC_{catechol}$ (✳)). The substraction (TOC_r (□)) = TOC − (OC_{phenol} + $OC_{hydroquinone}$ + $OC_{catechol}$) is also shown.

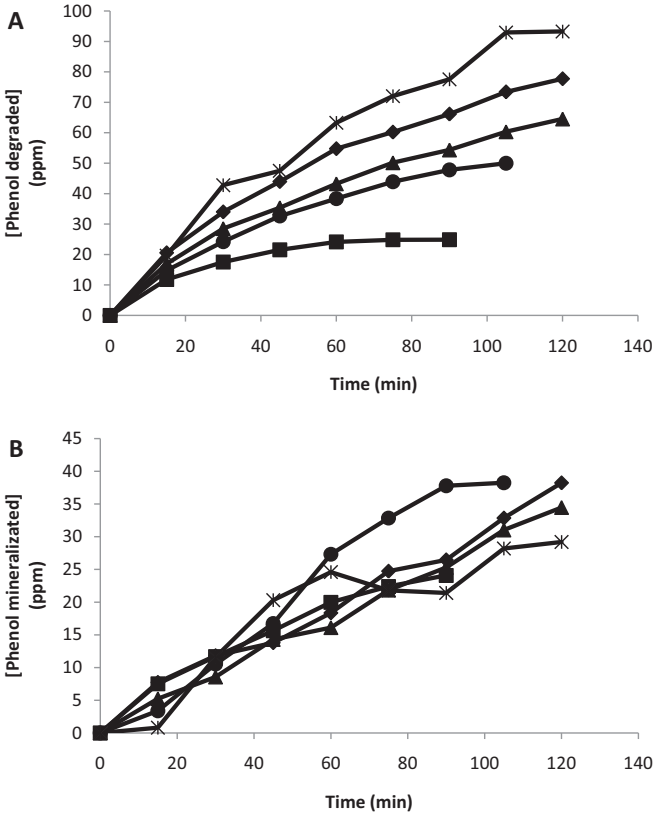


Fig. 9. Evolution of phenol degradation (A) and mineralization (B) at different initial concentrations (25 ppm ■, 50 ppm ●, 75 ppm ▲, 100 ppm ♦ and 200 ppm ✳) with P-25.

in ECT-1023. The concentration of TOC_r is increased along reaction time although the dihydroxylated intermediates become accumulated. Thus, it could be said that TOC_r comes from intermediates generated from the reaction of phenol with $O_2^{\bullet-}$ radicals since the dihydroxylated intermediates are not degraded until the concentration of phenol becomes significantly reduced.

This could be another evidence to support the idea of two different mechanisms for the photocatalytic degradation of phenol. In one of them $O_2^{\bullet-}$ radicals are largely responsible for the initial degradation of phenol and its greater mineralization [25]. The other one provides hydroquinone and catechol by means of •OH radicals and a lower mineralization [22,51].

Moreover, FTIR studies have shown that in both catalysts phenol interactions occurs by forming a phenolate. When this happens an electrodonation from the phenolic group towards Ti^{4+} atoms of the catalyst's surface occurs. Hence, the stronger the electrodonation the lower the ability to generate activating positions. FTIR analyses have shown a stronger electrodonation in P-25 than in ECT-1023. As indicated above, because of its lower capability to generate activating positions, P-25 would be less successful at producing phenolic intermediates (catechol and hydroquinone).

3.5.2. Degradation of different concentrations of phenol

To better sustain the proposal of a double mechanism, phenol degradation experiments were performed at concentrations of the organic between 25 and 200 ppm with P-25. In these studies, a slightly more powerful lamp (12 mW) was also used to determine the effect of irradiation intensity on the distribution of intermediates. Fig. 9 illustrates the concentration of phenol degraded and mineralized and Fig. 10 shows those of hydroquinone and catechol produced. An interesting result from these experiments is the fact that phenol degradation was progressively increased at higher concentrations (Fig. 9A). Thus in the experiments performed at different concentrations the difference between the ppm degraded with the highest concentration (200 ppm) and the lowest one (25 ppm) was 68.39 ppm, However, the difference in mineralization between these concentrations was 9 ppm (Fig. 9B). Thus, it seems that mineralization was almost the same in all cases compared to the phenol degradation results. This means that at higher concentrations of phenol its adsorption increased but mineralization was not altered. This suggests that surface mineralization centres can be fully occupied but their number does not change by increasing the adsorption of phenol.

Additionally, the concentrations of hydroquinone and catechol became increased at higher initial concentrations of phenol, and in all cases the concentration of hydroquinone was greater than that of catechol (Fig. 10A and B). To analyze the possible preference for one of the dihydroxyphenolic intermediates, the hydroquinone/catechol ratio for all the concentrations studied are illustrated in Fig. 11. The results from the experiments with the less powerful lamp (9 mW) are also shown to compare the effect of irradiation intensity. As can be observed, a higher irradiation intensity provides a lower selectivity towards hydroquinone. Additionally, at low concentrations (25 and 50 ppm) the selectivity towards the hydroquinone is greater and is increased at longer reaction times. At higher concentrations such selectivity becomes reduced. In fact, at the highest concentration studied (200 ppm), the hydroquinone/catechol ratio is almost constant during the

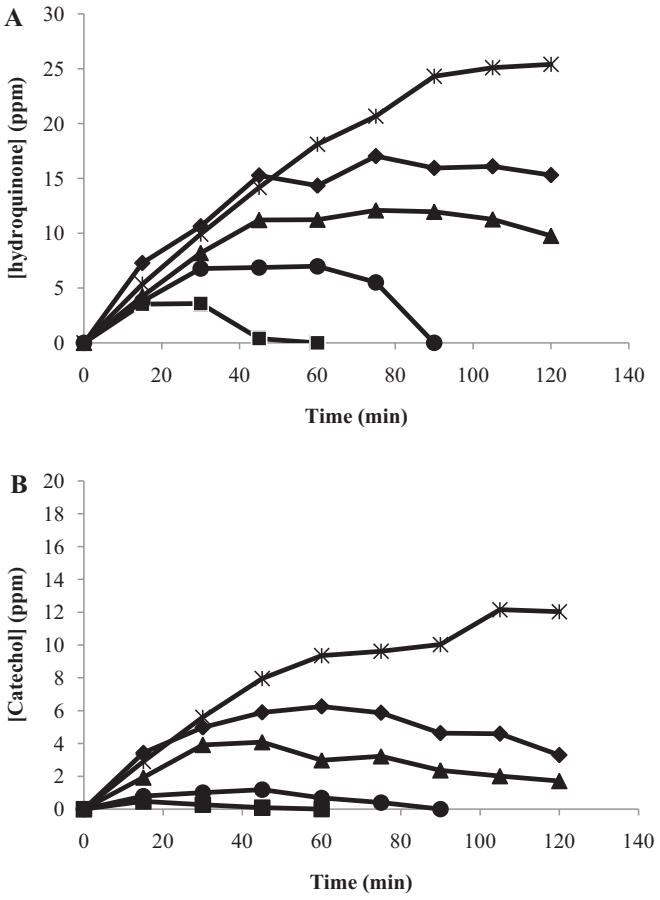


Fig. 10. Evolution of hydroquinone (A) and catechol (B) concentration during phenol degradation at different initial concentrations (25 ppm ■, 50 ppm ●, 75 ppm ▲, 100 ppm ♦ and 200 ppm ✳) with P-25.

whole study and equal to 2. Higher initial concentrations of phenol led to an increased mass of phenol degraded and modified hydroquinone/catechol ratio, but mineralization remained almost unaltered. This reinforces the idea that mineralization process and that of formation of hydroxylate compounds can be different.

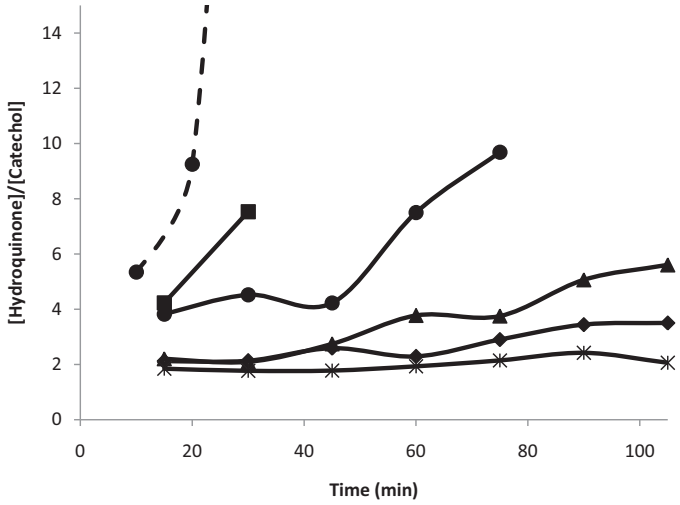


Fig. 11. Analysis of the selectivity towards the intermediate ratio determined as hydroquinone/catechol at different concentrations studied. Also are shown the results achieved with 50 ppm and lower lamp power (9 mW) (dashed line) (25 ppm ■, 50 ppm ●, 75 ppm ▲, 100 ppm ♦ and 200 ppm ✳).

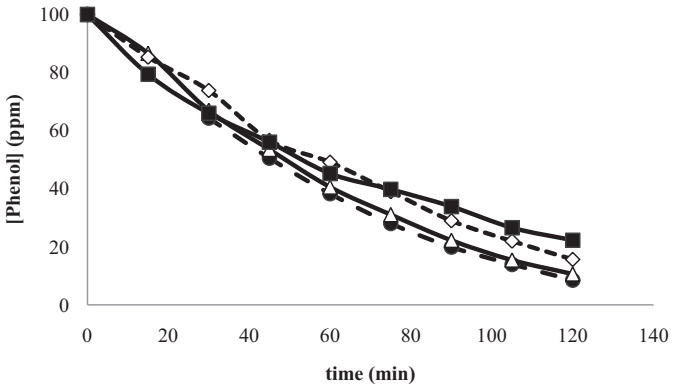


Fig. 12. Evolution of the concentration of phenol (100 ppm) without H_2O_2 (■) and in the presence of different concentrations of H_2O_2 (1.5 mM ●, 3 mM △ and 4.5 mM ◊) with P-25.

Accordingly, the main mineralization mechanism can occur through the reaction of the phenolates identified by FTIR with the photogenerated holes or with $O_2^{\bullet-}$ radicals to yield phenoxo-compounds. In the characterization studies, break centres were identified where strong Lewis acid and basic centres are close to each other. Such centres could be involved in the mineralization process.

3.5.3. Degradation studies with different concentrations of H_2O_2

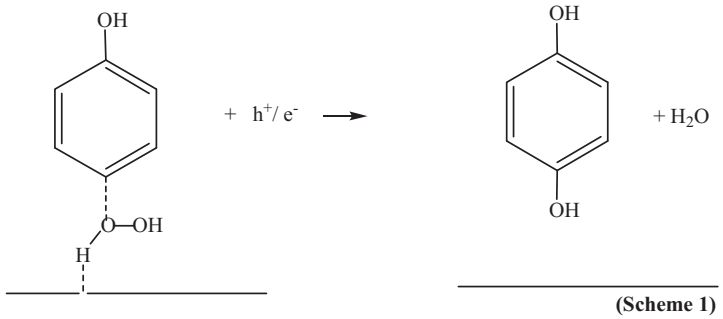
In the study indicated in Section 3.5.1, only P-25 showed an improved degradation after the addition of H_2O_2 and under aeration. To improve our knowledge on the effect of the peroxide, new degradation experiments with different concentrations of H_2O_2 (1.5–4.5 mM) were performed with 100 ppm of phenol by using the 12 mW lamp (Fig. 12).

A slight degradation improvement was achieved with 1.5 and 3 mM of H_2O_2. Yet, with the highest concentration of the peroxide (4 mM) the obtained degradation was similar to that without H_2O_2 (Fig. 12). Mineralization was not modified in any case. Nevertheless, the distribution of hydroquinone and catechol does not correlate with the evolution of phenol degradation (Fig. 13A and B). This disagreement and the fact that mineralization was not modified reinforces the proposal of two different mechanisms.

FTIR studies showed that in the presence of H_2O_2 the interaction of phenol became modified to provide the complex illustrated by Structure 1. Under radiation, H_2O_2 can react with photogenerated holes and electrons to yield hydroquinone as pointed up in Scheme 1. This is why the concentrations of this intermediate are higher than those of catechol though the formation of the former is favoured by the activating positions.

This mechanism seems to be favoured at low concentrations of H_2O_2 as it occurs when it is generated from $O_2^{\bullet-}$ radicals (reactions (4)–(6)) This explains why in the experiments performed only under aeration the concentration of hydroquinone was also greater. During the degradation process, the $^{\bullet}OH$ radical attack to different bonds provides $^{\bullet}H$ radicals. The former can react with dissolved oxygen to form $HO_2^{\bullet}$ radicals to finally yield H_2O_2 [52].

Fig. 11 has shown that selectivity towards hydroquinone decreases at higher initial concentrations of phenol. At higher initial concentrations, phenol adsorption increases and the access to the catalyst's surface of the H_2O_2 formed through reaction (6) would be hindered. As a consequence, the formation of the complex that evolves to hydroquinone (Scheme 1) results also hampered. These results agree with those obtained by FTIR that showed that the higher the phenol/H_2O_2 ratio the lower the formation of the complex. At high concentrations of H_2O_2 (Fig. 13), selectivity towards hydroquinone is reduced because reaction (2), which produces



Scheme 1.

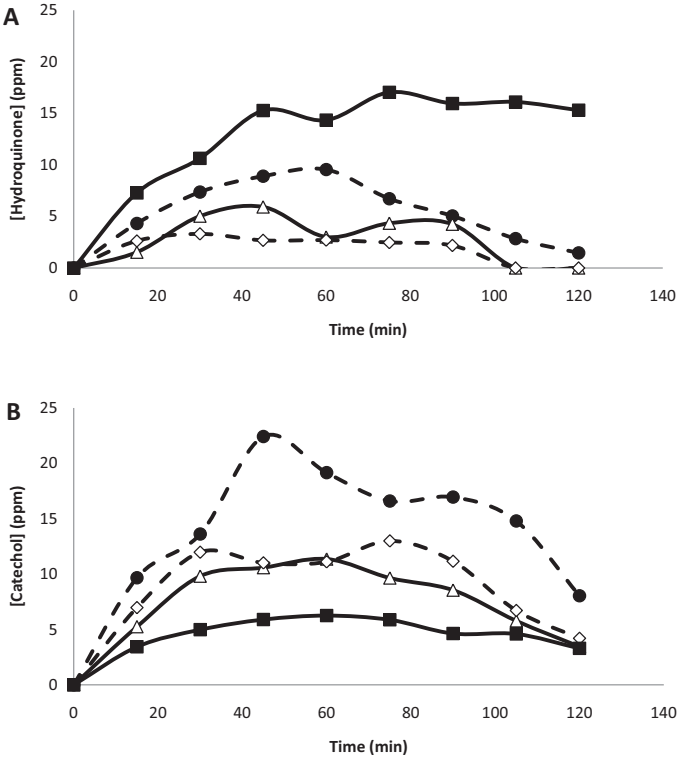


Fig. 13. Evolution of the concentration of hydroquinone (A) and catechol (B) during phenol degradation (100 ppm) without H_2O_2 (■) and in the presence of different concentrations of H_2O_2 (1.5 mM ●, 3 mM △ and 4.5 mM ◊) with P-25.

more •OH radicals becomes favoured. As a conclusion, the obtained results seem to indicate that the formation of the phenol–H_2O_2 complex that provides a higher concentration of hydroquinone is favoured at low concentrations of phenol and H_2O_2.

4. Conclusions

A Ti–H_2O_2–phenol complex formed on the surface of TiO_2 altered the distribution of the hydroxylated phenolic intermediates. Such distribution was different from the expected one when considering the activating positions of phenol's aromatic ring. As a consequence, the formation of hydroquinone was favoured. Two different mechanisms have been proposed to explain this different distribution, one that considers the activating positions of the aromatic ring and the other one that includes the formation of the complex mentioned above. It has also been evidenced that the predominance of each mechanism depends on the degradation conditions. By this way the discrepancies found in different studies on the photocatalytic degradation of phenol regarding the proportions of the two most important intermediates, catechol and hydroquinone can be explained. The predominance of one mechanisms determines that of the intermediates concentration.

The acidity of the Lewis acid centres has been correlated with the catalysts' photoactivity by means of FTIR studies. Thus, it has been shown that P-25 had the more acidic Lewis acid centres which provided phenolates with stronger electrodonation capability. In comparison to those of ECT-1023, such phenolates generate a lower ability to produce activating positions to facilitate •OH radical attack. This suggests that these centres can be responsible for the degradation mechanism through hydroxyl radicals. Yet, the centres where NH_3 molecule breaks are considered to be those where degradation by means of holes or the formation of peroxo-compounds occurs.

Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement number 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2008-05961-C02-02, CTQ2008-05961-C02-01 and to the FONACIT of Venezuela for their financial support to Mr. D. Portillo.

References

[1] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO_2 catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 346–354.
[2] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, Thin Solid Films 358 (2000) 122–130.
[3] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, Subnanosecond relaxation dynamics in TiO_2 colloidal sols (particle sizes Rp = 1.0–13.4 nm). Relevance to heterogeneous photocatalysis, Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 16655–16661.
[4] Bo Sun, P.G. Smirniotis, Interaction of anatase and rutile TiO_2 particles in aqueous photooxidation, Catalysis Today 88 (2003) 49–59.
[5] T. Ohno, K. Jarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, Journal of Catalysis 203 (2001) 82–86.
[6] R.R. Bacsa, J. Kiwi, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid, Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 19–29.
[7] Y. Du, D.J. Kim, T.C. Kaspar, S.E. Chamberlin, I. Lyubinetsky, S.A. Chambers, In situ imaging of the nucleation and growth of epitaxial anatase TiO_2(0 0 1) films on $SrTiO_3$(0 0 1), Surface Science 606 (2012) 1443–1449.
[8] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports 48 (2003) 53–229.
[9] T.L. Thompson, J. John, T. Yates, Monitoring hole trapping in photoexcited TiO_2 (1 1 0) using a surface photoreaction, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 18230–18236.
[10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemmant, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chemical Reviews 95 (1995) 69–96.

[11] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chemical Reviews 93 (1993) 341–357.
[12] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO_2 doped with Fe, Pd and Cu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 215 (2004) 153–160.
[13] Saber Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments, Desalination 261 (2010) 3–18.
[14] A. Arques, A.M. Amat, A. Garcia-Ripoll, R. Vicente, Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 447–452.
[15] N.M. Mahmoodi, M. Armani, N.Y. Lymaee, K. Gharanjig, Photocatalyticdegradation of agricultural N-heterucyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania, Journal of Hazardous Materials 145 (2007) 65–71.
[16] K. Mogyorosi, A. Farkas, I. Dekany, I. Ilisz, A. Dombi, TiO_2-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay, Environmental Science & Technology 36 (2002) 3618–3624.
[17] J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: comparison with titanium oxide, Applied Catalysis B: Environmental 34 (2001) 321–333.
[18] J.-C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO_2 aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 72 (1993) 261–267.
[19] D. Chen, A.K. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 143–157.
[20] T. Pandiyan, O.M. Rivas, J.O. Martinez, G.B. Amezcua, M.A.M. Carrillo, Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 146 (2002) 149–155.
[21] C. Gomes Silva, J.L. Faria, Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO_2 matrix, Applied Catalysis B: Environmental 101 (2010) 81–89.
[22] A. Sobczynski, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2: an attempt to solve the reaction mechanism, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213 (2004) 225–230.
[23] K. Vinodgopal, U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films, The Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 6797–6803.
[24] L. Amalric, C. Guillard, P. Pichat, The GC-MS identification of some aliphatic intermediates from the TiO_2 photocatalytic degradation of dimethoxybenzenes in water, Research on Chemical Intermediates 21 (1995) 33–46.
[25] I. Ilisz, A. Dombi, Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution, Applied Catalysis A: General 180 (1999) 35–45.
[26] S.D. Lin, A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Ammonia oxidation over Au/MOx/γ-Al_2O_3—activity, selectivity and FTIR measurements, Catalysis Today 90 (2004) 3–14.
[27] J.M.G. Amores, V.S. Escribano, G. Ramis, G. Busca, An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides, Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 45–58.
[28] P.A. Kolinko, D.V. Kozlov, Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 126–131.
[29] P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, Physica Status Solidi 38 (1970) 363–367.
[30] J. Araña, A. Peña Alonso, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña, Comparative study of MTBE photocatalytic degradation with TiO_2 and Cu-TiO_2, Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 355–363.
[31] T. Alapi, A. Dombi, Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 188 (2007) 409–418.
[32] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, Chemosphere 41 (2000) 1205–1209.
[33] K. Hadjiivanov, FTIR study of CO and NH_3 co-adsorption on TiO_2 (rutile), Applied Surface Science 135 (1998) 331–338.
[34] S. He, C. Zhang, M. Yang, Y. Zhang, W. Xu, N. Cao, H. He, Selective catalytic oxidation of ammonia from MAP decomposition, Separation and Purification Technology 58 (2007) 173–178.
[35] B. Bahrami, V.G. Komvokis, U.G. Singh, M.S. Ziebarth, O.S. Alexeev, M.D. Amiridis, In situ FTIR characterization of NH_3 adsorption and reaction with O_2 and CO on Pd-based FCC emission control additives, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 11–21.
[36] H. Lampert, W. Mikenda, A. Karpfen, Molecular geometries and vibrational spectra of phenol, benzaldehyde, and salicylaldehyde: experimental versus quantum chemical data, The Journal of Physical Chemistry A 101 (1997) 2254–2263.
[37] W.-C. Wu, L.-F. Liao, C.-F. Lien, J.-L. Lin, FTIR study of adsorption, thermal reactions and photochemistry of benzene on powdered TiO_2, Physical Chemistry Chemical Physics 3 (2001) 4456–4461.
[38] A. Popov, E. Kondratieva, J.-P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation, Catalysis Today 172 (2011) 132–135.
[39] R. Aditi Gandhe, J.B. Fernandes, Methylation of phenol over Degussa P25 TiO_2, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 226 (2005) 171–177.
[40] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, 1990, ISBN 0121825523, 9780121825522.
[41] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laıné, Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor, Applied Catalysis B: Environmental 50 (2004) 259–269.
[42] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157 (2003) 111–116.
[43] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO2 slurry reactor, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149 (2002) 147–154.
[44] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Properties of $O_2^{\bullet-}$ and $OH^{\bullet}$ formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions, Langmuir 18 (2002) 3247–3254.
[45] B. Jenny, P. Pichat, Determination of the actual photocatalytic rate of hydrogen peroxide decomposition over suspended titania. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood form, Langmuir 7 (5) (1991) 947–954.
[46] H. Christensen, K. Sehested, H. Corfitzen, Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, The Journal of Physical Chemistry 86 (1982) 1588–1590.
[47] J. Chen, L. Eberlein, C.H. Langford, Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO_2 supported on a zeolite, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 183–189.
[48] X. Fang, H.P. Schuchmann, C.V. Sonntag, The reaction of the OH radical with pentafluoro-,pentachloro-, pentabromo- and 2,4,6-triiodophenol in water: electron transfer *vs.* addition to the ring, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (2000) 1391–1398.
[49] X. Chen, R.H. Schuler, Directing effects of phenyl substitution in the reaction of hydroxyl radical with aromatics: the radiolytic hydroxylation of biphenyl, Journal of Physical Chemistry 97 (1993) 421–425.
[50] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M.A. Oturan, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, Applied Catalysis B: Environmental 83 (2008) 140–149.
[51] G. Sivalingam, M.H.G. Priya, Madras, Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO_2, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 67–76.
[52] U. Ibrahim Gaya, A. Halim Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Solar Energy 87 (2013) 150–157

SOLAR ENERGY

www.elsevier.com/locate/solener

Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol–gel synthesized nanocrystalline TiO_2: Operational parameters optimization and toxicity studies

E.I. Seck [*,1], J.M. Doña-Rodríguez [*,1], C. Fernández-Rodríguez [1], D. Portillo-Carrizo [1], M.J. Hernández-Rodríguez [1], O.M. González-Díaz [1], J. Pérez-Peña [1]

Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al ICMSE-C.S.I.C.), CIDIA-Dept. de Química, Edificio Central del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain

Received 14 August 2012; received in revised form 27 September 2012; accepted 22 October 2012
Available online 21 November 2012

Communicated by: Associate Editor Gion Calzaferri

Abstract

A comparative study of the photocatalytic activity of two different TiO_2 catalysts in solar photocatalytic oxidation, mineralization and detoxification of waters containing herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), bentazon and toxic intermediates was performed in a pilot plant scale photoreactor. Commercial TiO_2 (Degussa P25) and TiO_2 synthesized by citrate sol–gel method (ECT-1023t) were selected as photocatalysts. The optimal basic operational parameters to eliminate these herbicides and toxic intermediates were established for both catalysts at laboratory scale. ECT-1023t showed better photocatalytic activity than the commercial Degussa P25 at solar pilot plant scale with both herbicides in real water at natural pH (6.8–7.8) without any additive. The toxicity of the treated solutions was evaluated using the Microtox test based on the inhibition of bioluminescence of the bacteria *Vibrio fischeri*. The toxic effect of the main intermediate of 2,4-D, the 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), was higher than the parental herbicide. Acute toxicity of 2,4-D and intermediates (2,4-DCP) was reduced during the photocatalytic treatment by using ECT-1023t as photocatalyst. Longer times were necessary to obtain similar results when using P25 as photocatalyst. No inhibitory growth effect of the herbicide bentazon and its photoproducts on *Vibrio fischeri* bacteria bioluminescence was observed for either photocatalyst in any of the irradiated samples collected at predetermined times using an initial concentration of 0.1325 mM of the herbicide.
© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid; Bentazon; Photocatalysis; ECT-1023t; *Vibrio fischeri*; Solar pilot plant

1. Introduction

Agrochemical contamination of water by organic compounds is one of the most critical problems faced throughout the world. Many areas of the world also suffer from insufficient availability of clean water. According to the World Resource Institute, 41.2% of the world's population were living in water stress areas in 1995 and this figure will rise to 47.9% in 2025 (Water Research Institute Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin, 1995). It is clear that the recycling and reuse of wastewater is becoming more and more essential (Serageldin, 1999). The agricultural chemicals 2,4-D and bentazon are extensively used for the control of dicotyledonous weeds and sedges in cereal crops (Catalogo Oficial de Plaguicidas, 2004; Trillas et al., 1995). These herbicides are considered to be potentially dangerous to both animals and humans.

* Corresponding authors. Tel.: +34 928457301; fax: +34 928457397.
E-mail addresses: seck36@yahoo.fr (E.I. Seck), jdona@dqui.ulpgc.es (J.M. Doña-Rodríguez).
[1] Tel.: +34 928457299; fax: +34 928457397.

0038-092X/$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.10.015

2,4-D is a well known endocrine disruptor (Colborn et al., 1993). Its biodegradability is extremely low and it has been detected as a major contaminant in effluents from both ground and surface waters (Brillas et al., 1986; Hoover et al., 1986). It has been reported that bentazon remains in soil for around 2–3 months (Muccinelli, 1986). Studies have also indicated that human ingestion of bentazon results in vomiting, diarrhea, dyspnea, tremors and weakness and that it is suspected of being irritating to the eyes and the respiratory tract (Morgan, 1982; Morgan, 1989). Solar photocatalysis is an advanced oxidation technology employing semiconductors as photocatalysts and is a promising method for the elimination of organic pollutants in water (Fox and Dulay, 1993; Robert and Malato, 2002; Vargas and Nunez, 2010; Rengifo-Herrera and Pulgarin, 2010). It is essentially based on the generation of electron–hole pairs at the semiconductor surface upon irradiation of the photocatalyst with visible or UV light having energy higher than its band gap. The generated holes can oxidize adsorbed water or hydroxide ions resulting in strong oxidizing agents, in particular OH radicals, which can attack the organic compounds leading to partial or complete mineralization of a wide variety of starting organic molecules. Utilization of solar energy as a photon source for wastewater treatment can reduce the problems of expensive artificial light source costs and slow oxidation kinetics (Malato et al., 2002; Bahnemann, 2004). However, TiO_2 photocatalytic processes using sunlight require additional operations for recovering and regenerating the solid photocatalyst after treatment due to deactivation. For these reasons, solar photo-oxidation reactions are usually carried out using compound parabolic collectors (CPCs) (Malato et al., 2002).

Titanium dioxide in suspension has been extensively employed as a catalyst in wastewater treatment (da Silva and Faria, 2003; Silva et al., 2006). Commercial TiO_2 Degussa P25 is extensively used as a standard in photocatalysis due to its high photoactivity, non-toxic nature and stability (Fujishima et al., 2000; Gaya and Abdullaha, 2008). However, there are certain limitations to the use of commercial titania as a result of certain of its characteristics (particle size, mixture of crystalline structures). The P25 catalyst (band gap energy 3.2 eV) absorbs light mostly in the UV region; however the solar spectrum presents low intensity in the UV range, which limits its use under solar light. The sol–gel process is an attractive method for obtaining more effective TiO_2 (Li et al., 2002). In a previous study, the synthesis of a highly photoactive TiO_2 (ECT-1023t) to remove phenolic compounds from water was successfully achieved by our group (Araña et al., 2010). This material, synthesized by sol–gel hydrolysis precipitation of titanium butoxide, has a higher particle size than Degussa P25. Its structure seems to be an important parameter in the photo-oxidation of phenolic compounds.

In a recent work, solar photocatalytic mineralization of 500 L of simulated wastewater containing 0.10 mM of 2,4-D by the conventional $UV/TiO_2/O_2$ and by the combined $UV/TiO_2/O_3$ method was studied by Oyama et al. (2011) and Oyama et al. (2010).

In this work, we compared commercial TiO_2 Degussa P25 and ECT-1023t in the solar photocatalytic detoxification of real waters contaminated by the herbicides 2,4-D and bentazon in a CPC pilot plant photoreactor. Optimization of operational parameters, including the effect of pH and the initial concentration of pollutant, was performed at laboratory scale. The influence of the photocatalyst concentration was examined at solar pilot plant scale. The degree of mineralization was evaluated and the detoxification efficiency of the photocatalytic treatment in real water with both types of TiO_2 was assessed using marine bacteria *Vibrio fischeri*.

2. Experimental

2.1. Solar pilot plant photoreactor

The photoreactor used (Fig. 1) for all the experiments, a Solardetox Acadus-2010 Model by Ecosystem SA, consisted of a CPC module (total irradiated surface 0.248 m^2) inclined at 28°N (local latitude of Las Palmas de Gran Canaria) and four borosilicate glass tubes (inner diameter 30.6 mm; length, 750 mm) connected in series. The total volume of aqueous suspension in the reactor was 5 L with 1.8 L in the Pyrex tubes representing the total irradiated volume. The suspension flow was 6 L min^{-1} throughout the run using a Panworld 5PX-D pump. The pH of the dissolution was measured with a Multimeter 44 from Crison, SA. Solar ultraviolet radiation was measured with a UV-A radiometer (ACADUS 85-PLS) mounted on the experimental pilot plant at the same angle as the CPC. The radiometer provides the instantaneous incident UV-A radiation per unit area (W/m^2) and, with an LS-3200 integrator, the accumulated energy $E(t)$ received by the total irradiated surface of the photoreactor (in Wh). The relationship between the experiment duration time (Δt), the total volume of the reactor (V), the average instantaneous irradiance flux during the time Δt (UV), the collector surface (A) and the accumulated energy $E(t)$ is:

$$E(t) = E(t_0) + \Delta t.\overline{UV}.\left(\frac{A}{V}\right) \quad (1)$$

For the experiments, the solution of organic compound containing the TiO_2 powder was first added to the tank and then made to circulate in the reacting system with the collectors covered during 30 min in order to achieve constant concentration throughout the system and total adsorption of the organic compound over the catalyst. After this time, the cover was removed and samples collected at fixed intervals of time. All experiments were carried out at natural pH of the solution (7.8). The initial concentrations of 2,4-D and bentazon were 0.265 and 0.1325 mM, respectively, and the total volume of aqueous solution was 5 L. Two dif-

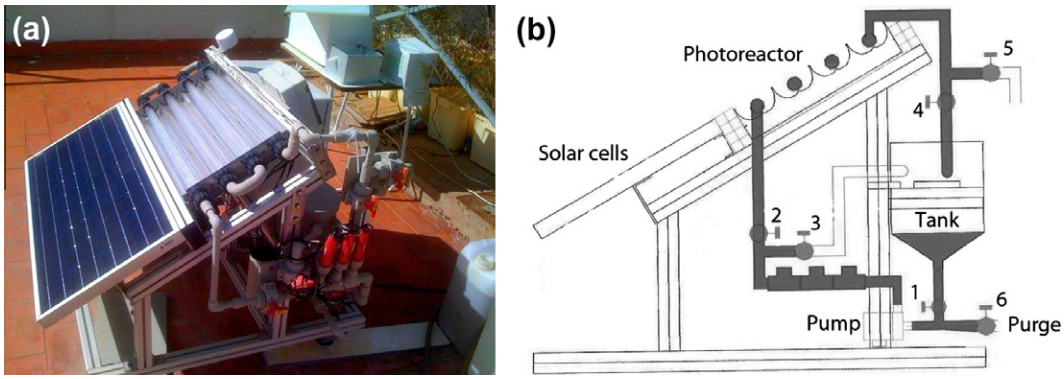


Fig. 1. (a) Photograph of the CPC solar photoreactor module. (b) Hydraulic design of the CPC solar photoreactor module.

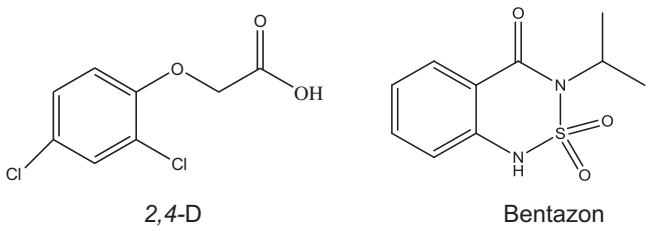
ferent types of TiO_2 catalysts were used for comparison purposes: commercial Degussa P25 and a laboratory synthesized nanocrystalline TiO_2 (ECT-1023t).

2.2. Photoreactor and light source at laboratory scale

All irradiation experiments were carried out at laboratory scale in an aerated 250 cm^3 cylindrical Pyrex batch photoreactor. A 60 W solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) (9 mW cm^{-2}) was used as light source. The mixture of herbicide and TiO_2 powder was continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min) at room temperature.

2.3. Chemicals and analysis

Analytical reagent grade 2,4-D (Scheme 1) with 97% purity was obtained from Aldrich Chemical Co. and the bentazon (Scheme 1) from BASF (99.9%). Titanium dioxide (Degussa P25) and ECT-1023t were used as photocatalysts. Band-gap, surface area, crystalline size and anatase–rutile phase ratios for the two different catalysts are reported in Table 1. BET surface area measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini 2375 instrument. UV–Vis spectra were measured on a Cary 5 (Varian) apparatus, equipped with an integrating sphere, and using polytetrafluoroethylene (PTFE) as reference. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (K) by means of the Kubelka–Munk function ($F(R_\infty)$). Band gap values were obtained from the plot of the modified Kubelka–Munk function $(F(R_\infty)\ E)^{1/2}$ vs the energy of the absorbed light E. X-ray diffraction (XRD) was carried out using a Siemens D-500 diffractometer (Cu Kα, $\lambda = 1.5432$ Å). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function. The real particle size distribution of each suspension, measured under experimental conditions using light scattering techniques, showed a particle size of 3 μm and 39 μm for P25 and ECT-1023t, respectively (Fig. 2). A Beckman Coulter LS 13320 particle size analyzer equipped with a Universal Liquid Module was used along with the Fraunhofer optical model. Samples were diluted with distilled water at room temperature without any further sonication prior to analysis. The ECT-1023t was prepared by citrate sol–gel method and calcined at 1023 K. The method of synthesis, as well as the characterization and photoactivity of this photocatalyst with phenolic compounds were reported in a previous paper (Araña et al., 2010).



Scheme 1. Chemical structure of 2,4-D and bentazon.

The real water used for all experiments was analyzed in the laboratory and the different ions detected are shown in Table 2. It can be seen that bicarbonates, nitrates and sulphates were identified as major anions in this water and sodium and calcium as major cations. Total Organic Carbon of this water was about 3.8 mg L^{-1} and the pH 7.8. Analytical grade sulphuric acid was used for acidification. Water conductivity was around 126.8 μS cm^{-1} at 22 °C and turbidity less than 0.5 NTU.

During the course of the degradation experiment, samples were withdrawn from the reactor at different reaction times and filtered through a 0.45 μm pore size PTFE membrane filter. The 2,4-D and bentazon concentrations in solution were determined by a HPLC equipped with a DAD (Diode Array Detector). The wavelength was established at 214 nm for 2,4-D and at 225 nm for bentazon. The remaining concentrations of the organic compounds at different reaction times were measured using a Supelco Discovery C18 column (25 cm × 4.6 mm ID, particle size 5 μm). The mobile phase for 2,4-D was 70% methanol and 30% phosphoric acid buffer at pH = 2.3, and for bent-

Table 1
Band-gap, surface area, crystalline size and percentage of anatase–rutile phases for Degussa P25 and ECT-1023t.

Catalyst	Anatase (*A*)/rutile (*R*) ratio	Crystalline size (nm) (*A*)	Crystalline size (nm) (*R*)	Surface area (m^2/g)	Band-gap (eV)
Degussa P25	80% *A*/20% *R*	22	25	52	3.18
ECT-1023t	89–94% *A*/11–6% *R*	57.0	86.3	18.3	2.97

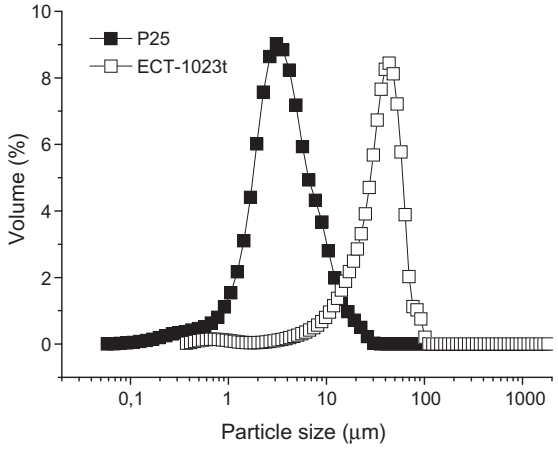


Fig. 2. Particle size distribution of P25 and ECT-1023t.

azon 50% acetonitrile and 50% phosphoric acid 0.1%. The extent of mineralization was determined using a TOC analyzer (TOC-VCSN, Shimadzu). Dionex Ion Chromatography was used to determine chloride concentrations for 2,4-D and sulphate and nitrate concentrations for bentazon. Turbidity of aqueous solutions was measured using a TB1 Turbidimeter from VELP Scientifica.

2.4. Toxicity analysis with Vibrio fischeri

The Microtox chronic toxicity test was used, based on the reduction of bioluminescence of the marine bacteria *Vibrio fischeri* as the test organism. Freeze-dried bacteria, reconstitution solution (2% wt sodium chloride) and activation solution (20% sodium chloride) were purchased from Aboatox. Samples were analyzed by the Microtox® bioassay following the procedure in the Microtox® system operating manual (Standard: UNE-EN-ISO 11348-3:1998). Toxicity of the initial 2,4-D and bentazon solutions and several irradiated samples collected at predetermined times (at different accumulated energy) from the tank was measured following direct exposure of the sample to the bacterial suspension (15 min at 15 °C).

3. Results and discussion

3.1. Effect of pH at laboratory scale

In our previous works, the photocatalytic degradation of 2,4-D and bentazon with Degussa P25 and ECT-1023t at different pH reaction values of between 3 and 9 was studied at laboratory scale (Seck et al., 2012a,b). In Table 3, the pseudo-first order rate constant of 2,4-D and bentazon degradation (*k*) and the percentage of mineralization after 2 h as a function of the pH are depicted for both photocatalysts.

In the case of 2,4-D, a gradual decrease of *k* with increasing pH value can be seen for P25, and for ECT-1023t an almost constant value of *k* with increasing pH value. TOC reduction is highest at pH 5 and similar for both catalysts as the main photodegraded intermediate of 2,4-D (2,4-DCP) is photodegraded fastest at pH 5 (Seck et al., 2012a; Trillas et al., 1993).

For bentazon, a drastic rise in *k* with increasing pH is observed with ECT-1023t up to pH 7, followed by a decrease in *k* above that value. The same behavior can be seen with P25, but with a slighter rise in *k* with increasing

Table 2
Ionic composition (mg L^{-1}) of real water used for the experiments.

Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+
21.88	0.17	0.33	9.31	79.3	18.92	4.54	7.95	2.35

Table 3
Pseudo-first-order rate constant (*k*) of pollutant degradation and % of mineralization for 2,4-D (0.53 mM) and bentazon (0.1325 mM) at different pH values using P25 and ECT-1023t, $[TiO_2] = 1$ g L^{-1}.

2,4-D					Bentazon			
Degradation, *k* (min^{-1})			Mineralization, %TOC reduction		Degradation, *k* (min^{-1})		Mineralization, %TOC reduction	
pH	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t
3	0.067	0.043	77.23	62.37	0.041	0.058	43.57	70.75
5	0.023	0.034	78.24	74.5	0.068	0.105	87.58	81.25
7	0.022	0.040	49.28	58.22	0.075	0.161	63.32	59.6
9	0.028	0.051	26.76	48.19	0.073	0.088	43.59	42.6

pH up to pH 7 and constancy in the k value above pH 7. However, the k value is higher with ECT-1023t than with P25 at all the studied pH values. For bentazon mineralization after 2 h of reaction, an increase which is higher with P25 than with ECT-1023t is observed in the percentage of TOC reduction up to pH 5; this is followed by a decrease in the percentage of TOC reduction for both photocatalysts. This behavior can be explained by the fact that the bentazon intermediates are photodegraded more easily at pH 5 with both photocatalysts, probably due to the greater adsorption of the photoproducts on the TiO_2 surface at this pH value.

In conclusion, at natural pH of real water (6–8), ECT-1023t is a more efficient photocatalyst than the commercial P25 in the oxidation and mineralization of both herbicides and their toxic intermediates.

3.2. Effect of catalyst loading on 2,4-D degradation at solar pilot plant scale

In order to find the optimum catalyst loading to ensure total absorption of efficient photons (Cassano and Alfano, 2000; Herrmann, 2005), the degradation and mineralization of real water containing 2,4-D at natural pH (7.8) under solar radiation was investigated by varying the amount of P25 and ECT-1023t photocatalysts from 0.5 to 4 g L^{-1}. It can be seen from Fig. 3a that when using ECT-1023t the addition of catalyst improved the degradation rate of 2,4-D up to a concentration of 1 g L^{-1}, confirming the heterogeneous nature of the process. Above 1 g L^{-1} of photocatalyst the influence was not much pronounced. This trend after 1 g L^{-1} can be attributed to the light scattering effect by TiO_2 dispersion leading to a reduction of the surface area available for light absorption and hence a drop in the photocatalytic degradation rate (Ahmed et al., 2011; Daneshvar et al., 2007). Another probable reason is saturation in the adsorption of 2,4-D molecules, after which the addition of higher quantities of photocatalyst would have no effect on the removal efficiency. The same behavior is observed when using P25, though with a less pronounced increase in the degradation rate from 0.5 to 1 g L^{-1} of catalyst. However, the degradation rate constant of 2,4-D was higher with ECT-1023t than with P25 at all the tested photocatalyst concentrations. On the other hand, the influence of TiO_2 loading shows an increase in the mineralization rate with increasing amount of catalyst up to 1 g L^{-1} for both catalysts (Fig. 3b and c). However, a slight increase in the mineralization rate is also observed from 2 to 4 g L^{-1}. From an economic point of view, such an increase does not justify the use of this amount of catalyst.

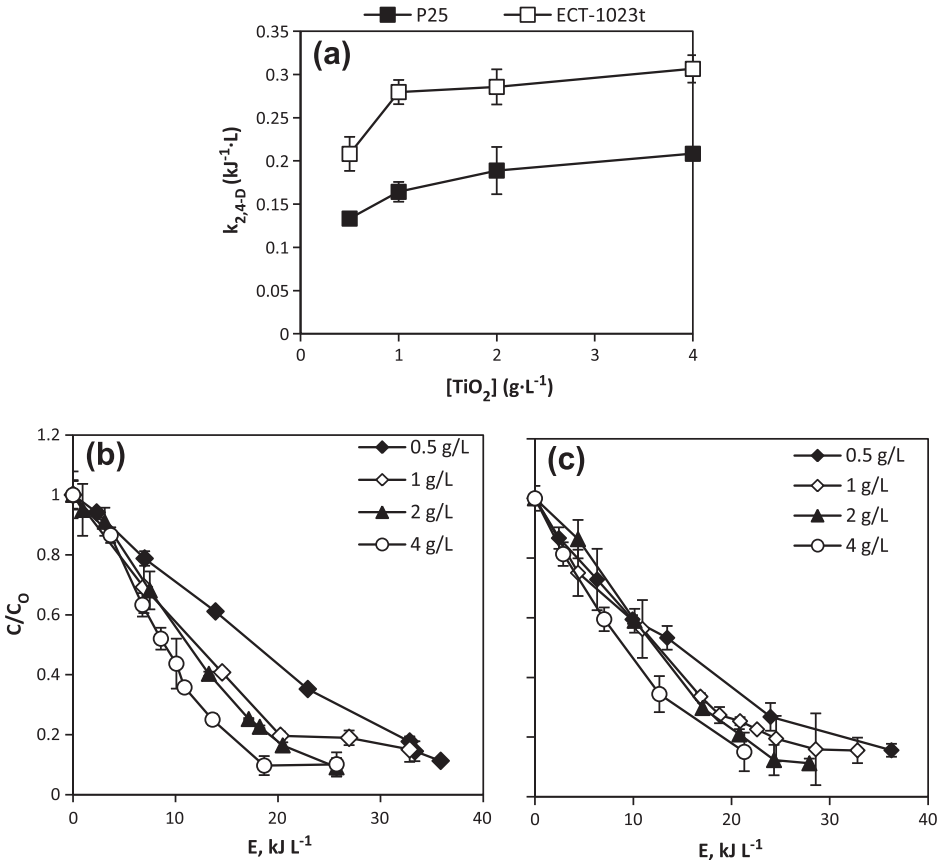


Fig. 3. (a) Influence of TiO_2 loading (0.5–4 g L^{-1}) on apparent initial degradation rate constant of 2,4-D. (b) Effect of catalyst loading on mineralization of 2,4-D (0.265 mM) using P25 at natural pH. (c) Effect of catalyst loading on mineralization of 2,4-D (0.265 mM) using ECT-1023t at natural pH.

3.3. Degradation and mineralization of 2,4-D and bentazon at solar pilot plant scale

Photocatalytic degradation of both herbicides was carried out at natural pH (7.8) with 1 g L^{-1} of catalyst in order to compare the commercial P25 and ECT-1023t. As can be seen in Fig. 4a, the degradation rate of 2,4-D at solar pilot plant scale was faster when using ECT-1023t than when using P25 at natural pH (initial value = 7.8): only 14 kJ L^{-1} of accumulated energy was necessary for complete removal of 2,4-D with ECT-1023t while with P25 the corresponding figure was about 20 kJ L^{-1}. The same trend was observed at laboratory scale, in the pH range of 5–9. This trend can be explained by the fact that to degrade 2,4-D with P25 a previous adsorption step must occur, which is not necessary with ECT-1023t as demonstrated in our previous studies at laboratory scale (Seck et al., 2012a). The pH value was in the range 6.8–7.8 throughout the photocatalytic process. Dechlorination and mineralization of 2,4-D showed a similar evolution during the photocatalytic process for both catalysts. About a 50% conversion rate of chloride ions was reached at 7 kJ L^{-1} of accumulated solar energy for ECT-1023t and P25.

For bentazon removal (Fig. 4b), ECT-1023t also showed higher photocatalytic activity than the commercial P25: 11 kJ L^{-1} of accumulated energy was necessary for complete oxidation of the herbicide with ECT-1023t, while the corresponding figure for P25 was 15 kJ L^{-1}. The same trend has been observed at laboratory scale (Seck et al., 2012b). A possible explanation is that degradation of bentazone takes place mainly in homogeneous phase by reacting with photogenerated $^{\bullet}OH$ favorably produced at alkaline pH, which diffuse to the bulk of the solution after their formation at the surface of the semiconductor (Seck et al., 2012b; Turchi and Ollis, 1990; Jaussaud et al., 2000). For bentazon mineralization, a similarity was noticed between the TOC curves and the evolution of sulphates for both catalysts. Only a 30% conversion rate of sulphate ions contained in the bentazon molecules was reached at 36 kJ L^{-1} of accumulated energy for both catalysts, corresponding to a 70% reduction in TOC and the elimination of one atom of nitrogen. For nitrate ions, a 50% conversion rate was achieved at 10 kJ L^{-1} with ECT-1023t while with P25, 20 kJ L^{-1} were necessary to obtain the same conversion. In both cases the optimal conversion of nitrates coincides with bentazon disappearance.

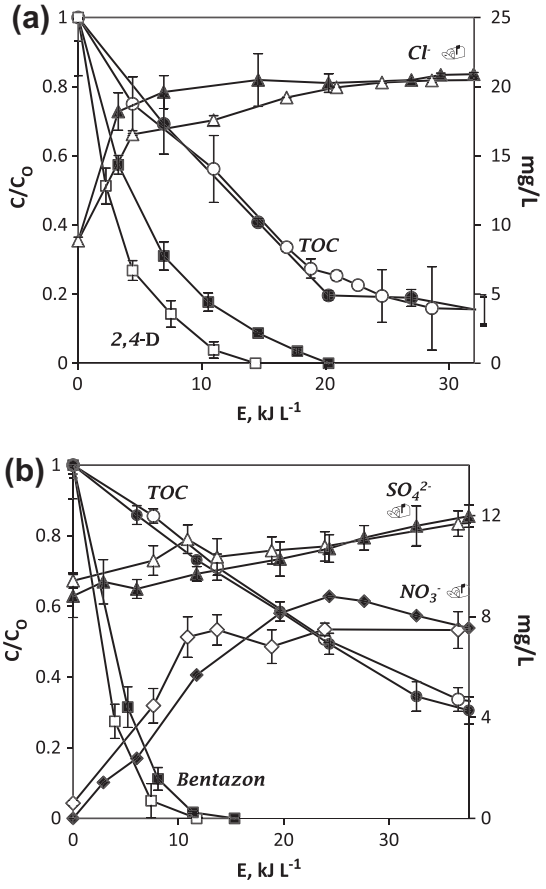


Fig. 4. (a) Degradation and mineralization of 0.265 mM of 2,4-D and evolution of chloride ions formed using P25 (filled symbols) and ECT-1023t (empty symbols) at natural pH ($[TiO_2] = 1$ g L^{-1}). (b) Degradation and mineralization of 0.1325 mM of bentazon and evolution of nitrate and sulphate ions formed using P25 (filled symbols) and ECT-1023t (empty symbols) at natural pH ($[TiO_2] = 1$ g L^{-1}).

3.4. Toxicity studies

Evolution of the main toxic intermediate of 2,4-D degradation (2,4-DCP) revealed a higher concentration when using P25 than when using ECT-1023t (Fig. 5a). This trend can be explained by the faster elimination of this intermediate with ECT-1023t. Similar results were obtained during 2,4-D degradation with both catalysts at laboratory scale. As can be seen in Fig. 5b, toxicity studies showed faster detoxification during the photocatalytic treatment with ECT-1023t than with the commercial P25. Only 18 kJ L^{-1} of accumulated solar energy was necessary for complete detoxification with ECT-1023t while the corresponding figure with P25 was 27 kJ L^{-1}. The similarity between the curve profiles of the evolution of 2,4-DCP and of toxicity during the photocatalytic process suggests that total detoxification of samples is closely related to the elimination of the main photoproduct 2,4-DCP which is much more toxic than the parental herbicide. As for the bentazon studies, no inhibitory effect was observed at all reaction times with initial concentration of 0.1325 mM.

3.5. Comparison of P25 and ECT-1023t sedimentation in real water at natural pH

The efficiency of catalysts on the photodegradation of pollutants is much higher when the catalyst is well dispersed in an aqueous suspension than when it is supported or immobilized (Robert et al., 1999). However, recovery of the catalyst after use is a difficult task. For this reason, sedimentation is a very important parameter during the com-

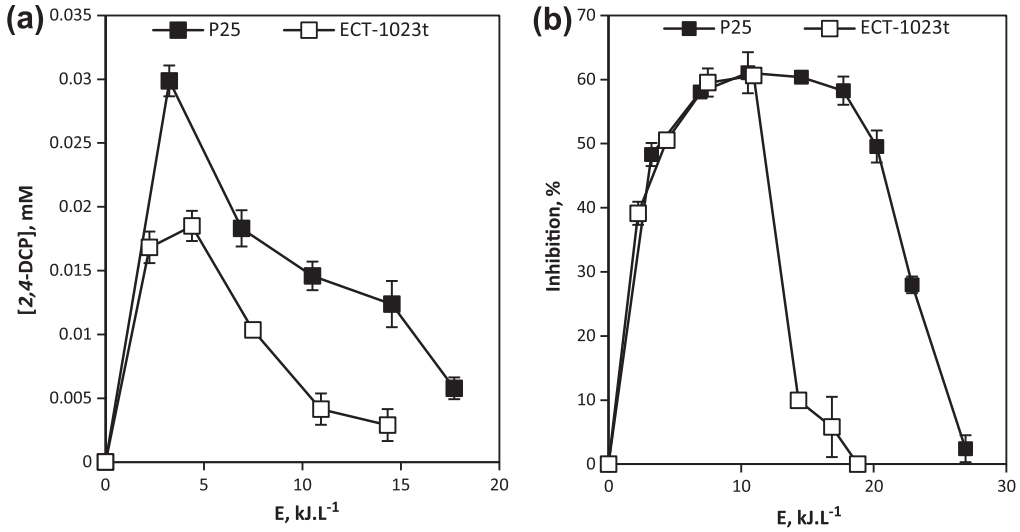


Fig. 5. (a) Comparison of evolution of 2,4-DCP formed vs. accumulated solar energy, during the photocatalytic treatment of 2,4-D using the catalysts ECT-1023t and P25 ($C_0 = 0.265$ mM, natural pH, catalyst load 1 g L^{-1}). (b) Changes in the % of inhibition of bioluminescence of *Vibrio fischeri* vs. accumulated solar energy, during the photocatalytic treatment of 2,4-D using the catalysts ECT-1023t and P25 ($C_0 = 0.265$ mM, pH natural, catalyst load 1 g L^{-1}).

parison of different types of suspended catalysts. In Fig. 6 it can be observed that in the first hour, gravity sedimentation of ECT-1023t was slightly faster than that of P25 at natural pH (7.8) with 1 g L^{-1} of catalyst loading. In fact, after 1 h, only 10% of the initial load of the synthesized nanocrystalline TiO_2 remained in suspension, while the corresponding figure for commercial P25 was 25%. This result can be attributed to the large mean particle size of ECT-1023t compared to P25, leading to easier separation from water before filtration. At longer times (3 h), both photocatalysts showed virtually the same trend in sedimentation.

4. Conclusions

The results of the present study lead to the conclusion that synthesized nanocrystalline TiO_2, ECT-1023t, has a higher photocatalytic activity than the commercial catalyst P25 in the degradation of 2,4-D, the herbicide bentazon and toxic intermediates at solar pilot plant scale with real water. From 2,4-D studies, the acute toxicity of intermediates (2,4-DCP which is much more toxic than the parental pesticide) on marine bacteria *Vibrio fischeri* was reduced during the photocatalytic degradation of 2,4-D by using ECT-1023t at natural pH. Neither bentazon at initial concentration of 0.1325 mM nor its degradation products had any significant toxic effects on *Vibrio fischeri* bacteria at any of the predetermined irradiation times. In addition, the photocatalyst ECT-1023t, sedimented slightly more easily than P25 probably as a result of the large size of its aggregates in comparison with the commercial photocatalyst.

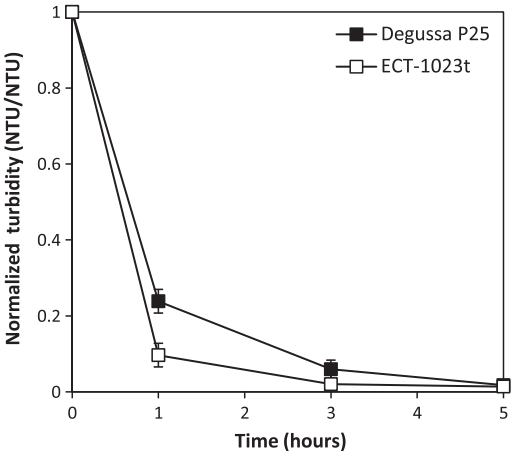


Fig. 6. Comparison of P25 and ECT-1023t sedimentation in real water at natural pH ($[TiO_2] = 1$ g L^{-1}).

Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement No. 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2011-26617-C03-01 and the Spanish Ministry of Foreign Affairs and Cooperation for their financial support to Mr. E.I. Seck.

References

Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. J. Environ. Manage. 92, 311–330.

Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., González Díaz, O., Navío, J.A., Macías, M., 2010. Appl. Catal. B: Environ. 100 (1–2), 346–354.

Bahnemann, D., 2004. Sol. Energy 77, 445–459.
Brillas, E., Calpe, J.C., Cabot, P.L., 1986. Appl. Catal. B: Environ. 46, 381.
Cassano, A.E., Alfano, O.E., 2000. Catal. Today 58, 167.
Catalogo Oficial de Plaguicidas 2004 de la Comision Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Toxicas (CICOPLAFEST), Mexico, 2004.
Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. Environ. Imp. Ass. Rev. 14, 469–489.
da Silva, C.G., Faria, J.L., 2003. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155, 133–143.
Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007. Sep. Purif. Technol. 58, 91–98.
Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993. Chem. Rev. 93, 341–357.
Fujishima, A., Roa, T.N., Tryk, D.A., 2000. J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 1, 1–21.
Gaya, U.I., Abdullaha, A.H., 2008. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 9, 1–12.
Herrmann, J.M., 2005. Top. Catal. 14, 48.
Hoover, D.G., Borgonov, G.E., Jones, S.H., Alexander, M., 1986. Appl. Environ. Microbiol. 51, 226.
Jaussaud, C., Paissé, O., Fauré, R., 2000. J. Photochem. Photobiol. A 130, 157.
Li, B., Wang, X., Yan, M., Li, L., 2002. Mater. Chem. Phys. 78, 184–188.
Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002. Appl. Catal. B: Environ. 37, 1–15.
Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., Rodríguez, A., 2002. Catal. Today 76, 209–220.
Morgan, D.P., 1982. EPA 540/9-80-005, p. 84.
Morgan, D.P., 1989. EPA-540/9-88-001.
Muccinelli, M., 1986. Prontuario dei Fitofarmaci. Edagricole, Bologna.
Oyama, T., Takeuchi, M., Yanagisawa, I., Koike, T., Serpone, N., Hidaka, H., 2010. J. Oleo Sci. 59, 673–680.
Oyama, T., Otsu, T., Hidano, Y., Koike, T., Serpone, N., Hidaka, H., 2011. Sol. Energy 85, 938–944.
Rengifo-Herrera, J.A., Pulgarin, C., 2010. Sol. Energy 84, 37–43.
Robert, D., Malato, S., 2002. Sci. Total Environ. 291, 85–97.
Robert, D., Psicopo, A., Heintz, O., Weber, J.V., 1999. Catal. Today 54, 291.
Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., Pérez-Peña, J., 2012a. Appl. Catal. B: Environ. 125, 28–34.
Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., Pérez-Peña, J., 2012b. Chem. Eng. J. 203, 52–62.
Serageldin, I., 1999. World Commission on Water for the 21st Century.
Silva, C.G., Wang, W.D., Faria, J.L., 2006. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 181, 314–324.
Trillas, M., Peral, J., Doménech, X., 1993. Appl. Catal. B 3, 45.
Trillas, M., Peral, J., Doménech, X., 1995. Appl. Catal. B: Environ. 5, 377.
Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990. J. Catal. 122, 178.
Vargas, R., Nunez, O., 2010. Sol. Energy 84, 345–351.
Water Research Institute Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin (1995) and Projected Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin (2025).