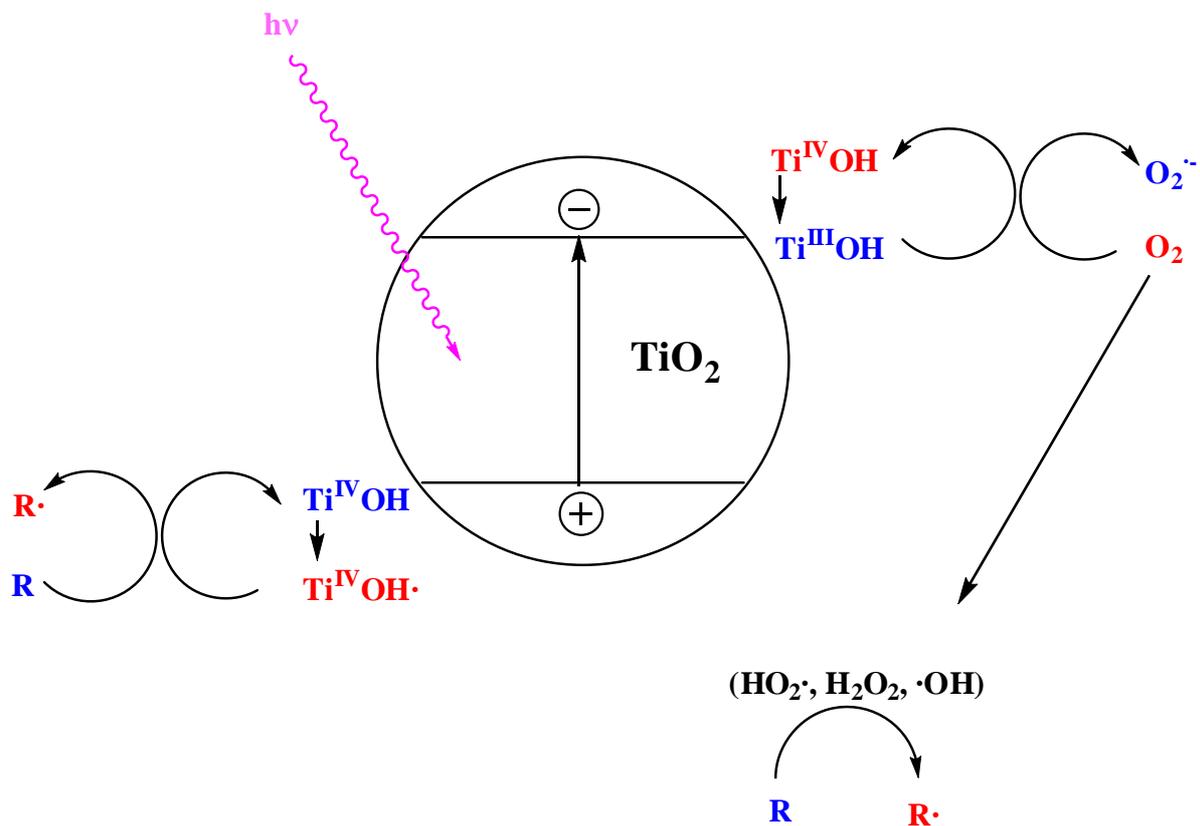


# ESTRATEGIAS DE OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS Y GASEOSOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HEREROGÉNEA



TESIS DOCTORAL

**D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> DE LA CONCEPCIÓN LING LING, SECRETARIA DEL  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS DE LA  
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

**CERTIFICA,**

Que el Consejo de Doctores del Departamento tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada:

*“ESTRATEGIAS DE OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE  
DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS Y GASEOSOS  
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA”*

presentada por la Doctoranda D<sup>a</sup>. CRISTINA GARRIGA i CABO y dirigida por los Doctores D. Francisco Javier Araña Mesa y D. José Miguel Doña Rodríguez.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Art. 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria,

a 4 de Junio de 2007

## UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

*Departamento:* Ingeniería de Procesos

*Programa de Doctorado:* Ingeniería Ambiental y Desalinización

### Título de la Tesis

ESTRATEGIAS DE OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE  
DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS Y GASEOSOS MEDIANTE  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Tesis Doctoral presentada por D<sup>a</sup> *Cristina Garriga i Cabo*

Dirigida por el Dr. D. *Francisco Javier Araña Mesa*

Codirigida por el Dr. D. *José Miguel Doña Rodríguez*

**El Director,**

**El Codirector,**

**La Doctoranda,**

Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa

Dr. D. Jose Miguel Doña Rodríguez

D<sup>a</sup>. Cristina Garriga i Cabo

Las Palmas de Gran Canaria, a 4 de Junio de 2007

*“Daría todo lo que sé  
por la mitad de lo que ignoro”*

*(Descartes)*

Para llegar hasta aquí ha sido necesaria la ayuda de diversas instituciones pero, sobre todo, la de muchas personas sin las que esta Tesis Doctoral no hubiese salido adelante.

Quiero agradecer la financiación aportada por el Gobierno de Canarias, a través del Negociado de Ayudas a la Investigación, y a la Fundación Universitaria de la ULPGC. Una Tesis Doctoral representa una considerable cantidad de tiempo y esfuerzo, y ambas instituciones colaboran año tras año en la formación de nuevos doctores e investigadores. A buen seguro, muchos de ellos se quedarían en el camino sin un adecuado soporte económico.

Pero, si bien la financiación es importante, mucho más lo es la adecuada iniciación, formación y desarrollo de la investigación. Todo esto ha sido posible gracias a todos los integrantes del CIDIA (Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada). Por eso quiero agradecer al Doctor D. Jesús Pérez Peña, por ayudar no sólo a mí, sino a todo los que hemos elegido formarnos en este centro, por ayudarnos a conseguir los pequeños logros diarios y a superar todos los obstáculos con que el largo camino a querido probarnos. También ha sido imprescindible contar con el entusiasmo contagioso y la sabiduría del Doctor D. Óscar M. González Díaz, así como con los conocimientos del Doctor D. José Alberto Herrera Melián, gracias al quien he podido completar los estudios de toxicidad.

Para el día a día, he contado con apoyo, consejo y ayuda siempre que la he necesitado de todos mis compañeros en el laboratorio, tanto los que ahora están como los que han estado y con los que comparto la meta de la formación académica. A ellos quiero agradecer tantas charlas y esos ratos de café tan necesarios, especialmente a Erick Tello Rendón, que me ha ido guiando y ayudando en todo lo que he necesitado en estos años.

Si una seguridad me queda ahora que ya se ve e final del camino, es que la dirección de una Tesis Doctoral puede suponer el éxito o el fracaso de la misma. Por eso estoy muy orgullosa de haber sido dirigida por los Doctores D. Francisco Javier Araña Mesa y D. José Miguel Doña Rodríguez que me han transmitido las capacidades necesarias para llevar este trabajo a buen término. Pero quiero agradecerles especialmente que, más allá de su profundo conocimiento del tema de este trabajo, me han obsequiado con su extraordinaria calidad humana, algo muy poco usual en los tiempos que corren. Les estaré siempre muy profundamente agradecida, no podría haberlo hecho sin ellos. Todos aquellos que compartan

mi suerte comprobaran como el camino será un poco menos difícil gracias a la inestimable ayuda que ambos brindan continuamente, sin importar los horarios.

También quiero agradecer a todos los que, aún sin entender lo que hago, me han apoyado a lo largo de todos estos años. El apoyo incondicional que me han brindado mi familia y amigos ha sido imprescindible, porque siempre hay altibajos, y más en un proyecto tan largo como un doctorado. Los momentos buenos los pasa cualquiera, pero para los malos es necesaria mucha ayuda. Por eso quiero agradecer a mis padres, que siempre han estado a mi lado, han confiado en mi criterio y han apoyado todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, me han consolado en los fracasos y me han acompañado en los éxitos. Sin ellos no sería lo que ahora soy; les debo no sólo esta Tesis sino toda mi vida.

Y por último, a mi marido, que ha visto como este trabajo iba tomando forma y ha estado a mi lado en todo momento, me ha sostenido cuando no tenía fuerzas y me ha dado ánimo a diario. Nunca hubiese terminado sin su ayuda y sin su forma optimista de ver las cosas. Muchas gracias por cómo eres y por dejarme compartir la vida contigo.

<b>1. Introducción general</b> .....	1
<b>1.1.- Generalidades sobre el agua y su uso</b> .....	1
1.1.1.- El agua como recurso.....	1
1.1.2.- Distribución del agua en La Tierra.....	1
1.1.3.- Usos del agua.....	3
<b>1.2.- Contaminación del agua</b> .....	3
1.2.1.- Tipos de contaminantes presentes en las aguas.....	4
1.2.2.- Legislación canaria respecto a la contaminación del agua.....	6
1.2.3.- Análisis de la contaminación.....	7
<b>1.3.- Sistemas habituales de depuración de aguas contaminadas</b> .....	11
1.3.1.- Tipos de Aguas Residuales: Características.....	11
1.3.2.- Métodos tradicionales de Depuración.....	15
1.3.3.- Métodos de Depuración de bajo coste.....	17
<b>1.4.- Técnicas avanzadas de oxidación</b> .....	20
1.4.1.- Características Generales.....	20
1.4.2.- Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos no fotocatalíticos .....	22
1.4.3.- Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos fotocatalíticos.....	26
<b>1.5.- Fotocatálisis heterogénea</b> .....	28
1.5.1.- Aspectos generales de la fotocatalisis heterogénea.....	28
1.5.2.- Actividad fotocatalítica.....	32
1.5.3.- Mecanismo superficial.....	33
1.5.4.- Parámetros de operación en los procesos fotocatalíticos.....	37
1.5.5.- Mejora de la eficiencia fotocatalítica.....	39
1.5.6.- Aspectos estructurales y morfológicos.....	40
<b>1.6.- Bibliografía</b> .....	42
<b>2. Objetivos Generales</b> .....	49

<b>3. Técnicas experimentales</b> .....	57
<b>3.1.- Protocolos de reacción</b> .....	59
3.1.1.- Protocolo estándar.....	59
3.1.2.- Protocolo especial de dosificación.....	62
<b>3.2.- Técnicas analíticas</b> .....	63
3.2.1.- Técnicas de análisis de contaminantes.....	63
3.2.1.1.- Análisis de la concentración de Carbono Orgánico Total... 63	
3.2.1.2.- Análisis mediante cromatografía líquida.....	64
3.2.1.3.- Análisis mediante cromatografía de gases.....	65
3.2.1.4.- Determinación de la toxicidad.....	67
3.2.1.5.- Análisis de metales mediante absorción atómica.....	68
3.2.2.- Técnicas de caracterización del catalizador.....	68
3.2.2.1.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....68	
3.2.2.2.- Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).....	69
3.2.2.3.- Difracción de rayos X en polvo.....	70
3.2.2.4.- Area superficial mediante el método BET .....71	
3.2.2.5.- Microscopía Electrónica de Transmisión(TEM).....	71
3.2.2.6.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	73
3.2.2.7.- Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa.....	74
<b>4. Caracterización y actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> dopado</b> .....	77
<b>4.1.- Introducción</b> .....	79
<b>4.2.- Métodos de dopado interno</b> .....	83
<b>4.3.- Métodos de dopado superficial</b> .....	86
<b>4.4.- Mejora de la eficiencia</b> .....	88
<b>4.5.- Objetivos del estudio con los catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub></b> .....	90
<b>4.6.- Resultados y discusión</b> .....	92
<b>4.7.- Conclusiones</b> .....	108
4.7.1.- Repercusiones científicas.....	108
<b>4.8.- Objetivos del estudio con los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub></b> .....	110
<b>4.9.- Resultados y discusión</b> .....	110

<b>4.10.- Conclusiones del estudio con los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub></b>	123
4.10.1.- Repercusiones científicas.....	123
<b>4.11.- Bibliografía.....</b>	<b>125</b>

## **5. Caracterización y actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> soportado sobre carbón activo (CA)**

<b>5.1.- Introducción.....</b>	<b>135</b>
<b>5.2.- Métodos y efectos de la síntesis de fotocatalizadores soportados</b>	<b>137</b>
5.2.1.- Catalizadores soportados en SiO <sub>2</sub> .....	137
5.2.2.- Catalizadores soportados en zeolitas.....	140
5.2.3.- Catalizadores soportados en carbón activo (CA).....	144
<b>5.3.- Objetivos</b>	<b>148</b>
<b>5.4.- Resultados y discusión</b>	<b>150</b>
<b>5.5.- Conclusiones</b>	<b>171</b>
5.5.1.- Repercusiones científicas.....	172
<b>5.6.- Bibliografía</b>	<b>173</b>

## **6. Optimización de los tratamientos fotocatalíticos mediante procesos de dosificación**

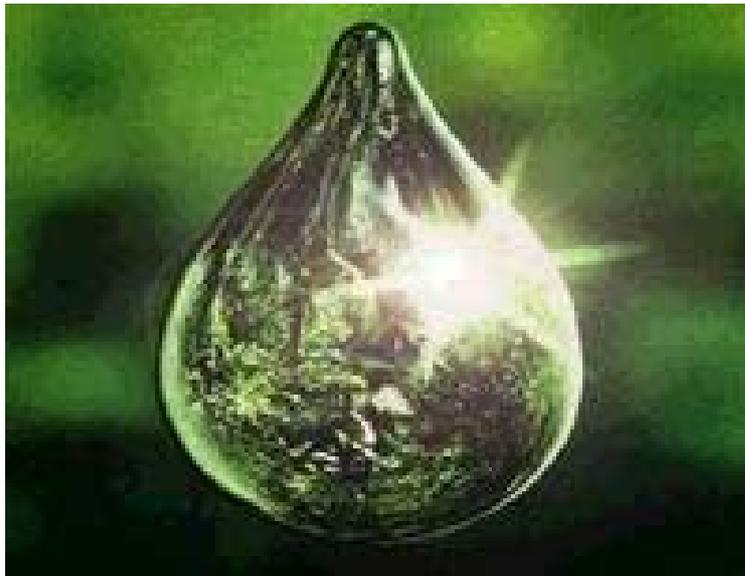
<b>6.1.- Introducción.....</b>	<b>183</b>
<b>6.2.- Objetivos.....</b>	<b>187</b>
<b>6.3.- Resultados y discusión.....</b>	<b>188</b>
<b>6.4.- Conclusiones</b>	<b>211</b>
<b>6.5.- Bibliografía.....</b>	<b>212</b>

<b>7. Estudios de degradación fotocatalítica en fase gaseosa.....</b>	<b>215</b>
7.1.- Introducción.....	217
7.2.- Eliminación de COVs mediante biofiltros.....	217
7.3.- Eliminación de COVs mediante el uso de membranas.....	221
7.4.- Eliminación de COVs mediante fuentes de electrones.....	221
7.5.- Métodos más tradicionales para la eliminación de COVs.....	224
7.6.- Eliminación de COVs mediante técnicas fotocatalíticas.....	225
7.7.- Objetivos .....	230
7.8.- Resultados y discusión .....	231
7.9.- Conclusiones .....	244
7.9.1.- Repercusiones científicas.....	245
7.10.- Bibliografía.....	246

<b>8. Degradación fotocatalítica de pesticidas .....</b>	<b>253</b>
8.1.- Introducción.....	255
8.2.- Tratamientos biológicos-fotocatalíticos.....	255
8.3.- Condiciones fotocatalíticas.....	257
8.4.- Mecanismos de degradación fotocatalítica.....	260
8.5.- Degradación mediante la reacción de Foto-Fenton.....	264
8.6.- Objetivos.....	265
8.7.- Resultados y discusión .....	266
8.8.- Conclusiones.....	285
8.9.- Bibliografía.....	286

<b>9. Conclusiones finales .....</b>	<b>289</b>
--------------------------------------	------------

# **1. INTRODUCCIÓN GENERAL**



# 1. Introducción general

## 1.1.- Generalidades sobre el agua y su uso

### 1.1.1.- El agua como recurso

El agua, según la definen la Ley de Aguas 29/1985 y el Real Decreto Legislativo 1/2001 es un *“recurso natural escaso, indispensable para la vida y ejercicio de toda actividad económica; irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos”*.

El agua cumple importantes funciones para la vida en La Tierra. Actúa como termorregulador, en su seno se dan muchas reacciones químicas primordiales y todas las formas de vida la contienen en altos porcentajes, desde las medusas, cuyo contenido en agua es del 98%, hasta los árboles, de los que un 50% de su masa es agua. En el caso del ser humano, el contenido en agua en el organismo es del 70%.

También la superficie de La Tierra como planeta es en su mayoría agua, ya que ésta cubre aproximadamente el 72% de la superficie terrestre. No obstante, las necesidades hídricas de la población mundial, ya sea para consumo, para funciones agrícolas, industriales o para cualquier otro uso, ponen de manifiesto que, a pesar de la gran cantidad de agua de la que parece disponer el planeta, no toda sirve para los fines arriba mencionados, sino sólo una pequeña parte de ésta. El uso y gestión de esta última se ha desarrollado extraordinariamente desde la segunda mitad del pasado siglo, hasta el punto de tomar conciencia de que el planeta azul no tiene tanta agua disponible como se piensa.

### 1.1.2.- Distribución del agua en La Tierra

Un estudio detallado de la distribución del agua en el planeta pone de relieve que, a pesar de la gran cantidad de agua aparente, la disponible para uso humano está distribuida de forma muy irregular y, en su mayoría, el acceso a la misma es

difícil. Según el US Geological Survey, la distribución de agua en el planeta, especificando el compartimento en que se encuentra, es la siguiente [1,2]:

COMPARTIMENTO	VOLUMEN ( $\cdot 10^3 \text{ km}^3$ )	SUPERFICIE ( $\cdot 10^3 \text{ km}^2$ )	% DEL TOTAL (en volumen)
<b>Océanos y mares</b>	1.321.250	361.000	97,2
<b>Aguas continentales y superficiales</b>	230,2	1.550	0,017
lagos de agua dulce	125	850	0,009
lagos de agua salada	104	700	0,008
ríos	1,2		0,0001
<b>Casquetes polares y glaciares</b>	29.176	17.870	2,5
<b>Agua subterránea</b>	8.407		0,62
zona de aireación	67		0,005
otras hasta 800 Km. de profundidad	4.170		0,31
bajo los 800 Km.	4.170		0,31
<b>Atmósfera</b>	12,9	510.250	0,001
<b>TOTAL (redondeado)</b>	<b>1.360.000</b>		

**Tabla 1.1:** Distribución del agua en el planeta

Algo menos del 0,7% del total es agua dulce y, de ésta, sólo el 0,01% es superficial o fácilmente accesible, lo que se calcula que supone  $46.000 \text{ km}^3$  de agua dulce, o  $5.000 \text{ m}^3$ /persona-año.

El problema más importante que supone esta cantidad de agua dulce disponible no es la cantidad en sí misma, sino la distribución irregular que presenta, lo que supone graves problemas de abastecimiento de agua dulce en determinadas zonas del planeta. Del total de recursos hídricos, España posee un 0,2%, lo que suponía  $2.750 \text{ m}^3$ /persona-año en 1995 y, según las previsiones,  $2.619 \text{ m}^3$ /persona-año en 2025. Esta cantidad es la que se puede dedicar, además de al consumo de la población, a todas las actividades que requieren agua, ya sean agrícolas, turísticas, industriales, de recreo, etc.

### 1.1.3.- Usos del agua

El agua de la que se dispone (en España aproximadamente corresponde a 2700 m<sup>3</sup> por habitante y año) se destina a diferentes usos, que pueden agruparse bajo dos epígrafes: aguas destinadas al consumo y aguas destinadas a otros usos:

#### AGUAS DESTINADAS AL CONSUMO:

1. Urbano, doméstico o de abastecimiento.
2. Industrial
3. Agropecuario

#### AGUAS DESTINADAS A OTROS USOS:

4. Generación de energía eléctrica
5. Medio de vida acuático en explotación (acuicultura)
6. Recreativo y estético
7. Navegación
8. Otros usos menores

Para el uso del agua, en especial en aquellas aplicaciones que implican contacto directo con el ser humano o con los alimentos, se requiere de la definición de unos parámetros o índices de calidad de la misma, diseño de estrategias metodológicas para la determinación de dichos parámetros, puesta a punto de las técnicas adecuadas para conseguir los valores exigidos y establecimiento de sistemas adecuados de gestión y depuración de aguas residuales.

### 1.2.- Contaminación del agua

Una vez que un determinado tipo de agua (natural o que ha sufrido algún tipo de tratamiento físico-químico para alcanzar unas características óptimas) ha servido a los diferentes usos a los que esté destinada (urbano, industrial, etc.), su calidad se ve modificada, es decir, el agua se ha contaminado.

La contaminación del agua también puede producirse por contacto con diferentes contaminantes, aún cuando el agua no haya sido utilizada (percolación de contaminantes a galerías subterráneas, contaminación de pozos por contacto con lixiviados agrícolas, etc.).

Según la definición de diferentes organismos internacionales:

*“La contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano en la industria, la agricultura, la pesca y actividades recreativas, así como para los usos domésticos y la vida natural”* (Carta del Agua, Consejo de Europa, 1968) [3].

*“Un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición o estado, directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de modo que es menos apta para uno o todos los usos a los que está destinada, para los que sería apta en su calidad natural”* (CEE. de las Naciones Unidas, 1961) [4].

### **1.2.1.- Tipos de contaminantes presentes en las aguas**

Existen numerosos parámetros que miden la contaminación del agua, ya que ésta misma puede presentarse en muchas formas. Una clasificación estándar de los contaminantes que se pueden encontrar en el agua se muestra en la Tabla 1.2.

Obviamente, no sólo es importante identificar y cuantificar el tipo (o tipos) de contaminantes presentes en el agua, sino también el carácter tóxico de ellos. Hay determinadas sustancias que, aún a dosis o concentraciones muy pequeñas, pueden producir efectos muy perjudiciales sobre la calidad del agua, debido a su alta toxicidad. La toxicidad es el daño que produce en los seres vivos la presencia de un contaminante en el agua, y puede mostrarse de forma inmediata (directa) o como resultado de la acumulación del tóxico en los seres vivos durante un largo periodo de tiempo (bioacumulación).

Generalmente, para realizar estudios de toxicidad se utilizan protocolos estandarizados sobre determinados microorganismos; los tests sobre microcrustáceos (Dafnias) y bacterias fotobio luminiscentes son los más utilizados.

TIPO DE CONTAMINANTE	SUBTIPO DE CONTAMINANTE	EJEMPLO
<b>Agente físico</b>	Calor	
<b>Compuestos químicos inorgánicos</b>	sales	aniones: $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ Cationes: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$
	ácidos y bases	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$
	elementos tóxicos	metales: $\text{Hg}$ , $\text{Pb}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Fe}$ no metales: $\text{As}$ , $\text{Se}$ , $\text{B}$
	elementos radiactivos	$^{226}\text{Ra}$ , $^{137}\text{Cs}$
	gases	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$
	especies minerales no disueltas	arcillas, sílice
	<b>Compuestos químicos orgánicos</b>	macromoléculas biológicas
aceites y grasas		
hidrocarburos		Derivados del petróleo
jabones y detergentes		
pesticidas y PCBs		
otros compuestos orgánicos tóxicos		fenoles y derivados, PAHs
<b>Bionutrientes</b>	compuestos nitrogenados	$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$
	compuestos fosforados	$\text{PO}_4^{3-}$ , organofosforados
<b>Microorganismos</b>	bacterias	
	virus	
	hongos	
	algas	

**Tabla 1. 2.** Clasificación estándar de contaminantes

### 1.2.2.- Legislación canaria respecto a la contaminación del agua

Los parámetros de calidad que marca la legislación canaria y los límites máximos a partir de los cuales se considera un caudal de agua contaminado, son los siguientes:

#### Sustancias prohibidas por su carácter tóxico o peligroso

Las sustancias incluidas en la siguiente lista (que corresponde al anexo I de RDL 1/2001, texto refundido de la Ley de Aguas [5]) no deben detectarse en absoluto en ningún tipo de agua, ya sean aguas de vertido una vez utilizadas, aguas de diferentes captaciones destinadas a distintos usos, etc., (Tabla 1.3).

<b>SUSTANCIAS PROHIBIDAS POR SU CARÁCTER TÓXICO O PELIGROSO</b>
DDT
Eldrín
Dieldrín
Endrín
Compuestos orgánicos o inorgánicos de mercurio
Clorano
Hexaclorociclohexano (HCH) que contenga menos del 99% del isómero gamma
Hepta y Hexaclorobenceno
1,2 Dibromoetano
1,2 Dicloroetano
Óxido de etileno

**Tabla 1.3:** Sustancias prohibidas por su carácter tóxico o peligroso.

#### Sustancias de toxicidad, persistencia o bioacumulación manifiestas

Determinadas sustancias, de carácter generalmente lipófilo, se acumulan en las grasas que forman parte de los seres vivos. Es precisamente su carácter lipófilo el que impide que sean eliminadas de los organismos mediante las funciones renales o depurativas propias de cada especie, por lo que se siguen acumulando, pudiéndose llegar a niveles tóxicos si la acumulación continúa a lo largo de un gran

periodo de tiempo. Cuando esta contaminación se inicia en los niveles tróficos inferiores (primeros eslabones de la cadena alimentaria, como microcrustáceos, algas o peces pequeños), ésta se irá acumulando a medida que se pasa a niveles tróficos superiores, lo que supone la biomagnificación. En la Tabla 1.4 se indican algunas de estas sustancias.

<b>SUSTANCIAS TÓXICAS, PERSISTENTES O BIOACUMULABLES</b>
Compuestos organohalogenados y sus precursores
Compuestos organofosfóricos
Compuestos organoestánnicos
Sustancias de mostrado poder cancerígeno en el medio acuático
Aceites e hidrocarburos petrolíferos persistentes
Sustancias sintéticas que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse causando perjuicio a cualquier utilización de las aguas
Dióxido de titanio y sus compuestos
Cianuros
Los siguiente elementos y sus compuestos: Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Se, As, Sb, Mb, Ti, Sn, Ba, Be, B, U, V, Co, Tl, Te, Ag, Hg, Cd, P, F
Biocidas y derivados
Compuestos organosilícicos excepto los que sean inofensivos para el medio acuático
Sustancias que influyan en e balance de oxígeno, especialmente amoniaco y nitritos

**Tabla 1. 4.** Sustancias tóxicas, persistentes o bioacumulables

### 1.2.3.- Análisis de la contaminación

Cuando se realiza un análisis de las características físico-químicas de una muestra de agua, éste debe contener información acerca de los parámetros indicados en la Tabla 1.5.

GRUPO	PARÁMETROS	OBSERVACIONES
<b>Físicos</b>	Temperatura	No son índices absolutos de contaminación en sí mismos
	Conductividad	
	Color	
	Caudal	
	Turbidez	
	Sólidos en suspensión	
	Presencia de espumas	
<b>Compuestos químicos inorgánicos</b>	sales inorgánicas	Significación sanitaria o de salud
	pH	
	Cloruros	
	Calcio	
	Magnesio	
	Metales pesados	
<b>Compuestos químicos orgánicos</b>	DBO	Estos parámetros dan índices absolutos de contaminación
	DQO	
	TOC	
	Aceites y grasas	
	Detergentes	
	Plaguicidas y otros biocidas	
<b>Radiactivos</b>	Radiactividad	Anula cualquier uso posterior del agua
<b>Microbiológicos</b>	Microorganismos/m <sup>3</sup>	Parámetros bacterianos y organismos vivos, indicadores de contaminación en agua destinada a consumo
	Sólidos en suspensión	
	Índice de contaminación fecal	
	Coliformes	

**Tabla 1.5.** Parámetros químico-físicos a tener en cuenta en cualquier análisis de agua.

A continuación se indican los aspectos más característicos de algunos de estos parámetros:

PARÁMETROS FÍSICOS

- **Turbidez:** Parámetro fundamental en el seguimiento de la calidad del agua potable. Al tratarse de un indicador relativo, no hay una cifra máxima

admitida, sino que la calidad viene dada en función de que no haya cambios en los valores medios de turbidez para el efluente estudiado. La determinación de la turbidez es muy simple y se realiza a partir de técnicas de contraste mediante el uso de un medidor específico llamado *turbidímetro*.

- **Sólidos en suspensión totales (SST):** Se analizan mediante gravimetría clásica basada en la retención de partículas en un filtro de porosidad conocida. Este parámetro incluye los sólidos inorgánicos como arcillas y limos y los sólidos orgánicos como aceites o grasas. Los sólidos en suspensión sedimentan en el cauce receptor de las aguas contaminadas, formando depósitos de fangos y aumentando la turbidez del agua, lo que dificulta la fotosíntesis de las plantas acuáticas al impedir una adecuada penetración de la luz. La legislación limita la concentración de SST para aguas residuales de origen industrial en 80 a 300 mg/l.
- **Conductividad eléctrica:** Da una idea rápida y fiable de la concentración de sales que hay disueltas en la muestra de agua. No se describen valores máximos admisibles, sino que se debe evaluar el que no existan cambios bruscos sobre el valor promedio.
- **Temperatura:** Este parámetro tiene gran influencia sobre la calidad del agua, ya que determina la cantidad de oxígeno que puede disolverse, los organismos que pueden vivir en el efluente, controla las funciones fisiológicas de los microorganismos, etc. Junto con el valor de pH, es el factor físico que más influye en la calidad del agua. Tanto en aguas destinadas a abastecimiento público como a las que tienen fines recreativos, la temperatura no debe sobrepasar los 30°C.
- **Color:** En función del uso posterior que se le va a dar al agua, se seguirán parámetros más o menos estrictos en cuanto a la concentración de pigmentos. Para aguas de abastecimiento, el color debe ser no apreciable, mientras que para aguas que se dediquen a relleno de acuíferos no hay un límite máximo establecido.

#### PARÁMETROS QUÍMICOS

- **pH (acidez y basicidad):** El valor del pH puede predecir las características químicas y bacteriológicas de un efluente, aunque en la legislación

únicamente se establecen los valores máximos y mínimos admitidos. El pH de un agua de calidad aceptable debe encontrarse entre 5,5 y 9,5.

- **Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>):** El valor de la DBO determina la biodegradabilidad de la muestra de agua, o lo que es lo mismo, la cantidad de materia oxidable biológicamente por medio de microorganismos. En el caso de la DBO<sub>5</sub>, que es el valor de DBO más utilizado, se mide la biodegradabilidad a 5 días. EL valor establecido en el Real Decreto 849/1986 para la DBO en un vertido debe ser inferior a 40 mg/l.
- **Demanda Química de Oxígeno (DQO):** Es la medida del oxígeno necesario para oxidar químicamente todas las sustancias presentes en la muestra de agua, y su valor puede estimarse en menos de 3 horas. La relación existente entre los valores de la DBO y la DQO dan idea de la naturaleza de los contaminantes presentes en el agua:
  - o **DBO / DQO < 0,2:** vertidos de naturaleza inorgánica, poco biodegradables, es necesario un tratamiento físico-químico
  - o **DBO / DQO > 0,4:** vertidos de naturaleza principalmente orgánica y biodegradable
  - o **DBO / DQO > 0,65:** vertidos de naturaleza orgánica y muy biodegradable, adecuado para tratamientos exclusivamente biológicos o sistemas de bajo coste
- **Carbono Orgánico Total (TOC):** Cuantifica la cantidad total de carbono orgánico presente en la muestra. Es muy útil para medir variaciones en la carga orgánica, en especial cuando se conoce de forma fiable la composición de la muestra.
- **Aceites y Grasas:** Se consideran buenos indicadores de contaminación industrial y el criterio admisible para cualquier vertido es ausencia casi total de ambas, debido a la lenta degradación que sufren. Llevan asociados olores y sabores incluso para umbrales extraordinariamente bajos, por lo que la legislación establece límites máximos de 20-40 mg/l.

#### OTROS PARÁMETROS

- **Sustancias Radiactivas:** No hay umbral bajo el que se permita contaminación radiactiva en aguas, ya que las inutiliza para cualquier uso posterior.

- **Parámetros microbiológicos:** Tiene extraordinaria importancia para el agua destinada a abastecimiento público, donde no debe observarse presencia de ningún tipo de colonia en 24-48 horas.

### **1.3.- Sistemas habituales de depuración de aguas contaminadas**

Una vez que el agua ha pasado por la cadena de consumo, requiere de tratamientos de depuración específicos para ser reutilizada o para su vertido de forma segura, eliminando los contaminantes presentes en ella hasta límites tolerables por la legislación.

El vertido a un cauce de aguas residuales inadecuadamente tratadas supone la causa de contaminación más importante de origen antrópico en aguas naturales y en su entorno. En general, los sistemas naturales tienen capacidad de autodepuración, por lo que pueden asumir pequeñas cantidades de contaminantes de forma periódica. Pero cuando la cantidad y tipo de contaminación es inasumible para el sistema, se produce una fuerte degradación del mismo, que lleva a la desaparición del ecosistema tal como este se encontraba, produciéndose fuertes cambios, en la mayoría de los casos irreversibles. Por este motivo, las legislaciones de los diferentes países y de las organizaciones internacionales, marcan claramente los límites de calidad del agua, los métodos de depuración a los que ésta debe ser sometida y las cantidades máximas de contaminantes que pueden ser vertidos a los cauces públicos.

#### **1.3.1.- Tipos de Aguas Residuales: Características**

Las aguas residuales pueden ser principalmente de 3 tipos: urbanas, industriales y agropecuarias. En función del tipo de agua residual se podrán encontrar diferentes contaminantes típicos, por lo que cada uno de estos tipos de

aguas necesitará tratamientos de depuración diferentes para minimizar los efectos que un vertido a cauces naturales pudiera producir.

#### CONTAMINACIÓN URBANA

La necesidad de agua para uso doméstico oscila entre los 15 y los 1000-1200 litros por habitante y día, en función de la zona geográfica y de la actividad, tomándose como valor medio 200 litros por persona y día. Dentro de las aguas residuales de origen urbano se encuentran:

Aguas blancas: pluviales, de escorrentía y drenaje. La contaminación que aportan las aguas blancas se debe al arrastre de contaminantes atmosféricos, basura, contaminantes presentes en zonas verdes, etc. A modo de resumen, en la Tabla 1.6 se muestran los valores de los parámetros característicos de esta agua:

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg/l)
Sólidos en suspensión totales	230
Sólidos en suspensión volátiles	40
Demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	25
Demanda química de oxígeno (DQO)	65
Amonio	0,2
Nitratos	0,5
Nitrógeno orgánico	1,4
Fosfatos	1,15

**Tabla 1.6:** Valores típicos de los parámetros analizados de las *aguas blancas*.

Aguas negras: aguas de uso doméstico y comercial. Contienen compuestos orgánicos naturales, sales, gases, bionutrientes y microorganismos (Tabla 1.7).

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (mg/l)		
	Contaminación alta	Contaminación media	Contaminación baja
Sólidos totales	1000-1200	500-700	200-300
Volátiles	600-700	200-400	120-170
Sólidos en suspensión	350-500	200-300	100
De los que volátiles	275-400	150-250	Aprox. 70
Sólidos sedimentables	aprox. 250	aprox. 180	Aprox. 40
De los que volátiles	aprox. 100	aprox. 70	Aprox. 15
Sólidos disueltos	500-850	200-500	100-200
De los que volátiles	300-325	100-200	50-100
Demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	300	200	100
Demanda química de oxígeno (DQO)	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
Amonio	50	25-30	12-15
Nitrógeno orgánico	35	15-20	8-10
Nitritos	0,05-0,10	0-0,05	0
Nitratos	0,4	0,2	0,1
Fósforo total	17-20	7-10	2-6
Fósforo orgánico	5	3	2
Fósforo inorgánico	15	7	4
Cloruros	100-175	50-100	15-30
Alcalinidad (CaCO <sub>3</sub> )	200	100	50
pH	6,9-7,5	6,9-7,5	6,9-7,5
Coliformes totales/100 ml	>10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	<10 <sup>8</sup>

**Tabla 1.7:** Valores de los parámetros típicos de las aguas negras.

#### CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL

Las actividades industriales son muy heterogéneas, pero se pueden citar como principales usos del agua en la industria:

- Lavado de los productos industriales
- Adición de agua en los procesos de reacción
- Enfriamiento o calentamiento de los productos
- Transporte de los productos
- Alimentación de generadores de vapor

- Producción de energía eléctrica
- Lavado de gases industriales
- Extinción de productos incandescentes
- Refrigeración
- Dilución
- Agua potable
- Otros usos industriales

Existen algunas industrias sumamente contaminantes, como la del acero. Otras, pese a tener un nivel de contaminación media ejercen un efecto sumamente impactante, como las industrias textiles, cuya mayor fuente de contaminación es el color proveniente de los tintes utilizados en el proceso de teñido.

En la Tabla 1.8 se indican resumidamente los diferentes contaminantes que aportan algunas industrias específicas [6]:

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
Alimentación	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	xxx	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

**Tabla 1.8.** Contaminantes aportados por las diferentes industrias.

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 (puede contribuir)

5: DQO

11: Fenoles

6: DBO

12: Salinidad

### CONTAMINACIÓN AGROPECUARIA

Podemos establecer dos tipos diferentes de actividades agropecuarias: las actividades agrícolas y las ganaderas.

Actividades agrícolas: Las aguas de escorrentía de esta actividad arrastran hasta los acuíferos pesticidas sintéticos y fertilizantes, de alto impacto para la salud de los habitantes de zonas circundantes si estos compuestos llegan al agua de abasto público

Actividades ganaderas: Las aguas de escorrentía pueden arrastrar materias en suspensión, materia orgánica y nutrientes, debido a la aparición de estiércol y purines, así como al uso de desinfectantes y detergentes, que también son contaminantes en sí mismos.

### **1.3.2.- Métodos tradicionales de Depuración**

Para el tratamiento de las aguas contaminadas se utilizan diferentes métodos de depuración, que varían en función de la carga contaminante y del uso posterior que se le va a dar al agua. En función de este uso, la legislación a aplicar marcará los límites máximos tolerables para los diferentes parámetros indicadores de la calidad del agua.

En el caso de las aguas residuales urbanas, los vertidos agrícolas y ganaderos o las aguas industriales que no requieran tratamientos específicos, el tratamiento más habitual sigue siendo el que se realiza a través las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas (EDAR), si bien en las últimas décadas se ha impulsado el desarrollo de Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO) en el tratamiento de aguas residuales y se ha potenciado también el uso de sistemas naturales en el caso de volúmenes pequeños de aguas residuales. El esquema de cualquier EDAR siempre incluye un pre-tratamiento, un tratamiento primario o físico-químico, otro secundario o biológico y eventualmente un tratamiento terciario o químico, para dar un último refinado a la calidad del agua obtenida (para reusos de la misma).

Los procesos unitarios habituales mediante los cuales se eliminan contaminantes en una EDAR se encuentran resumidos en la Tabla 1.9.

PROCESOS UNITARIOS	
<b>Físicos</b>	Desbaste
	Homogeneización de caudales
	Mezclado
	Sedimentación
	Flotación
	Filtración en medio granular
	Transferencia de gases
	Adsorción
	Ósmosis inversa
<b>Químicos</b>	Precipitación química
	Intercambio iónico
	Desinfección
	Procesos electroquímicos
<b>Biológicos</b>	Tratamiento aerobio de cultivo en suspensión
	Tratamiento aerobio de cultivo fijo
	Tratamiento anaerobio de cultivo en suspensión
	Tratamiento anaerobio de cultivo fijo
	Eliminación de nutrientes

**Tabla 1.9.** Tratamientos unitarios que se realizan en un EDAR.

Estos procesos se combinan entre sí a lo largo del recorrido del agua en la EDAR, de modo que se consiga el grado de depuración deseado en función de la legislación a aplicar. En una EDAR se distinguen dos grandes líneas:

Línea de agua: en ella se verifica el tratamiento del agua residual propiamente dicha, hasta que los niveles de los diferentes indicadores de contaminación estén por debajo de los mínimos exigidos por la legislación aplicable

Línea de lodos: que contiene el tratamiento de los lodos que se derivan de la línea de agua

El esquema básico de una EDAR convencional es el siguiente se ha esquematizado en la Tabla 1.10.

<b>NIVELES DE TRATAMIENTO DE UNA EDAR CONVENCIONAL</b>	
<b>Pretratamiento</b>	Eliminación de sólidos gruesos
	Desbaste
	Decantación primaria
	Homogeneización de caudales
<b>Tratamiento primario</b>	Eliminación de sólidos en suspensión por gravedad (también elimina DBO)
	Eliminación de flotantes
	Adición de coagulantes y floculantes
	Neutralización del pH
<b>Tratamiento secundario</b>	Eliminación de la carga orgánica
	Proceso aerobio de fangos activos
	Decantación secundaria tras el proceso biológico
	Recirculación de los fangos
<b>Tratamiento terciario</b>	Afina de la calidad del efluente
	Eliminación de N y P
	Filtración en medio granular
	Eliminación de la carga orgánica residual
	Desinfección

**Tabla 1.10.** Etapas de tratamiento de una EDAR.

### 1.3.3.- Métodos de Depuración de bajo coste

En los últimos tiempos se ha vivido una clara apuesta por los métodos tradicionales de bajo coste, que permiten el tratamiento de aguas residuales de pequeñas comunidades, en las que el volumen a tratar es bajo.

Los sistemas de depuración de bajo coste pueden clasificarse según el siguiente esquema:

#### SISTEMAS DE TIPO NATURAL

- a) Biomasa en suspensión
  - a. Lagunaje natural

- b. Lagunas aireadas
- b) Biomasa adherida
  - a. Filtros verdes o sistemas de riego superficial
  - b. Infiltración en el terreno: lechos, zanjas y pozos filtrantes
  - c. De flujo superficial
  - d. Lechos de turba y filtros de arena
- c) Sistemas mixtos
  - a. Sistemas de humedales: flujo libre, subsuperficial, plantas flotantes
  - b. Sistemas de acuicultura

#### SISTEMAS DE TIPO CONVENCIONAL

- a) Biomasa en suspensión
  - a. Fangos activos de baja y media carga
- b) Biomasa adherida
  - a. Contactores biológicos rotativos
  - b. Lechos bacterianos de baja y media carga
- c) Sistemas de decantación - digestión (tratamientos primarios)
  - a. Fosas sépticas
  - b. Tanques Imhoff
  - c. Pozos negros

De todas estas técnicas de bajo coste, las más utilizadas son las que se describen a continuación:

#### **Lagunaje o lagunas de estabilización**

Se almacena el agua residual durante el tiempo suficiente para que se produzca degradación biológica. Las lagunas utilizadas pueden clasificarse en función de la aireación:

- *Lagunas aerobias o de maduración*: son de poca profundidad (hasta 1 metro), por lo que toda la columna de agua es aerobia y se produce una simbiosis entre algas y bacterias. Presentan una reducción de DBO del 90-95%
- *Lagunas anaerobias*: con profundidad hasta 4 metros; toda la columna de agua se mantiene anaerobia debido a la alta carga orgánica (que produce las

condiciones anóxicas). Tienen un mayor tiempo de retención del agua (hasta 50 días) y fuerte producción de olores debido a la degradación anaerobia. La reducción de la DBO del orden del 50-85%

- *Lagunas facultativas*: profundidad intermedia, lo que permite zonas aerobias y zonas anaerobias. Tiempos de retención intermedios y reducción de la DBO de un 80-95%. Son las más utilizadas
- *Lagunas aireadas*: de gran profundidad (hasta 6 metros) y toda la columna de agua se mantiene en condiciones aerobias debido a una aireación artificial

### **Sistemas de aplicación sobre el terreno**

- *Filtros verdes*: Las aguas residuales se utilizan para regar el terreno que se utiliza como filtro verde, de forma que se producen dos acciones depurativas combinadas: edafodepuración (que tiene lugar en el suelo debido a la acción de las colonias bacterianas para las que el suelo sirve de soporte) y macrofitodepuración (producida por las plantas superiores, que absorben los nutrientes del suelo y los incorporan a su propia biomasa).
- *Otros sistemas de tratamiento sobre el suelo*: Además del uso de filtros verdes, el agua residual que ha recibido algún tipo de tratamiento de depuración, ya sea meramente físico o biológico, puede recibir tratamiento naturales que completen la depuración utilizando el suelo como filtro (sistemas de infiltración rápida), de modo que la carga orgánica queda en las primeras capas del suelo, favoreciendo la formación de humus o mantillo, mientras que el agua ya depurada favorece la recarga de los acuíferos.  
Cuando el suelo es poco permeable y tiene una leve inclinación (2% al 4%), puede hacerse fluir el agua residual sobre el terreno, de forma que las especies vegetales asentadas en el mismo actúen como filtro verde, incorporando la carga orgánica a la biomasa vegetal.

### **Otros sistemas de bajo coste**

- *Fosas sépticas y tanques decantadores-digestores*: Son cámaras cerradas en las que los contaminantes sedimentan y fermentan. Suelen ir precedidos de rejillas de desbaste y seguidos de filtros biológicos.
- *Contactores biológicos rotativos*: Son sistemas mecánicos que facilitan la actuación bacteriana.

## 1.4.- Técnicas avanzadas de oxidación

### 1.4.1.- Características Generales

Además de los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas o los métodos de bajo coste, se puede utilizar otros métodos para la depuración de aguas residuales o de desecho, especialmente cuando las técnicas convencionales no llegan al grado de pureza requerido por la legislación. Estos métodos son las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO), que están teniendo creciente implantación en los países industrializados. Aunque de modo general se utilizan con la finalidad de refinar el agua y aumentar la calidad de la misma una vez ha pasado por un proceso de depuración convencional (como tratamiento terciario), también pueden usarse como tratamiento único en función de las características del agua a tratar. Muchas de estas técnicas pueden utilizarse no sólo para depurar agua (pudiéndose incluso desinfectarla, al eliminar o inactivar bacterias y virus), sino también aire y suelos.

Aunque el conjunto de TAO es muy heterogéneo, todas estas técnicas se basan en la producción y uso de especies altamente oxidantes, que interaccionan con cualquier tipo de compuesto orgánico o inorgánico (incluyendo, como se ha comentado, bacterias y virus). La especie oxidante de uso más habitual es el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), con un potencial de oxidación de +2,8 V (frente al electrodo normal de hidrógeno). Este altísimo poder oxidante, sólo superado por el  $\text{F}_2$ , permite el ataque a cualquier tipo de sustancia, especialmente las de carácter orgánico y que con frecuencia se encuentran en las aguas contaminadas (pesticidas, colorantes industriales, aceites, residuos orgánicos urbanos, etc.).

Como características de las TAO ventajosas a la hora de utilizarlas como métodos de descontaminación, se pueden citar:

- Transforman químicamente la sustancia contaminante, ya que ésta es sometida a una fuerte oxidación química y no a un mero proceso de cambio de fase (arrastre, adsorción, etc.).

- Debido al alto poder oxidante del radical  $\cdot\text{OH}$ , permiten la mineralización completa o casi completa de la mayoría de sustancias orgánicas, con lo que son técnicas muy importantes en caso de legislaciones específicas y restrictivas.
- Pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCB's), disolventes, pesticidas, etc.
- No generan residuos ni subproductos que necesiten a su vez nuevos tratamientos
- Pueden tratar concentraciones mínimas de contaminantes.
- El proceso puede, en caso de ser necesario, combinarse con otros, como puede ser el de un tratamiento biológico.

Pese a la gran cantidad de TAO que pueden encontrarse, todas pueden clasificarse en dos grandes grupos: las técnicas basadas en procesos fotoquímicos y aquéllas basadas en procesos no fotoquímicos:

#### TAO BASADAS EN PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS

- Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ).
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- Proceso Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y relacionadas.
- Oxidación electroquímica.
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.
- Plasma no térmico.
- Descarga electrohidráulica – Ultrasonidos.
- Oxidación en agua sub- y supercrítica.

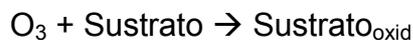
#### TAO BASADAS EN PROCESOS FOTOQUÍMICOS

- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).
- UV/Peróxido de hidrógeno.
- UV/Ozono.
- Foto-Fenton y relacionadas.
- Fotocatálisis Heterogénea.

### 1.4.2.- Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos no fotoquímicos

#### Ozonización en medio alcalino

El ozono reacciona con los sustratos a través de dos vías: la primera es una vía lenta ( $1-100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y específica (selectiva), en la que se produce reacción directa con el  $\text{O}_3$  [7]. Esta reacción es de gran importancia para aquellas sustancias que reaccionan rápidamente con este oxidante (compuestos orgánicos no saturados, compuestos que contienen cromóforos o compuestos que contienen grupos aminos), así como para las reacciones que tienen lugar en medio ácido.



La segunda vía es la que se produce en medios alcalinos. Esta vía es mucho más rápida ( $10^8-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e inespecífica (no selectiva) y produce formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  y otras especies oxidantes por la interacción del  $\text{O}_3$  con diferentes especies que pueden estar presentes en el medio alcalino, como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ , etc.



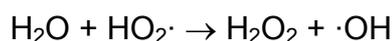
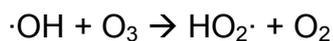
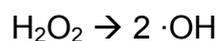
En función de los sustratos, del pH de la disolución y la dosis de  $\text{O}_3$ , la reacción de degradación tendrá lugar preferentemente por una de las vías descritas o por ambas de forma simultánea.

La ozonización ha sido determinada como un tratamiento efectivo para la desinfección de agua para beber donde el ozono se descompone espontáneamente en productos no tóxicos [7, 8]. Además el agua ozonificada ha sido aplicada para el saneamiento de vegetales frescos con el objeto de reducir la población microbiológica [9-10].

Sin embargo, pese a ser una TAO con alto grado de eficiencia y muchos beneficios en comparación con la aplicación de oxidantes convencionales como la cloración, su uso está fuertemente restringido debido a los altos costes de producción del ozono y las instalaciones específicas necesarias para su aplicación.

Ozonización con peróxido de hidrógeno

En este caso, el uso de dos agentes oxidantes combinados producen una mejor capacidad de degradación, ya que la presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera la formación de radicales ·OH (inespecíficos) según el siguiente mecanismo:



Además de esta vía de producción de radicales, se conserva la vía lenta y selectiva de reacción directa con el O<sub>3</sub>. Esta combinación da lugar a un proceso caro pero muy rápido y efectivo, que puede utilizarse al pH natural de muchos efluentes (7-8) o a pH alcalino. Esta TAO ha sido probada con éxito para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y con tintes [11-13].

Proceso Fenton

Los ensayos de Fenton a finales del s. XIX mostraron que una combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de Fe<sup>2+</sup> podían oxidar gran número de compuestos orgánicos, en una reacción que es autocatalítica a pH<3.

Este proceso genera radicales ·OH y HO<sub>2</sub>· de forma altamente eficiente, que reaccionan de forma inespecífica con la materia orgánica, y se ha usado para la degradación de numerosos compuestos orgánicos, incluyendo compuestos aromáticos clorados, colorantes, compuestos fenólicos, pesticidas, disolventes, tintes, etc., [14-16]. Sin embargo, en este tipo de procesos puede producir subproductos tóxicos (incluso más tóxicos que los compuestos de partida) si los parámetros de la reacción Fenton no se controlan de forma adecuada [17]. Esta técnica también ha sido utilizada combinada con tratamientos biológicos [18].

Uno de sus aspectos más atractivos consiste en que se trata de un método de moderado coste a bajo volumen de agua, aunque a niveles comerciales el precio de su aplicación se eleva considerablemente.

### Oxidación electroquímica

Esta TAO consiste en la generación de radicales hidroxilo a partir de una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en agua en el que el proceso se describe según los siguientes pasos:



### Radiólisis y procesos con haces de electrones

Mediante exposición de las aguas a tratar a haces de electrones u ondas electromagnéticas de alta energía, se consigue generar radicales oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ ), electrones reactivos y otras especies:



Este método aúna a las ventajas de las TAO (basadas en la producción de  $\cdot\text{OH}$ ), la generación de otras especies muy reactivas, como son  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  y  $\text{H}\cdot$ . Este método ha probado ser altamente eficiente para el tratamiento y eliminación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, así como para la eliminación de sustancias que no son atacadas por el  $\cdot\text{OH}$ , como los bifenilos policlorados; es un proceso efectivo a bajas concentraciones de contaminante, aunque de alto coste económico.

### Plasma no térmico

El plasma no térmico se genera por una descarga eléctrica o bombardeo de gas con un haz de electrones de alta energía. Este plasma contiene gran cantidad de especies reactivas que pueden utilizarse para la degradación de numerosas sustancias, ya sea en fase gaseosa, líquida o sólida. Esta técnica no genera subproductos tóxicos, las condiciones de operabilidad son adecuadas para ser utilizada a temperatura y presión ambientales y no requiere combustible. No obstante, exige un alto coste de inversión inicial derivado del alto precio de los generadores de plasma

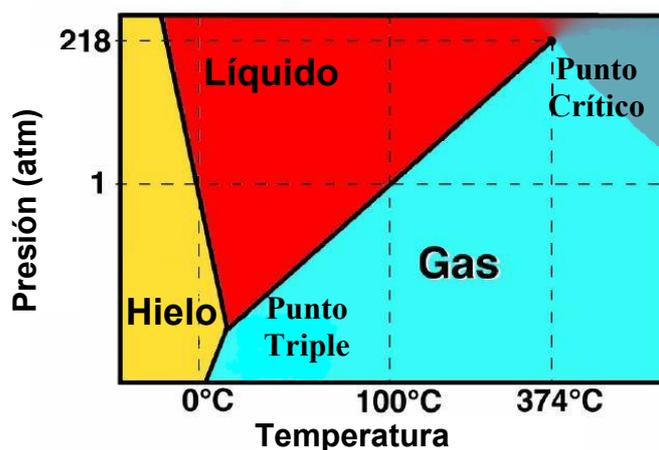
### Ultrasonidos

Mediante este método se producen burbujas de gas en un medio acuoso, utilizando ultrasonidos de alta potencia (15 kHz a 1 MHz). La implosión de estas burbujas (lo que se llama cavitación electrohidráulica) hace que se alcance altas presiones y temperaturas. Mediante este método se degrada la materia orgánica de tres maneras diferentes: por pirólisis debida a las altas temperaturas, por reacciones del agua supercrítica (a continuación) o por reacciones con los diferentes radicales que se forman.

Se trata de una técnica muy económica y rápida, con la que se han conseguido buenos resultados de degradación para sustancias volátiles, hidrocarburos alifáticos (también clorados), colorantes, surfactantes, etc. [19].

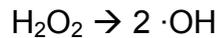
### Oxidación en agua sub- y supercrítica

De todas las TAO basadas en procesos no fotoquímicos, la oxidación en agua subcrítica es la única cuyo desarrollo ha llegado al nivel comercial. Se basa en la degradación de los contaminantes gracias a una mezcla de agua y oxígeno a altas presiones (10-220 atm) y temperaturas (150-370°C) (también se conoce como oxidación en aire húmedo o WAO por sus siglas en inglés)



**Figura 1.1.** Diagrama logarítmico de fases del agua

A tan alta presión y temperatura, la concentración de oxígeno es muy elevada y se favorece la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  según:



Cuando se agrega un oxidante al proceso ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), éste aumenta su eficiencia. Del mismo modo, también puede mejorarse el proceso con la adición de catalizadores como Cu (II) o Fe(II), que favorecen reacciones tipo Fenton en el seno de la disolución. Esta TAO puede utilizarse para cualquier tipo de contaminante y en cualquier medio (sólido, líquido o gas), por lo que la única limitación es su alto coste.

Cuando las condiciones de presión y temperatura superan las de su Punto Crítico ( $T_c = 374^\circ\text{C}$  y  $P_c = 221 \text{ atm}$ ), las propiedades del agua cambian extraordinariamente, comportándose como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. Es lo que se llama oxidación en agua supercrítica u OXAS. El cambio de propiedades del agua hace que los compuestos orgánicos se disuelvan mejor. Esto, unido a la alta solubilidad del oxígeno en estas condiciones, favorece una degradación rápida (5-60 segundos) y eficiente (hasta del 99,99%). Al igual que la oxidación en aire húmedo, el coste de la instalación es muy alto, a lo que hay que añadir el inconveniente de necesitar altas concentraciones de contaminante para que el proceso resulte más efectivo.

#### **1.4.3.- Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos fotoquímicos**

Cuando las TAO se basan en procesos fotoquímicos, se cubren determinadas necesidades, como la de energía para iniciar el proceso, de forma ventajosa. Pero ésta no es la única ventaja que supone trabajar con procesos fotoquímicos; se pueden citar además las siguientes:

- En muchos casos la degradación puede producirse por la mera participación de la radiación luminosa (fotólisis), sin que sea necesaria la formación del radical  $\cdot\text{OH}$ . Esto es muy importante para especies que no reaccionan con el radical hidroxilo o que lo hacen muy lentamente.

- El uso de radiación luminosa, en ocasiones puede provenir del sol, abaratando extraordinariamente los costes y los problemas medioambientales que derivan del uso de determinadas sustancias como el O<sub>3</sub> o los derivados del cloro.
- El sistema de degradación se vuelve más flexible: se puede combinar con gran cantidad de oxidantes que actúan como co-adyuvantes, se puede utilizar gran cantidad de catalizadores y las condiciones de pH, temperatura, etc., no son tan estrictas como en otras técnicas, como la oxidación supercrítica.

No obstante, el uso de TAO basadas en procesos fotoquímicos también tienen inconvenientes: no pueden utilizarse en disoluciones de alta absorptividad es decir, son técnicas aplicables únicamente a materia orgánica disuelta, por lo que requieren pretratamientos para eliminar la materia orgánica y otros sólidos en suspensión, que dificultan la transmisión de radiación electromagnética hacia el seno de la disolución. Además, la efectividad está muy condicionada por el diseño del reactor, y en general, sólo pueden aplicarse para niveles de contaminación bajos, ya que en medios con altos niveles de contaminación orgánica se producen especies resistentes al proceso de oxidación por radicales ·OH.

#### Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV)

Esta TAO se basa en la irradiación a  $\lambda < 190$  nm, que produce rotura de enlaces y degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. También produce rotura de la molécula de agua, dando lugar a radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que pueden dar a su vez otros radicales como HO<sub>2</sub>· y O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>.

La alta concentración radicalaria en el seno de la disolución da como resultado altas tasas de degradación. No obstante, es imposible pensar en esta técnica a nivel comercial únicamente con la energía proveniente del sol, por lo que es necesaria una fuente energética adicional, lo que incrementa el coste de la instalación.

#### Combinación de UV con agentes oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.)

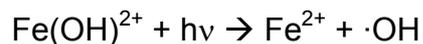
La acción de la radiación UV, combinada con la presencia de alguna especie oxidante, favorece la rotura de ésta y la formación de radicales ·OH. El uso de uno u

otro oxidante viene determinado por el tipo de instalación y los costes que pueden asumirse (utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se tiene una técnica más lenta pero más barata, en contraposición con el uso de ozono, mucho más rápido aunque caro).

### Foto-Fenton y relacionadas

La reacción de Foto-Fenton se basa en la combinación de un reactivo tipo Fenton unido a irradiación luminosa, lo que provoca en conjunto una mayor degradación de la que se consigue únicamente con la reacción de Fenton.

Con la acción de la fuente luminosa, los hidroxocomplejos de Fe<sup>3+</sup> dan lugar a Fe<sup>2+</sup> y ·OH, con lo que la radiación luminosa resulta un auténtico motor para la reacción Fenton, alimentándola y acelerándola:



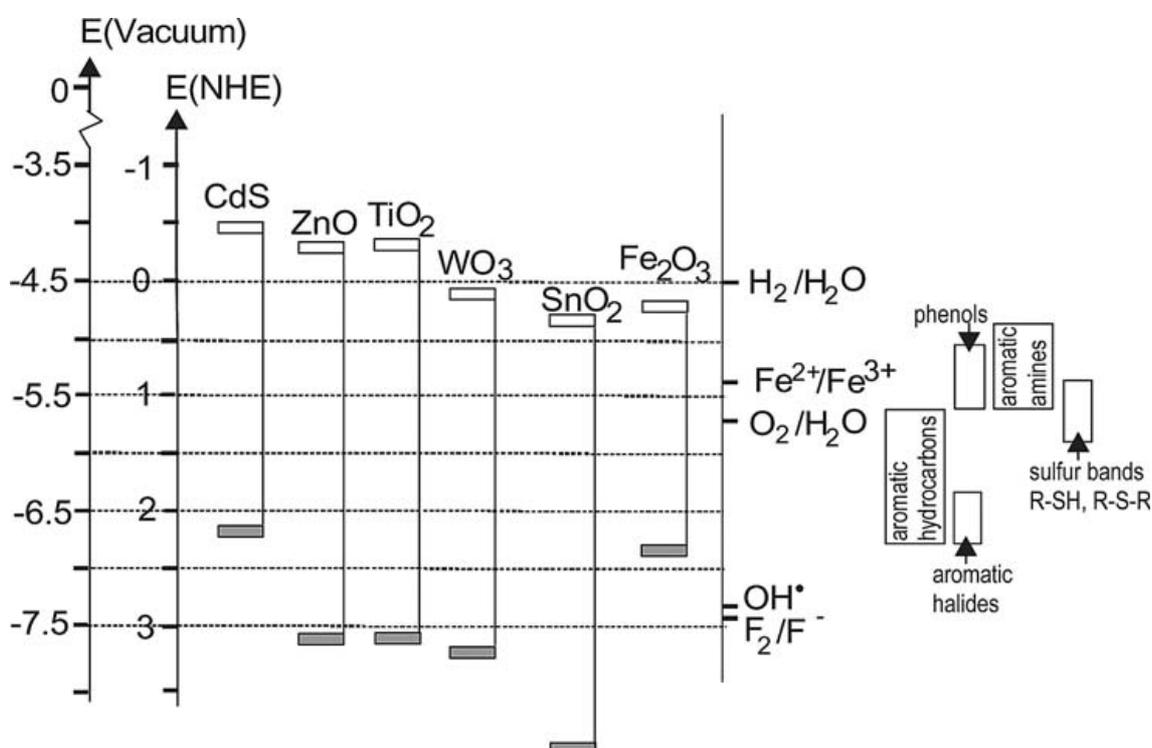
Como el Fe<sup>2+</sup> se recupera a partir del Fe<sup>3+</sup> generado en la degradación, se necesita una concentración inicial mucho menor que para el caso del Fenton tradicional. Para que la reacción de degradación no se pare, es necesario un aporte continuo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que garantice las condiciones oxidantes del medio. Además, es necesario controlar la acidez de la disolución.

## **1.5.- Fotocatálisis heterogénea**

### **1.5.1.- Aspectos generales de la fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea, como se ha indicado en la sección 1.4.1 es una de las diferentes Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en la utilización de un semiconductor fotoquímicamente activo. De esta forma, el término fotocatálisis fue definido por la IUPAC en 1988 como “una reacción catalítica que involucra absorción de luz por un catalizador o por un sustrato”. Estos fotocatalizadores están caracterizados por su capacidad para adsorber simultáneamente dos reactantes, los cuales pueden ser reducidos y oxidados por una activación fotónica a través de una

eficiente absorción. La eficiencia de estos semiconductores que actúan como fotocatalizadores viene determinada, entre otros aspectos que serán abordados en la presente sección, por la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. De esta forma, se define la banda de energía prohibida (*band gap*) como la cantidad de energía, expresada en eV, para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. Este parámetro determina la posición de ambas cargas portadoras en la interfase semiconductor-electrolito dependiendo de la naturaleza del material y del sistema en equilibrio [20]. La Figura 1.2 muestra el “*band gap*” de diferentes semiconductores y algunos potenciales estándares de parejas redox.



**Figura 1.2.** Posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores junto con algunos potencial redox [21, 22] .

La capacidad de un semiconductor para llevar a cabo la transferencia de un electrón fotoinducido a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato [23]. El nivel de energía inferior de la banda de conducción corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados. El nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los foto-huecos. Cada valor

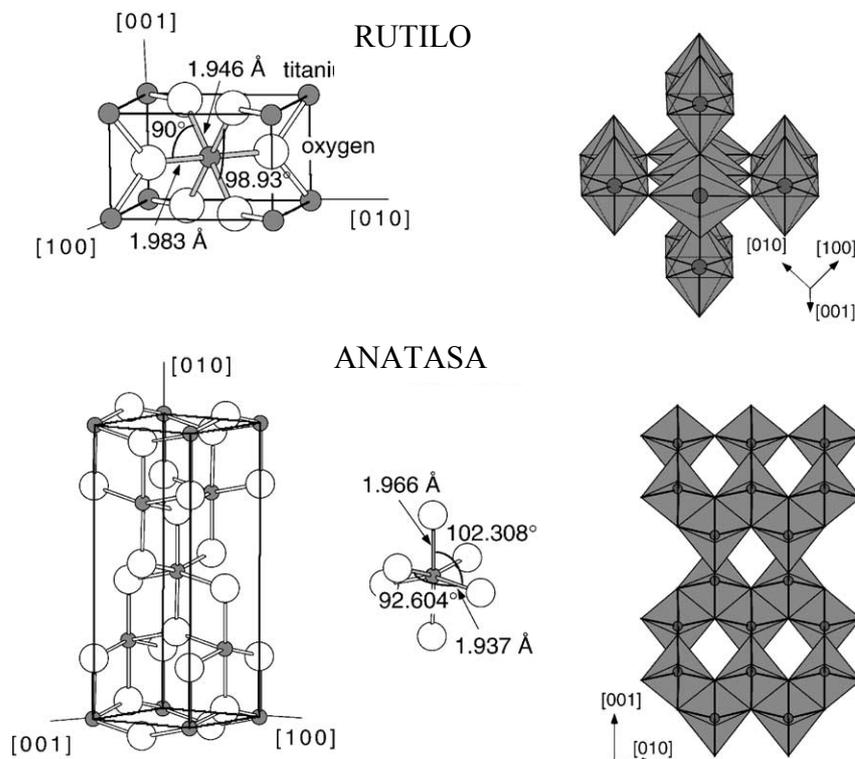
refleja la capacidad del sistema para promover reacciones de oxidación o reducción. El nivel del potencial de cada banda localiza la energía de ambos portadores de energía en la interfase entre el electrolito y el semiconductor, dependiendo de la naturaleza del material y del sistema en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, una especie adsorbida puede ser fotocatalíticamente reducida por los electrones de la banda de conducción si tienen un potencial redox más positivo que el nivel del potencial de la banda de conducción. Y puede ser oxidados por los huecos de la banda de valencia si tienen un potencial más negativo que el nivel de potencial de la banda de valencia. Debido a que el valor nivel del potencial de cada banda tiene una dependencia con el pH Nernstian, decreciendo 59 mV por unidad de pH, la capacidad de los electrones y huecos para inducir reacciones redox puede ser controlada por cambios en el pH.

A diferencia de los metales, los semiconductores carecen de una continuidad de los estados de bandas para permitir la recombinación del par electrón/hueco fotogenerado, lo cual presupone el necesario tiempo de vida del par  $e^-/h^+$  para difundirse a la superficie del catalizador e iniciar la reacción redox. Entre los distintos semiconductores presentes en la naturaleza, el  $TiO_2$  es el que mayor éxito ha tenido en su aplicación en estos procesos. Este semiconductor presenta procesos fotoinducidos debido a las características del “band gap” de este compuesto. Así, cuando sobre el  $TiO_2$  inciden fotones con más alta energía que el “band gap”, estos pueden ser absorbidos promoviendo un electrón hasta la banda de conducción y dejando un hueco en la banda de valencia.

De las cuatro estructuras polimorfos del  $TiO_2$  presentes en la naturaleza, anatasa (tetragonal), brookita (orto-rómbica), rutilo (tetragonal) y  $TiO_2$  (B) (monoclínico), las que presentan actividad fotocatalítica son las fases anatasa y rutilo. Las diferencias en la red cristalina de estas dos fases del  $TiO_2$  producen diferentes densidades y estructuras de las bandas electrónicas, dando lugar a diferentes band gaps (de 3.2 eV para la anatasa y 3.02 eV para la rutilo). De esta forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo del  $TiO_2$  para muestras bien cristalizadas corresponde a 384 y 410 nm respectivamente [24, 25].

En las fases anatasa y rutilo la base del bloque estructural consiste en un átomo de titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica más o menos distorsionada (Figura 1.3).

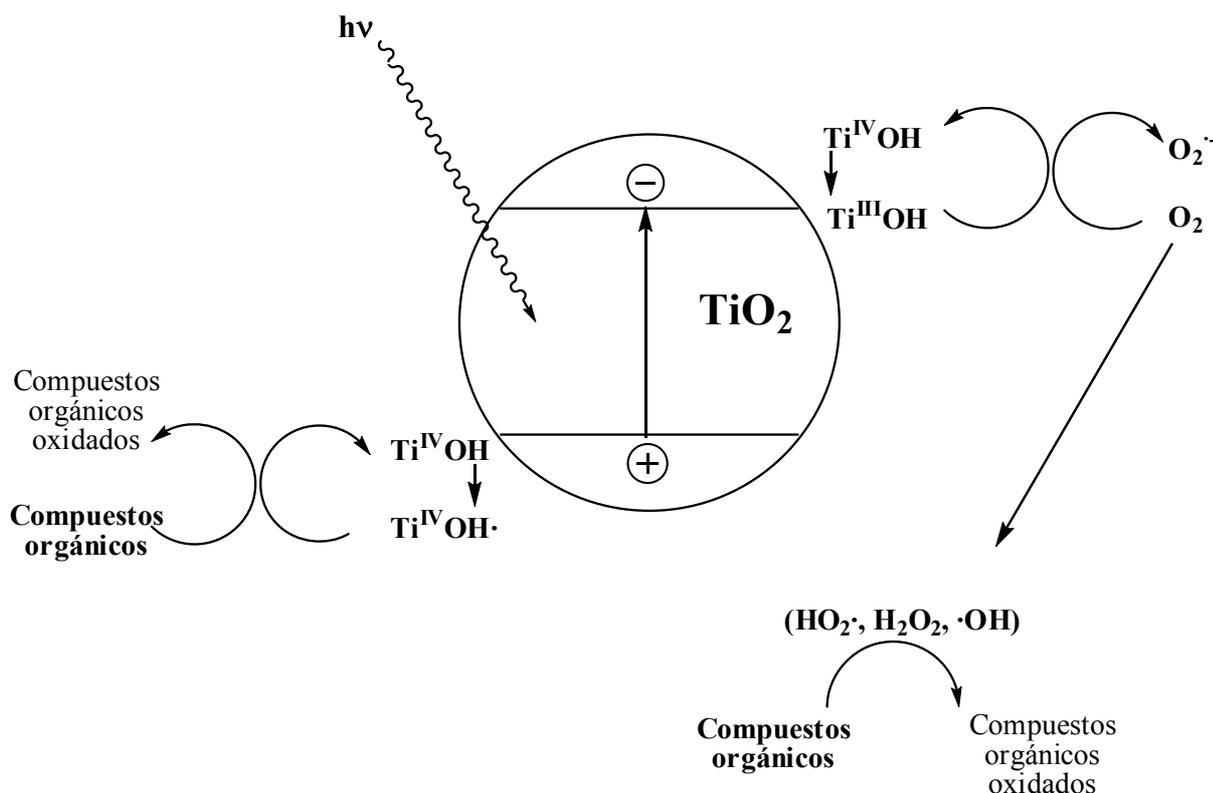
Estudios termodinámicos basados en cálculos calorimétricos han predicho que la fase rutilo es la más estable a todas las temperaturas [26, 27]. Ensayos realizados con partículas de diferente tamaño indican que la estabilidad relativa de cada fase puede invertirse cuando el tamaño de partícula disminuye a un valor suficientemente bajo debido a efectos superficie-energía (energía libre superficial y presión superficial). Así se ha determinado que si el tamaño de partícula de las fases anatasa, rutilo y brookita son iguales, la fase anatasa es termodinámicamente más estable en tamaños de partícula menores de 11 nm, brookita es más estable entre 11 y 35 nm y rutilo más estable en tamaños mayores de 35 nm [28, 29]. La entalpía de transformación de la fase anatasa a rutilo es baja [30-33]. Cinéticamente, la fase anatasa es estable y su transformación a temperatura ambiente es tan lenta que la transformación prácticamente no ocurre. A escala macroscópica, la transformación alcanza una velocidad importante a  $T > 600\text{ °C}$  [34-36].



**Figura 1.3:** Estructuras de anatasa y el rutilo del  $\text{TiO}_2$ .

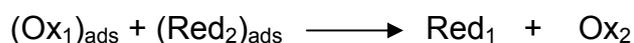
### 1.5.2.- Actividad fotocatalítica

Las reacciones fotocatalíticas han sido aplicadas principalmente para llevar a cabo procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos. Así, distintos estudios han demostrado que el  $\text{TiO}_2$  es un eficiente fotocatalizador para la descomposición de compuestos orgánicos, virus, bacterias, fungicidas, algas, células cancerígenas, etc., los cuales pueden ser totalmente degradados hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [37-43]. Estos procesos de degradación son posibles debido a la alta capacidad oxidativa de los huecos y los radicales  $\cdot\text{OH}$  generados. El potencial de oxidación de este radical, como ya se ha indicado, es de 2.8 V (frente al ENH), siendo sólo superado por el flúor. Como se ha indicado anteriormente, la absorción de un fotón con suficiente energía da lugar a la separación de cargas debido a la promoción de un electrón a la banda de conducción y la formación de un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. En la Figura 1.4 se presenta esquemáticamente los procesos que tienen lugar sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  al ser irradiada con radiación de adecuada longitud de onda.



**Figura 1.4.** Resumen esquematizado de las diferentes etapas del proceso fotocatalítico.

De esta forma, las reacciones fotocatalizadas pueden resumirse en la siguiente reacción:



Esta reacción debe competir con la reacción de recombinación entre el electrón fotogenerado y los huecos.

Un semiconductor fotocatalítico debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de producir, eficientemente activado mediante radiación solar, barato y sin que cree riesgos medioambientales o humanos. El  $\text{TiO}_2$  cumple todos estos aspectos, por lo que las estructuras cristalinas anatasa y rutilo de este semiconductor son comúnmente utilizadas como fotocatalizadores bastante eficientes, aunque la fase anatasa presenta por lo general mejores rendimientos fotocatalíticos [44, 45]. Esta mayor eficiencia ha sido atribuida a que presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto, más baja capacidad para adsorber oxígeno y más alto grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) [45-48]. Sin embargo, se han descrito reacciones en las que ambas fases presentan la misma actividad e incluso algunas en la que la fase rutilo presenta mayor [49]. También existen algunos estudios en los que se indica que una mezcla de ambas fases, anatasa (70-75 %) y rutilo (30-25 %) es más activa que con sólo la presencia de la fase anatasa [50-52]. La discrepancia entre estos resultados podría deberse a que en estos procesos también intervienen otros factores como son el área superficial, la distribución de tamaño de poro, tamaño del cristal, método de preparación, etc. El comportamiento fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  comercial Degusta P-25 formado por una mezcla anatasa-rutilo 80-20 ha sido para la mayoría de las reacciones estudiadas más alto que el  $\text{TiO}_2$  formado sólo de la fase anatasa [48, 53, 54].

### 1.5.3.- Mecanismo superficial

El mecanismo detallado del proceso fotocatalítico en la superficie del  $\text{TiO}_2$  no está todavía totalmente claro, particularmente en lo que se refiere a los pasos

iniciales. En algunos trabajos se propone que los átomos de  $Ti^{4+}$  presentes en la superficie del  $TiO_2$  deben estar completamente coordinados con grupos hidroxilos y agua en una proporción del 50 % [55-57]. En estas condiciones no es posible la fijación de moléculas de oxígeno. El primer paso consistiría en la reacción de los grupos hidroxilos superficiales con los huecos fotogenerados. En este sentido se ha indicado que los grupos hidroxilos aislados y con mayor carácter básico son los más fotoactivos.

Esta reacción actúa como desencadenante de otra serie de reacciones que comienzan con la desorción de una molécula de agua que deja un centro de adsorción para el oxígeno  $O_2^-$ . Esta última especie es finalmente protonada para generar radicales  $HO_2\cdot$ .

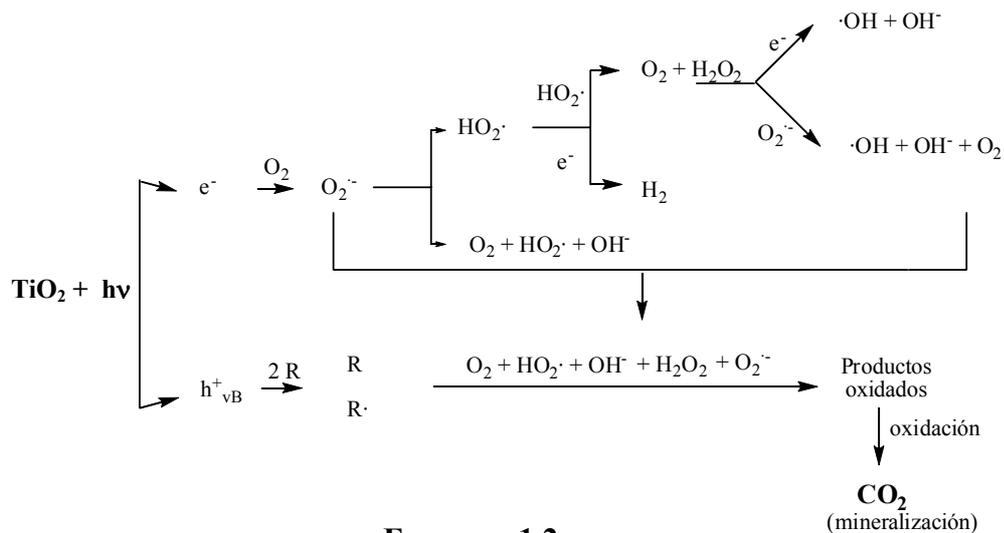
Cada una de estas etapas viene caracterizada por su consiguiente velocidad de reacción. En la Tabla 1.11 se muestran las características más importantes (en cuanto a velocidad) de las diferentes reacciones del proceso fotocatalítico.

Reacciones	Características (tiempo)
1.- $TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$	rápida
2.- <i>En la superficie</i> $h^+_{BV} + Ti^{IV}-OH \longrightarrow Ti^{IV}(\cdot OH)$ $e^-_{BC} + Ti^{IV}-OH \longrightarrow Ti^{III}-OH$	rápida (10 ns) (100 ps)
<i>En el interior del catalizador</i> $e^-_{BC} + Ti^{IV} \longrightarrow Ti^{III}$	(10 ns)
3.- <i>Recombinación superficial</i> $e^-_{BC} + Ti^{IV}(\cdot OH) \longrightarrow Ti^{IV}-OH$ $h^+_{BV} + Ti^{III}-OH \longrightarrow Ti^{IV}-OH$	lenta (100 ns) rápida (10 ns)
4.- <i>Transferencia de carga en la interfase</i> $Ti^{IV}(\cdot OH) + Red \longrightarrow Ti^{IV}-OH + Red\cdot^+$ $Ti^{III}-OH + Ox \longrightarrow Ti^{IV}-OH + Ox\cdot^-$	lenta (100ns) muy lenta (ms)

**Tabla 1.11.** Características de las diferentes etapas fotocatalíticas

En la mayoría de los estudios realizados se asume que los procesos de oxidación-reducción anteriormente descritos tienen lugar en la superficie del catalizador. También se ha indicado que el electrón fotogenerado es finalmente transferido al oxígeno, el cual actúa como aceptor primario del mismo, determinando de esta forma la velocidad del proceso fotocatalítico. De esta forma se generan los radicales superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ). Estos radicales superóxidos son efectivos agentes oxidantes que atacan sustratos neutros además de radicales adsorbidos. Teóricamente el potencial redox del par  $e^-/h^+$  permite la formación de  $H_2O_2$  que contribuye a la degradación actuando como aceptor de electrones [58-60]. Los radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) se forman por la reacción del agua adsorbida o grupos hidroxilos superficiales con los huecos.

Todos estos procesos pueden resumirse en el siguiente esquema:



De esta forma y de acuerdo a los mecanismos anteriormente indicados pueden darse dos procesos críticos que determinan la eficiencia global de la degradación fotocatalítica:

- La competición entre las etapas de recombinación y formación de radicales (picosegundos a nanosegundos)
- La competición entre las etapas de recombinación y transferencia de carga en la interfase (microsegundos y milisegundos).

Un incremento en el tiempo de reacción de cualquiera de estas etapas aumentaría, en principio, la eficiencia del proceso.

También es objeto de debate el hecho si, los huecos de la banda de valencia generados, pueden reaccionar directamente con los compuestos orgánicos antes de su desactivación (reacciones de recombinación), o si la oxidación tiene lugar indirectamente a través de los radicales hidroxilos. El ataque con radicales  $\cdot\text{OH}$  ha sido utilizado para explicar la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos y clorados[61-64]. Estos mecanismos de degradación han sido explicados mediante la incorporación de un radical hidroxilo al anillo aromático en los primeros y la abstracción de un átomo de H por medio de estos radicales en el caso de los segundos.

Otro aspecto a debate es la localización del proceso de degradación. En general, se ha indicado que es necesaria la adsorción de la molécula a degradar en la superficie del catalizador para que la oxidación sea eficiente [65, 66]. Sin embargo, otros estudios sugieren que la adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del catalizador incrementa la velocidad de degradación, pero que la adsorción de éste no es necesaria para que reaccione con los radicales  $\cdot\text{OH}$  ya que estos últimos pueden difundirse por la disolución. Sin embargo, dado la alta reactividad de estos radicales no pueden difundirse lejos de la superficie [67]. Aún así, si es un requisito o no la adsorción del compuesto orgánico, la presencia de éste en la superficie del catalizador implica:

- sustitución de ligandos superficiales (grupos hidroxilos, moléculas de agua, protones....)
- fuerzas de van der Waals
- interacciones dipolo-dipolo
- puentes de hidrógeno
- intercambios iónicos
- distribución de moléculas adsorbidas en la superficie

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, se ha determinado que la velocidad de fotodegradación de compuestos orgánicos sigue (con pequeñas

variaciones) la ley de Langmuir-Hinshelwood, modelo que ha sido ampliamente usada en reacciones fotocatalíticas en fase acuosa o gaseosa [68-70]. De esta forma, esta ley explica con éxito la cinética de reacción que tiene lugar entre dos especies adsorbidas, un radical libre y un sustrato adsorbido o un radical adsorbido en la superficie y un sustrato libre. La velocidad inicial de degradación de un compuesto ( $R_i$ ) varía proporcionalmente con el recubrimiento superficial ( $\theta$ ):

$$R_i = k(S)\theta = - [S_i]/dt = \frac{k(S) K(S) [S_i]}{(1 + k(S)[S_i])}$$

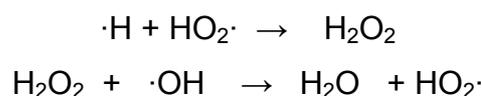
donde  $[S_i]$  es la concentración del sustrato orgánico S;  $t$  es el tiempo de reacción;  $k(S)$  es la constante de adsorción de Langmuir de S;  $K(S)$  es la constante de equilibrio de adsorción que es medida de la reactividad intrínseca de la fotoactividad superficial de S.

Para disoluciones diluidas ( $[S_i] < 10^{-3}$  M),  $k(S)[S_i] \ll 1$  y la reacción es aparentemente de primer orden.

#### 1.5.4.- Parámetros de operación en los procesos fotocatalíticos

##### Concentración del catalizador

Generalmente la degradación fotocatalítica aumenta al aumentar la concentración de catalizador debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la adsorción y degradación. Sin embargo, a partir de cierta concentración se reduce el paso de la radiación debido a la dispersión de la misma producida por las partículas de catalizador [71-75]. Además se ha indicado que altas concentraciones de catalizador favorecen reacciones de desactivación tales como:



### Concentración del contaminante

La constante de velocidad de degradación disminuye al aumentar la concentración inicial del compuesto a degradar. Esto se ha atribuido a diversos factores como:

- Al aumentar la concentración también aumenta la adsorción, lo que conlleva una saturación de la superficie del catalizador. Si los centros de adsorción coinciden con los centros fotoactivos donde se generan los radicales, al aumentar la primera disminuirá la concentración de los segundos y con ello la constante de velocidad.
- La generación y migración de los electrones y huecos fotogenerados y su reacción con los compuestos orgánicos son dos procesos que tienen lugar en serie. Así cada etapa puede ser la limitante del proceso. A bajas concentraciones la reacción de los radicales con los compuestos orgánicos es la que controla el proceso y por tanto aumenta al aumentar la concentración. Sin embargo, a altas concentraciones la generación y migración de los radicales es la que controla el proceso y de esta forma la velocidad de degradación disminuye al aumentar la concentración.
- También hay que tener en cuenta que al aumentar la concentración también aumenta la concentración de intermedios que pueden interferir en la degradación del compuesto parental tanto por competición con los centros de adsorción como por los radicales fotogenerados.

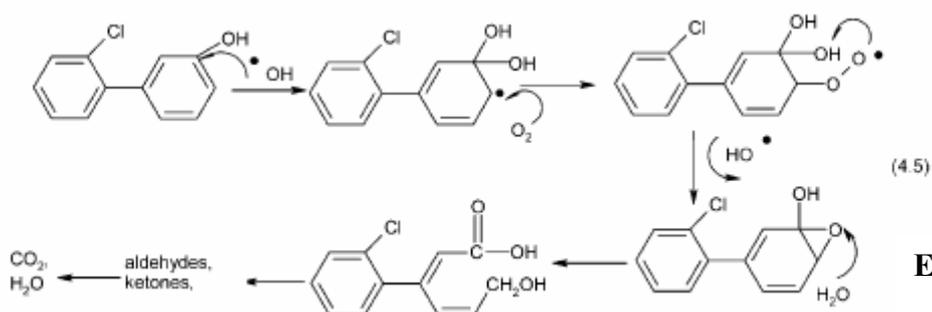
### Flujo fotónico

El flujo fotónico se define como la cantidad de radiación en  $\text{mW}/\text{cm}^2$  adsorbida por el catalizador. Así, se han determinado dos regímenes de la reacción fotocatalítica respecto al flujo fotónico de la radiación ultravioleta. Así se ha indicado que para flujos hasta  $25 \text{ mW}/\text{cm}^2$  los electrones y huecos generados son consumidos preferentemente por los reactivos químicos más que por la velocidad de recombinación. En cambio, para intensidades mayores, la velocidad de recombinación es la etapa que controla el proceso [76-81].

### Presión de oxígeno

El oxígeno es fuertemente electrófilo de forma que un aumento en su contenido reduce la reacción de recombinación [82]. Sin embargo, también se ha indicado que a concentraciones demasiado altas de éste, se ralentiza la velocidad de degradación lo cual ha sido atribuido a una alta hidroxilación de la superficie que inhibe la adsorción de los compuestos orgánicos a degradar en los centros activos [76, 83]. Generalmente, se asume que el  $O_2$  se adsorbe en la superficie del  $TiO_2$  a partir de la fase líquida, donde su concentración es proporcional a la de la fase gaseosa,  $P_{O_2}$ , de acuerdo con la ley de Henry.

Por otra parte, además de la capacidad del oxígeno para reaccionar con los electrones fotogenerados, interviene en etapas esenciales en la degradación de compuestos orgánicos como se muestra en la siguiente reacción:



**Esquema 1.3**

De hecho, algunos estudios han puesto de manifiesto una dependencia lineal entre la formación de radicales  $\cdot OH$  y la presión de  $O_2$  [76].

### **1.5.5.- Mejora de la eficiencia fotocatalítica**

La eficiencia fotónica es definida como el número total de moléculas degradadas en relación al número de fotones incidentes. En este sentido, el  $TiO_2$  tiene una eficiencia fotónica menor del 10 % para la mayoría de los procesos [85-88]. Además, las reacciones fotocatalíticas no son oxidaciones selectivas dado que éstas están gobernadas por un mecanismo basado en radicales libres y por tanto la velocidad de degradación de una amplia variedad de moléculas es aproximadamente la misma. Este hecho sería ventajoso si no fuera porque la baja

selectividad implica que este tipo de catálisis no diferencia entre contaminantes altamente peligrosos y contaminantes de baja toxicidad. Esto se agrava por el hecho de que la mayoría de los contaminantes de baja toxicidad pueden ser degradados por medio de tratamientos biológicos mientras que los compuestos altamente tóxicos no son biodegradables. Por otra parte, en algunas ocasiones los productos de degradación fotocatalíticos pueden ser más peligrosos que los compuestos parentales.

Por ello es necesario desarrollar y estudiar nuevos catalizadores que aumenten la eficiencia fotónica, sean más selectivos y aprovechen más la radiación visible o solar.

#### **1.5.6.- Aspectos estructurales y morfológicos**

La actividad fotocatalítica no sólo depende del área superficial del catalizador sino también hay que tener en cuenta la disponibilidad de centros activos [89]. De esta forma, propiedades tales como estructura cristalina, tamaño de poro, densidad de grupos hidroxilos superficiales, acidez superficial, número y naturaleza de los centros que actúan como sumideros de electrones/huecos y las propiedades de adsorción/desorción juegan un papel importante en la eficiencia en los procesos fotocatalíticos [20].

Una elevada área superficial puede ser un factor determinante en ciertas reacciones fotocatalíticas dado que cuanto mayor es la cantidad de adsorbatos más probabilidad existe de que sean atacados por los radicales [91-96]. Sin embargo, catalizadores con alta área superficial generalmente contienen una gran cantidad de defectos en la red cristalina, lo que favorece la recombinación de electrones y huecos dando lugar a una baja fotoactividad.

El tamaño de partícula es otro parámetro de considerable importancia en los procesos fotocatalíticos dado que el camino predominante para la recombinación del par electrón / hueco puede ser diferente dependiendo del tamaño de partícula [97].

Así se ha observado que existe un óptimo tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  para el que la velocidad de oxidación fotocatalítica es máxima.

Por su parte, los grupos hidroxilos superficiales tienen un papel importantísimo en los procesos fotocatalíticos debido a que participan directamente en la formación de los radicales  $\cdot\text{OH}$  mediante su reacción con los huecos y porque actúan también como centros de adsorción de los compuestos orgánicos [98-100].

Las características superficiales del  $\text{TiO}_2$  pueden modificarse por la presencia de determinados compuestos orgánicos e inorgánicos. Así por ejemplo, se ha indicado que la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$  incrementa la degradación de determinados compuestos tales como hexano, metanol, benceno y tricloroetileno [101-103].

## 1.6.- Bibliografía

1. Gleick, P. H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, pp.817-823
2. <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclesummary.html#global>
3. [http://www.ctv.es/clean\\_world\\_hispania/planregionaldesaneamientoCEE.html](http://www.ctv.es/clean_world_hispania/planregionaldesaneamientoCEE.html)
4. [http://www.gestion-ambiental.com/norma/ley/REAL\\_DECRETO\\_LEGISLATIVO\\_1-2001.htm](http://www.gestion-ambiental.com/norma/ley/REAL_DECRETO_LEGISLATIVO_1-2001.htm)
5. [http://www.unesco.org/water/index\\_es.shtml](http://www.unesco.org/water/index_es.shtml)
6. C. Orozco et al. Contaminación ambiental: Una visión desde la química. 2003 (Editor: J.T. Pérez Bonilla) Paraninfo.
7. D.G.Korich, J.R Mead,., M.S. Madore, N.A Sinclair, C.R. Sterling, Appl. Environ. Microbiol. 56 (1990) 1423.
8. L. Restaino, E.W.Frampton, J.B. Hemphill, P. Palnikar, Appl. Environ. Microbiol. 61 (1995) 3471.
9. D. Beltrán, M.V. Selma, A. Marínn, M.I. Gil, J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 5654..
10. D. Beltrán, M.V. Selma, J.A. Tudela, M.I. Gil, Postharvest Biol. Technol. 37 (2005) 37..
11. E. Oguz, B. Keskinler, C. Çelik and Z. Çelik, J. of Hazar. Materials, 131 (2006) 66
12. M. Muthukumar, D. Sargunamani and N. Selvakumar Dyes and Pigments, 65 (2005) 151.
13. P. Ormad, S. Cortes, A. Puig and J. L. Ovelleiro Water Research, 31 (1997) 2387.
14. K. Dercová, B. Vrana, R. Tandlich and L. Šubová Chemosphere 39 (1999) 2621.
15. K. Ntampeglitis, A. Riga, V. Karayannis, V. Bontozoglou and G. Papapolymerou J. of Hazar. Materials, 136, (2006) 75.
16. B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki and M. Toyoda, Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 215.

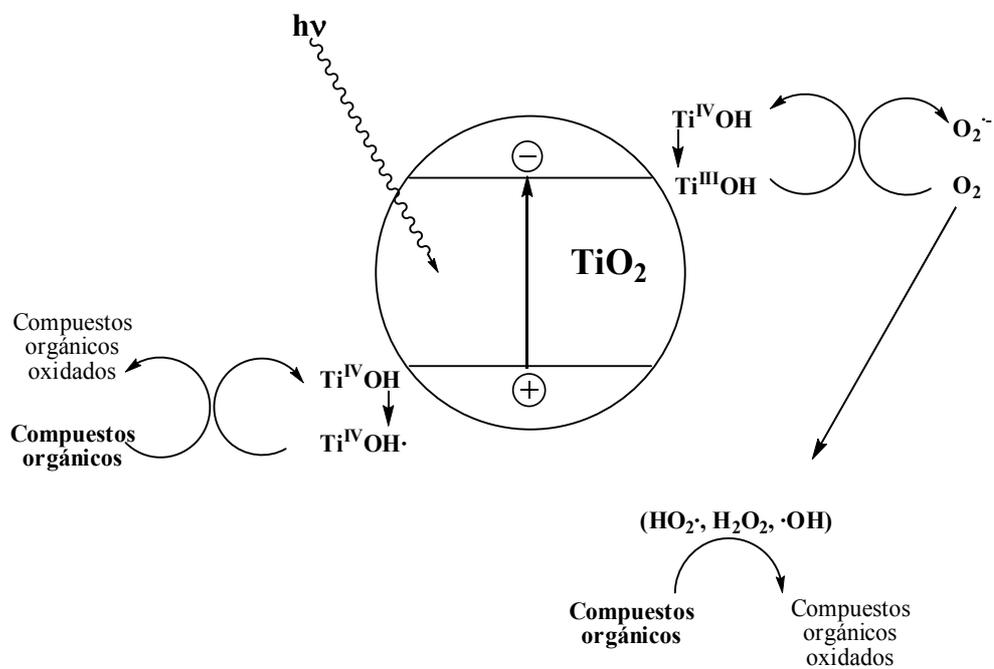
17. M. Pérez-Moya, M. Graells, L. J. del Valle, E. Centelles and H. D. Mansilla, *Catal. Today*, En prensa (2007).
18. N. P. Tantak and S. Chaudhari, *J. of Hazar. Materials*, 136 (2006) 698.
19. F. A.N. Fernandes and S. Rodrigues, *J. of Food Engin.*, 82 (2007) 261.
20. N. Serpone, *J Photochem Photobiol A: Chem.*104(1997) 1.
21. N. Serpone, *Solar Energy Mater. Solar. Cells* 38 (1995) 369.
22. M. Grätzel, *Nature* 414 (2001)338.
23. K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem* 25 (1995) 1067
24. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe *TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Fundaments and applications*, 1st ed. Tokyo: BKC; 1999.
25. D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, *GI Rusu. Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
26. A. Norotsky, J.C. Jamieson, O.J. Kleppa. *Science* 158 (1967) 338.
27. J.C. Jamieson and B. Olinger, *Am. Min.*54 (1969) 1447
28. H.Z. Zhang and J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073.
29. H. Zhang and J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
30. Y.Y. Bobyrenko, *Zh. Fis. Khim.* 46 (1972) 1303.
31. A. Novrotsky and O.J. Jleppa, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1968) 623.
32. T. J. Mitsihashi, *Am. Ceram. Soc.* 62 (1972) 1305.
33. A. Dasler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig and E. Kaiserberger, *J. Therm. Anal.* 33 (1988) 803.
34. P.N .Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraff, T. Okubo, H. Nagomoto and S. Morooka *Nature* 358 (1992) 48.
35. R.R. Basca and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. So.c* 79 (1996) 2185.
36. W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, C.H. Shin and S.J. Moon. *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4299.
37. A. Guiovana Rincón and C. Pulgarin, *Catalysis Today* 122 (2007) 128.
38. 38.L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert and J. Dussaud, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 ( 2005) 227.
39. M. Vautier, C. Guillard and J.-M. Herrmann, *J. of Catal.* 201 (2001) 46.
40. G. S. Shephard, S. Stockenström, D. De Villiers, W. J. Engelbrecht, E. W. Sydenham and G. F. S. Wessels, *Toxicon*, 36 (1998) 1895.
41. N. Huang, X. Min-hua, C. Yuan and Y. Rui-rong, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 229.

42. S. Lee, K. Nishida, M. Otaki and S. Ohgaki, *Water Science and Technol.*, 35, (1997) 101.
43. C. Renzi, C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat and G. Baldi, *Chemosphere*, 35, (1997) 819
44. A.L. Linsbighler, G.Q. Lu and Jr. J.T. Yates., *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
45. K. Tanaka, M.F.V. Capule and T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991)73.
46. H.P. Maruska and A.K. Ghosh, *Solar Energy* 20 (1978) 443.
47. H. Gerischer and A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 113.
48. R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.L. Lees, L. Palmisano and R.J.D. Tilley *J Solid State Chem.* 92 (1991) 178
49. X. Deng, Y. Yue and Z. Gao *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 135.
50. R.R. Basca and J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 19.
51. D.S. Muggli and L. Ding, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181.
52. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda and M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82.
53. M. Nargiello, T. Herz In: Ollis DF, Al-Ekabi H, editors. *Photocatalytic purification and treatments of water and air.* Amsterdam: Elsevier; (1993) 801.
54. Q. Zhang, L. Gao and J. Guo *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 207.
55. G. Munuera, V. Rivex-Arnau and A. Saucedo, *J.C.S., Faraday Trans. I*, 75 (1979) 736.
56. A. R. González-Elipe, G. Munuera and J. Soria, *J.C.S., Faraday Trans. I*, 75 (1979) 748.
57. A. R. González-Elipe, G. Munuera and J. Soria, *J.C.S. Faraday I* 75 (1979) 748
58. C. Kormann, D.W. Bahnemann and M.R. Hoffmann *Environ Sci. Technol.* 22 (1988) 798.
59. A.J. Hoffmann, E.R. Carraway and M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 776.
60. E.R. Carraway, A.J. Hoffmann and M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 786.
61. E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero, N. Serpone and E. Borgarello In: Schiavello M, editor. *Photocatalysis and environment: trends and applications.* NATO ASI Series C, vol. 238. London: Kluwer Academic Publishers; (1987) . 469.

62. D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat and N. Serpone In: Heltz GR, Zepp RG, Crosby DG, editors. Aquatic and surface photochemistry. Boca Raton (FL): Lewis Publishers; (1994). 261.
63. J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, M. Agüera, A. Tejedor and L. Piedra, *Catal Today* 54 (1999) 353.
64. Y. Mao, C. Schoneich and K.D. Asmus, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 80
65. J. Muzka and M.A. Fox. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 57 (1991) 27.
66. G.M. Mura, M.L. Ganadu, P. Lombardi, G. Lubinu, M. Branca and V. Maida *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 199.
67. C. Minero, F. Catozzo and E. Pelizzetti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
68. J. Peral and D.F. Ollis, *J. Catal.* 136 (1992) 554.
69. A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin and E.N. Savinon, *J. Catal.* 186 (1999) 318.
70. S.B. Kim and S.C. Hong, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 305.
71. Y. Inel and A. Okte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 96 (1996) 175
72. C.S. Turchi and D.F. Ollis, *J. Catal.* 119 (1989) 483.
73. J. Bandara, J. Kiwi, Humphry-Baker and R. C. Pulgarin, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1 (1996) 126.
74. L. Le Campion, C. Giannotti and J. Ouzzani, *Chemosphere* 38 (1999) 1561.
75. A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard and J.M. Hermann, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 71.
76. D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522.
77. K.H. Wang, H.H. Tsai and Y.H. Hseich, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 313.
78. W.A. Jacoby, D.M. Blake, R.D. Noble and C.A. Koval, *J. Catal.* 157 (1995) 87.
79. M.R. Nimlos, W.R. Jacoby, D.M. Blake and T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1993) 732.
80. W. Wang, L.W. Chiang and Y. Ku, *J. Hazard. Mater.* 101 (2003) 133.
81. S. Hager, R. Bauer and G. Kudielka, *Chemosphere* 41 (2000) 1219
82. H. Al-Ekabi, A. Safarzadeh-Amiri, W. Sifton, J. Story, *Int. J. Environ. Pollut.* 1 (1991) 125.
83. S.L. Murov, I. Carmichael and G.L. Huy *Handbook of photochemistry.* New York: Marcel Dekker; (1993).
84. Y. Wang and C.S. Hong, *Water Res.* 34 (2000) 2791.

85. W. Chu, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1998) 421.
86. J. Bachman and H.H. Patterson, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1998) 874.
87. X.S. Mio, S.G. Chu and X.B. Xu, *Chemosphere* 39 (1999) 1639.
88. M.I. Stefan and J.R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 870.
89. A. Sclafani and J.M. Hermann, *J. Phys. Chem.* 1996;100
90. S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott and R. Amal, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 213
91. L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez-Becerril, J. Peral, X. Doménech, R. Rodríguez-Clemente, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 269.
92. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305.
93. K.H. Wang, Y.H. Hsieh, C.H. Wu and C.Y. Chang, *Chemosphere* 40 (2000) 389.
94. Y. Chen, K. Wang and L. Lou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 281.
95. W. Xiaohong, J. Zhaohua, L. Huiling, X. Shigang and H. Xinguo, *Thin Solid Films* 441 (2003) 130.
96. D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak and A.I. Kokorin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 161.
97. Z.B. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria and J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10871.
98. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
99. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.* 16 (1988) 89.
100. K. Okamoto, Y. Yamanato, H. Tanaka and A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015.
101. T.S. Jin, Y.R. Ma, X. Sun, D. Liang and T.S. Li, *J. Chem. Res. (S)* (2000) 96.
102. T.S. Jin, X. Sun and T.S. Li, *J. Chem. Res. (S)* (2000) 128.
103. S. Jin, Y.R. Ma, L.X. Sun and T.S. Li, *Synth. Commun.* 31 (2001) 111.

## 2. OBJETIVOS GENERALES



## 2. Objetivos Generales de la Tesis Doctoral

En la Introducción General se ha puesto de manifiesto que existen importantes limitaciones para que los tratamientos fotocatalíticos, utilizando TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, puedan ser una alternativa real para la descontaminación de efluentes contaminados de materia orgánica.

Dentro de las limitaciones expuestas en el apartado 1.5.3 de dicha introducción se expuso que uno de los principales problemas que presenta el TiO<sub>2</sub> consiste en la elevada velocidad de recombinación del par  $e^-/h^+$ . Ya quedó dicho que esta etapa compite con aquellas responsables de la formación de radicales o transferencia de carga en la interfase. Con objeto de reducir esta velocidad de recombinación se han realizado numerosos estudios dopando el TiO<sub>2</sub> con diferentes óxidos metálicos. El objetivo principal de este dopaje se centra en que el metal dopante ( $M^{n+}$ ) reaccione con los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) y de esta forma la reacción de los grupos hidroxilos con los huecos tenga más posibilidades de producirse. Esta reacción, la del óxido metálico con los  $e^-$ , es termodinámicamente posible si el potencial de reducción del  $M^{n+}$  es más positivo que el correspondiente de la banda de conducción. Sin embargo, a partir de los diferentes estudios realizados no se ha obtenido una correlación clara entre el potencial de reducción del  $M^{n+}$  y la actividad fotocatalítica del catalizador  $M^{n+}$ -TiO<sub>2</sub>.

De esta forma, con objeto de profundizar en el comportamiento fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 dopado, uno de los objetivos que se pretende abordar en la presente Tesis Doctoral es:

- ***Estudiar y mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 mediante su dopaje con otros óxidos metálicos.***

Este objetivo será desarrollado en el Capítulo 4 del presente Trabajo. En esta sección en primer lugar se hace una profunda revisión bibliográfica de los trabajos realizados en los últimos años en este sentido y se explicarán y diferenciarán los diversos tipos de dopaje (interno y superficial). A continuación se describirán las

diferentes metodologías desarrolladas para la síntesis de estos fotocatalizadores y se indicarán las expectativas de estos sistemas. Seguidamente se introducirán los objetivos detallados que se han abordado en este capítulo haciendo una pequeña reflexión razonada de los mismos. Los resultados obtenidos de los estudios abordados en este capítulo serán expuestos en las publicaciones realizadas en las revistas *Applied Catalysis B: Environmental* y *Applied Surface Science*. Por último, se expondrán las conclusiones obtenidas como resultado del análisis de los resultados y las repercusiones científicas que hasta el momento han generado las publicaciones indicadas.

Otra de las limitaciones destacadas en la Introducción General (sección 1.5.4) es la disminución de la constante de velocidad de degradación al aumentar la concentración inicial del compuesto a degradar. Esto ha sido atribuido, principalmente, al aumento de la adsorción que puede colapsar los centros fotoactivos e impedir procesos de generación o migración de los electrones y huecos generados. La superficie específica del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 no es excesivamente alta (50 m<sup>2</sup>/g) de modo que, aunque los centros fotoactivos no sean los de mayor afinidad para la adsorción, la presencia de altas concentraciones de contaminante pueda forzar su neutralización. Este inconveniente ha sido abordado en diferentes investigaciones soportando el TiO<sub>2</sub> en materiales fotoactivamente inertes. Como soportes se han utilizado principalmente SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas o carbón activo. Las principales limitaciones que se han observado al soportar el TiO<sub>2</sub> en estos materiales son los cambios morfológicos y estructurales que se generan en este semiconductor en la síntesis. Así, aunque se gane en área superficial se pueden modificar las características y naturaleza de los centros activos.

En el Capítulo 5 del presente trabajo se aborda el segundo objetivo que se enuncia como:

- ***Estudio y mejora de la eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 mediante su depósito sobre carbón activo.***

En este Capítulo 5 se llevará a cabo también una completa introducción de las características y resultados obtenidos en las más recientes investigaciones

realizadas en procesos de síntesis del  $\text{TiO}_2$  soportado en  $\text{SiO}_2$ , zeolitas y carbón activo, destacándose los resultados más notables y los principales inconvenientes observados. A continuación se indicarán los objetivos parciales de la investigación realizada en este campo en la presente Tesis Doctoral, detallando razonadamente el por qué del uso de soporte del carbón activo y el método de síntesis utilizado. Los resultados y la discusión de los mismos están expuestos en los manuscritos publicados en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*. Por último se resumirán las conclusiones más destacadas de esta investigación y las repercusiones científicas que hasta el momento han producido estas publicaciones.

Como se verá en el desarrollo del Capítulo 5, el soportado del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 sobre carbón activo ha dado lugar a cambios morfológicos en el semiconductor que han provocado que su actividad fotocatalítica mejore para determinados sustratos. Sin embargo, el objetivo principal, que consistía en poder abordar el tratamiento para mayores concentraciones de contaminantes, no fue conseguido. De hecho en algunos estudios se ha indicado que la migración de los radicales fotogenerados hacia las moléculas adsorbidas o viceversa, sólo tiene lugar en distancias sumamente cortas. Por tanto, el efecto de la presencia de un soporte que aumente la capacidad de adsorción de los contaminantes sólo es esperable que tenga lugar en muy baja extensión ya que si los centros de adsorción están muy lejos de los centros fotoactivos la reacción está muy limitada.

A la vista de esto, en la presente Tesis Doctoral se ha abordado este problema utilizando estrategias de dosificación. El razonamiento inicial parte de que los diferentes estudios realizados hasta ahora han puesto de manifiesto que existe una concentración en la cual se alcanza la máxima velocidad debido probablemente a la máxima ocupación de centros de adsorción que no compiten con los centros fotoactivos. En concentraciones superiores se producen fenómenos de saturación o neutralización de estos últimos centros además del desarrollo de etapas de competición con intermedios de reacción. Y en concentraciones inferiores las distancias entre los centros de adsorción y fotoactivos pueden ser limitantes.

Como consecuencia se ha planteado un nuevo objetivo en nuestro trabajo que se desarrolla en el Capítulo 6:

- **Optimizar los mecanismos de degradación fotocatalíticos mediante procesos de dosificación.**

En la introducción de este capítulo se destacarán los diferentes procesos de desactivación del TiO<sub>2</sub> observado en muchas de las investigaciones desarrolladas y que han sido atribuidas, sobre todo, a procesos de envenenamiento. A continuación, como en capítulos anteriores se indicarán detalladamente los diferentes objetivos parciales planteados en la investigación abordada en esta sección y los resultados obtenidos se mostrarán en las publicaciones realizadas en las revistas *Global Research Network* y *Research on Chemical Intermediates*. Por último se expondrán las conclusiones más importantes obtenidas a partir de estos estudios.

Las nuevas propiedades fotocatalíticas obtenidas con los catalizadores de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 soportado en carbón activo desarrollados en el Capítulo 4 y el comportamiento y resultados obtenidos en los estudios de dosificación, en cuanto a procesos de desactivación y envenenamiento, nos plantearon el estudio de procesos fotocatalíticos en fase gaseosa en continuo. La mayoría de los estudios fotocatalíticos en fase gaseosa se han realizado en reactores tipo “batch” con la finalidad, sobre todo, de aumentar el tiempo de contacto. Sin embargo, la eficiencia de estos sistemas ha sido relativamente baja debido principalmente a procesos de desactivación por mecanismos de saturación o envenenamiento con algunos de los intermedios de reacción como carboxilatos.

Así, en el Capítulo 7 se abordó el siguiente objetivo:

- **Iniciar estudios de degradación fotocatalítica en fase gaseosa.**

En la introducción se indica la problemática medioambiental que generan los compuestos orgánicos volátiles (COVs) que pueden emanar de aguas contaminadas durante procesos de aireación y las diferentes técnicas con las que se ha intentado minimizar su efecto tóxico. En esta introducción se indican también los resultados y avances obtenidos con las técnicas fotocatalíticas en este campo de investigación. A

continuación y como se ha ido desarrollando en los distintos capítulos de este trabajo se indicarán detalladamente los objetivos planteados en esta investigación específica. Los resultados obtenidos serán expuestos en el manuscrito publicado en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*. Finalmente se aportan las conclusiones más relevantes obtenidas y las repercusiones científicas que hasta ahora ha dado lugar esta publicación.

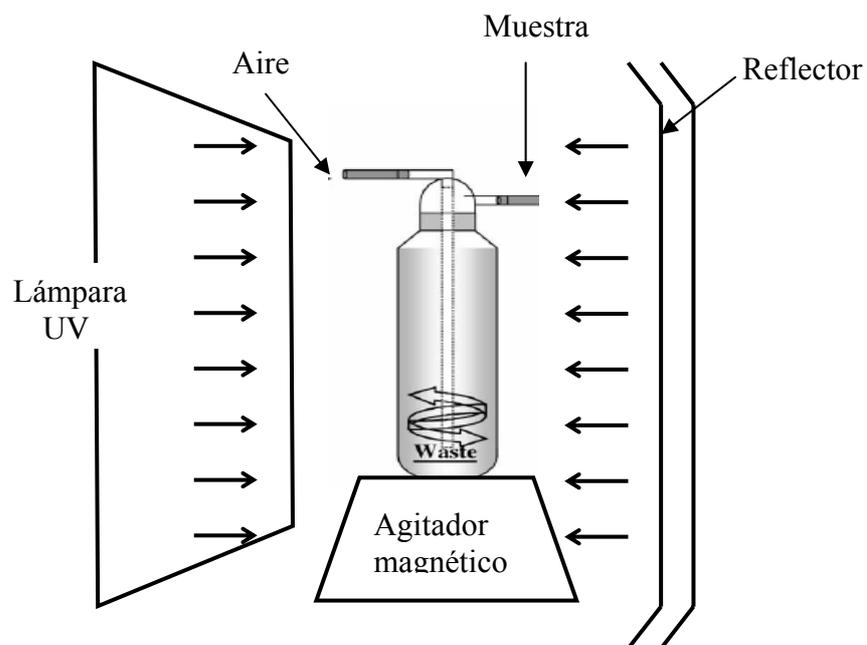
En el último Capítulo de la presente Tesis Doctoral se ha abordado y comparado el tratamiento de algunos pesticidas mediante algunas de las técnicas puestas a punto en la presente memoria como son los procesos de dosificación. El tratamiento de los pesticidas mediante procesos biológicos ha generado muchos problemas debido a la alta toxicidad de los mismos. En cambio, como se pondrá de manifiesto en la introducción de este capítulo las técnicas fotocatalíticas parecen tener más éxito en este sentido. Sin embargo, también se han encontrado algunos problemas para llevar a cabo su aplicación como son los procesos de desactivación observados en algunos casos.

Por ello en este último capítulo se ha abordado el siguiente objetivo:

- ***Determinar los mejores métodos para el tratamiento específico de pesticidas.***

En esta sección se compararán los tratamientos biológicos con los fotocatalíticos en reactores batch y mediante procesos de dosificación. Los resultados obtenidos en estos estudios se presentan en el formato del manuscrito que ha sido recientemente enviado a la revista *Chemosphere* para su publicación.

# 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES



## 3. Técnicas experimentales

### 3.1.- Protocolos de reacción

#### 3.1.1.- Protocolo estándar de degradación

La reacción se ha realizado en un frasco lavador de gases de vidrio PYREX de 250 ml de capacidad. La elección del frasco lavador de gases no es casual, ya que resulta muy útil para que todo el contenido de la disolución se mantenga en perfecta agitación y con suministro de oxígeno asegurado, mediante el dispositivo incluido que permite realizar un burbujeo desde el fondo del reactor, asegurando las condiciones oxidantes óptimas en el medio.



**Figura 3.1:** reactor fotocatalítico

En este reactor se introducen 200 ml de la disolución cuya degradación quiere estudiarse, junto con el catalizador escogido para ello. En la mayor parte del experimental recogido en esta tesis, el catalizador utilizado es  $\text{TiO}_2$ -Degussa P-25, en una cantidad equivalente a 2 gramos/litro de catalizador. Esta cantidad es la que ha mostrado ser óptima para las condiciones concretas de este montaje experimental, lo que no implica que para cualquier otro tipo de reactor, de aireador o de lámpara sea también la cantidad adecuada.

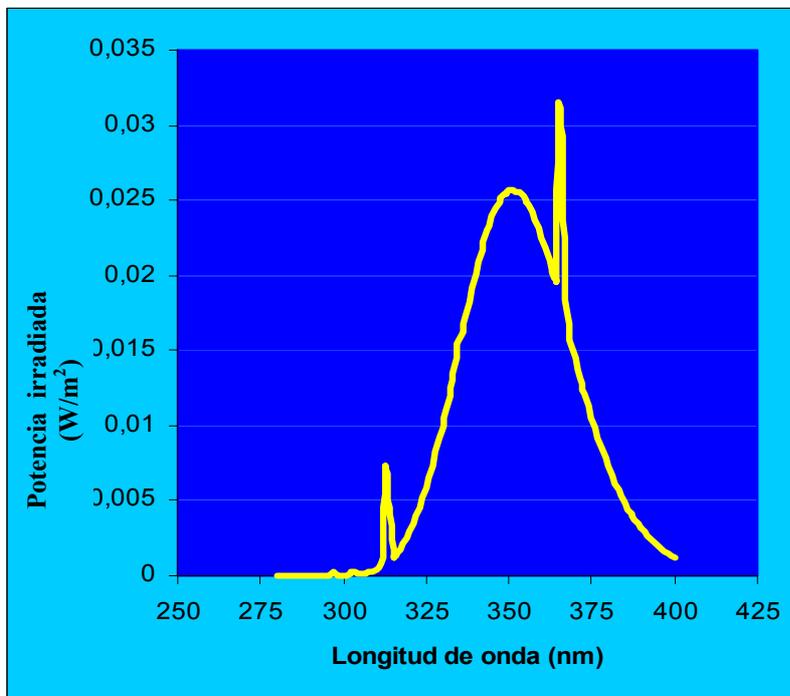
Se ha asegurado la aireación de la disolución (y por tanto la capacidad oxidante del medio) mediante un burbujeo constante suministrado por un pequeño

compresor de aire capaz de producir 100 ml/minuto de aire, que se introduce en el reactor de modo que el burbujeo se produce desde abajo, y afecta a toda la disolución.

La iluminación se ha realizado con una lámpara Solarium Solarium Philips HB175 equipada con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 watos (Figura 2.2). El espectro de irradianza de esta lámpara se encuentra entre 300 a 400 (máximo alrededor de 365 nm) (Figura 3.3).

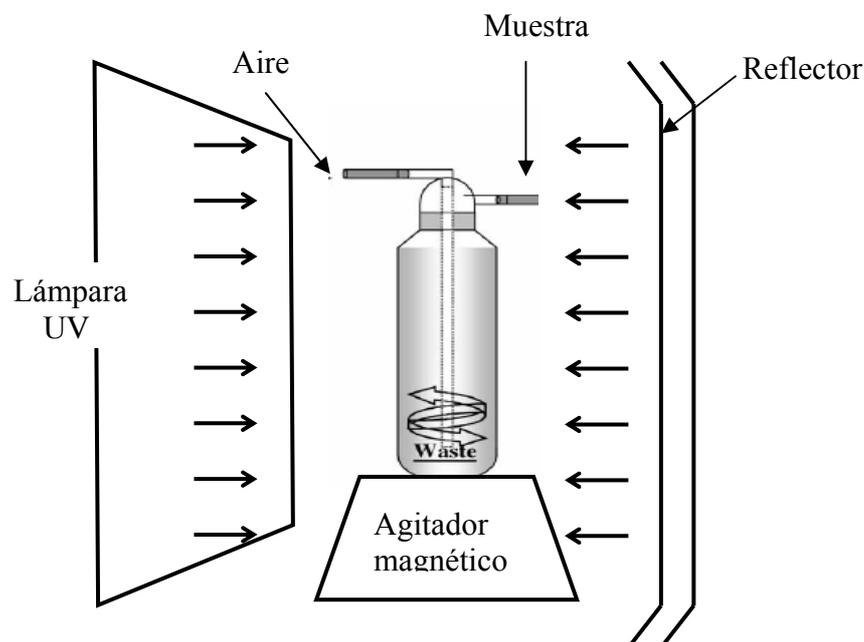


**Figura 3.2** Lámpara Solarium Solarium Philips HB175



**Figura 3.3** Espectro de absorción de la lámpara Solarium Solarium Philips HB175.

El conjunto de reactor y lámpara se dispone de la manera que muestra el esquema 3.1:



**Esquema 3.1:** Disposición del reactor, fuentes de aireación e iluminación

Los experimentos de degradación mediante el protocolo estándar se han realizado de la siguiente manera: 200 ml de la disolución cuya degradación quiere estudiarse, de concentración inicial (TOC) conocida, se introducen en el reactor. A continuación, se añade la cantidad suficiente de catalizador para tener 2 gramos/litro (para 200 ml de disolución serán 0,4 gramos de catalizador), y se inicia un burbujeo y agitación suave, sin someter todavía el conjunto a iluminación, para promover una adecuada adsorción del compuesto a degradar en la superficie del catalizador (muy importante, ya que la reacción de degradación tendrá lugar en la superficie o en zonas muy próximas a la superficie del catalizador).

Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, se inicia la iluminación y la reacción de degradación. El tiempo necesario para el equilibrio de adsorción puede variar en función del compuesto a degradar, pero se ha establecido un tiempo de “oscuridad” de 15 minutos, a partir de los cuales en los compuestos estudiados no se observa aumento de la adsorción, por lo que se puede admitir que el tal equilibrio se alcanza antes de los 15 minutos.

Una vez alcanzado este equilibrio, se procede a la reacción de degradación propiamente dicha, que transcurrirá mediante iluminación del conjunto, manteniendo tanto ésta como la aireación y la agitación suave.

La periodicidad en la toma de muestras puede variar de 5 a 30 minutos y vendrá determinada por el tipo de compuesto en estudio, su velocidad de degradación aparente (según estudios previos o revisión bibliográfica) y la concentración inicial del mismo.

Las muestras se toman mediante jeringas de 5 ml aproximadamente, filtrándose a continuación mediante un filtro de jeringa de  $0,45\mu$  de tamaño de poro, de forma que se eliminan todas las partículas del catalizador de la muestra y ésta puede ser procesada de la forma elegida.

### **3.1.2.- Protocolo especial de dosificación**

El protocolo especial se desarrolla igual que el protocolo estándar en lo que se refiere a disposición, iluminación y montaje. La diferencia entre uno y otro protocolo reside en cómo se añade el contaminante al medio de degradación.

En el protocolo especial el contaminante no forma parte de la disolución inicial, sino que los 200 ml que se añaden al reactor son de agua destilada. A estos 200 ml se irá añadiendo de forma progresiva la sustancia contaminante, de forma que la concentración de ésta en el seno de la disolución nunca será elevada, ya que la degradación irá teniendo lugar a medida que el contaminante es añadido al medio. Se parte de disoluciones muy concentradas del contaminando cuya degradación se quiere estudiar, o bien directamente del compuesto puro cuando esto es posible, de modo que la adición de pequeñas cantidades del compuesto o de la disolución muy concentrada de éste no varíe de forma significativa el volumen final de la disolución, o en todo caso éste es compensado por el volumen extraído periódicamente para el seguimiento de la degradación mediante las técnicas analíticas. Las adiciones se realizaron en flujo batch, y la concentración añadida al reactor en función del tiempo se puede calcular como:

$$\frac{C_d \times V_d \times n_d}{V_T} + C_0$$

donde  $C_d$  es la concentración de la dosis añadida al reactor expresada en mg/L·dosis (ppm/dosis), parámetro que se mantiene constante;  $V_d$ , el volumen añadido en litros;  $n_d$  el número de dosis añadidas en un cierto tiempo;  $V_T$ , el volumen total en el reactor, también en litros y  $C_0$  es la concentración inicial en mg/L en el reactor.

En este protocolo, las adiciones de contaminante al reactor se realizan cada 5 minutos. La adición se realizará posteriormente a la extracción de muestra, en el caso en que coincidan los tiempos prefijados para ambas operaciones. Del mismo modo que con el protocolo estándar, las muestras se recogen de forma periódica, determinado el tiempo de periodicidad por el tipo de compuesto en estudio.

Una vez tomadas las muestras, tal como ocurría con el protocolo estándar, se filtran mediante un filtro de jeringa de  $0,45\mu$  de tamaño de poro, para que se pueda procesar según el método elegido.

## **3.2.- Técnicas analíticas**

### **3.2.1.- Técnicas de análisis de contaminantes**

#### **3.2.1.1.- Análisis de la concentración de Carbono Orgánico Total**

Como se ha puesto de manifiesto en la Introducción General de la presente Tesis Doctoral, durante el proceso de degradación fotocatalítica se pueden generar a partir del compuesto parental intermedios de reacción que pueden ser tóxicos. Por tanto, en muchas ocasiones el objetivo final es conseguir la mineralización total del compuesto de partida. De esta forma, se puede determinar con relativa seguridad la eficiencia de la técnica. Para realizar el seguimiento de la concentración de carbono orgánico total en las muestras durante el tratamiento fotocatalítico éstas se han

analizado con un analizador de carbono orgánico total, (Shimadzu TOC-5000A) (Figura 3.3 ).

Estos equipos pueden oxidar de forma efectiva todos los compuestos orgánicos disueltos en agua tanto aquellos de bajo peso molecular como macromoleculares. El método consiste en oxidación por combustión catalítica a 680° utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina (P/N638-60116) y un detector IR.



**Figura 3.4** Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu TOC-5000A).

#### 3.2.1.2.- Análisis mediante cromatografía líquida

El seguimiento individual de los sustratos a degradar y de algunos de los intermedios se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector UV-Vis (Varian 9050) (Figura 3.4).

Para realizar estos análisis se utilizaron diferentes fases móviles dependiendo del compuesto en estudio. Así para el seguimiento de los distintos ácidos carboxílicos estudiados se utilizó una fase móvil de ácido fosfórico (0.2 M), una columna (C18) Zorbax ODS 5 $\mu$  (Jones Chromatography) y un detector UV ( $\lambda$ = 210

nm). Por su parte, para el seguimiento de los compuestos fenólicos se utilizó una fase móvil formada por acetonitrilo, agua y ácido acético en las proporciones 40:59.5:0.5 respectivamente, una columna Macherey-Nagel CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 PROTECT y un detector UV ( $\lambda = 270$  nm).



**Figura 3.4** Cromatógrafo de líquidos Varian 9050.

### 3.2.1.3.- Análisis mediante cromatografía de gases (GC)

El seguimiento de los alcoholes alifáticos estudiados en los ensayos en fase gaseosa se ha realizado en un cromatógrafo de gases (GC Varian Star 3600) equipado con una válvula de inyección de gases de forma que éstos fluyen directamente del reactor fotocatalítico al cromatógrafo (Figura 3.5a). Las muestras han sido analizadas con el detector de ionización de llama (FID) de este equipo. Para la separación de las muestras se ha utilizado una columna SPB-1 de 25 m.

También se ha utilizado un cromatógrafo de gases-masas Varian Saturn 2000 GC/MS/MS para el análisis de pesticidas (Figura 3.5 b). En este equipo se ha utilizado una columna Varian-5m (5% difenil-dimetilsiloxano).



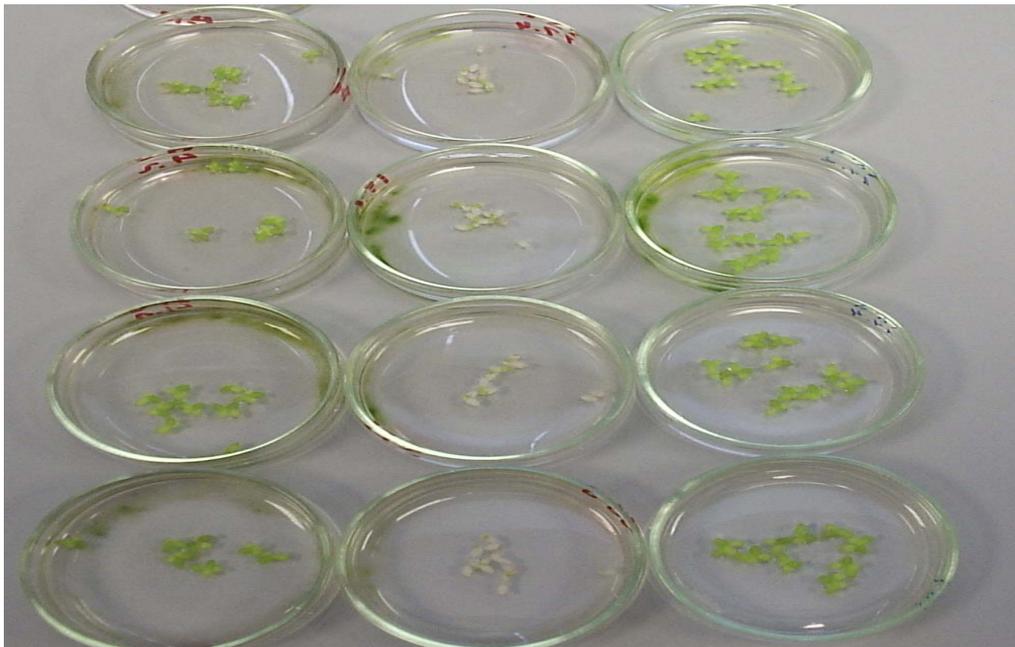
**Figura 3.5a** Cromatógrafo de gases GC Varian Star 3600.



**Figura 3.5b** Cromatógrafo de gases masas (Varian Saturn 2000 GC/MS/MS ).

### 3.2.1.4.- Análisis de toxicidad

En muchos tratamientos fotocatalíticos no es necesario llegar a la mineralización total de la muestra para concluir el proceso si se consigue destoxificar la muestra antes. Con objeto de evaluar esta posibilidad en los estudios con pesticidas se ha realizado también un seguimiento de la toxicidad de la muestra. Estas muestras se analizaron utilizando el *Lemna minor Toxicity Test*. Para ello se utilizaron placas Petri en las que se colocaron  $13 \pm 2$  frondes de lentejas de agua (*Lemna minor*) con 10 ml de la disolución a analizar (pH 7.5-8) y colocadas bajo radiación visible utilizando un fluorescente de 18-W durante  $96 \pm 2$  h en una campana a temperatura ambiente de  $23 \pm 1$  °C. Se realizaron cuatro replicados de cada muestra y un control sin el contaminante. A cada muestra de 50 ml se le añadieron 15 gotas de una solución concentrada de nutrientes.



**Figura 3.6.** Placas petri conteniendo las lentejas de agua (*Lemna minor*) utilizadas en los ensayos de toxicidad.

### 3.2.1.5.- Análisis de metales mediante absorción atómica

En los estudios de degradación fotocatalítica de ácidos carboxílicos con los catalizadores dopados, las muestras acuosas fueron analizadas mediante espectroscopía de absorción atómica con objeto de determinar posibles etapas de foto-corrosión o extracción del metal durante el proceso. El equipo utilizado fue un Varian (modelo Zeeman).

### **3.2.2.- Técnicas de caracterización del catalizador**

#### 3.2.2.1.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En este trabajo se ha estudiado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier la interacción de las distintas moléculas ensayadas en los distintos apartados. El interés último de estos análisis reposa en la posible determinación de la naturaleza química de las especies adsorbidas y el tipo de centros de adsorción presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . También en algunos estudios con objeto de determinar la evolución de las especies adsorbidas y la naturaleza de los intermedios se han realizado estudios FTIR bajo iluminación. En estos casos las especies adsorbidas y desorbidas e intermedios de reacción identificados podrían dar una importante información del comportamiento de estos sistemas en las condiciones generales de reacción. Con esta técnica también se ha caracterizado la distribución de grupos hidroxilos superficiales del catalizador. Estos grupos actúan tanto como centros de adsorción, como precursores de los radicales  $\cdot\text{OH}$ .

Los catalizadores a analizar se han impregnando con disoluciones acuosas de las sustancias a estudiar y colocado a continuación la muestra entre dos ventanas de  $\text{CaF}_2$  (Figura 3.6). Estos estudios FTIR se han realizado en un espectrofotómetro modelo RS/1 (UNICAM) (Figura 3.7). Los espectros fueron obtenidos en la región entre  $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  empleando una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Este equipo también ha sido utilizado para seguir y caracterizar algunos intermedios producidos durante los ensayos en fase gaseosa. Para ello se ha acoplado una cámara catalítica dotada de ventanas de seleniuro de cinc (Figura 3.7) en el muestreador del sistema.



**Figura 3.7.** Cámara catalítica

### 3.2.2.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización superficial de los catalizadores.

Cuando una muestra se irradia con un haz monocromático de rayos X, éste arranca electrones de los niveles atómicos internos cuya energía cinética viene dada por:

$$E_c = h\nu - BE - \phi_s$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  la energía de ligadura del electrón en el orbital atómico y  $\phi_s$  la función de trabajo del espectrofotómetro. La determinación de las energías de ligadura de los fotoelectrones emitidos permite obtener no sólo un análisis elemental superficial de la muestra, sino también información del estado de oxidación de los distintos elementos presentes. Una de las características más

importantes de esta técnica es que el análisis se restringe a la zona superficial. Aunque el poder penetrante de los rayos X utilizados está entre 1-10  $\mu\text{m}$ , sólo aquellos fotoelectrones que se originan dentro de un intervalo de unos pocos nm bajo la superficie pueden abandonarla sin pérdida de energía, pudiéndose estimar que la primera capa contribuye alrededor de un 40 % al espectro fotoelectrónico. En casos favorables el XPS permite también estimar la dispersión de una fase respecto a otra.

Los estudios XPS se han utilizado en el presente trabajo para determinar las modificaciones en el estado de oxidación del titanio y hierro superficial en los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Fe}^{3+}$  durante y después de los estudios fotocatalíticos con ácidos carboxílicos. Estos estudios XPS fueron realizados en el Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C. en Sevilla en un espectrómetro Leybold Heraeus LHS-10 trabajando con un constante paso de energía de 50 eV y usando una radiación Al  $K\alpha$  para la excitación de la superficie. La señal del C(1s) fue utilizado como referencia interna.

### 3.2.2.3.- Difracción de rayos X en polvo

La difracción de rayos X en polvo es una técnica bastante utilizada en la caracterización de catalizadores metálicos dopados o soportados. Mediante esta técnica es posible determinar las distintas fases presentes, si tienen un grado de cristalinidad y tamaño de partícula adecuado. Esta técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través del catalizador. El haz se escinde en varias direcciones y el objetivo es medir las intensidades de la mayor cantidad posible de haces difractados del espectro tridimensional de difracción, obtener de ellas los módulos de los factores de estructura, y de sus valores, mediante algún procedimiento de asignación de fases a cada uno de estos factores y reconstruir la distribución electrónica en la celdilla elemental, cuyos máximos corresponderán a las posiciones atómicas

De esta forma, con esta técnica se han caracterizado las modificaciones de las fases anatasa y rutilo de los catalizadores dopados con hierro, paladio o cobre

después de los diferentes tratamientos térmicos. También se ha podido determinar que en estos sistemas los dopantes se encuentran como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y PdO.

Los análisis de DRX se han realizado también en el Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C. en Sevilla utilizando un difractómetro Siemens D-500 (Cu K,  $\lambda = 1.5432 \text{ \AA}$ ).

#### 3.2.2.4.- Determinación del área superficial mediante el método BET

El área superficial en los tratamientos fotocatalíticos es de considerable importancia como se ha puesto de manifiesto en algunos apartados de la Introducción general. Cuando el TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 que tiene un área superficial de 50 m<sup>2</sup>/g es dopado con diferentes óxidos metálicos, dependiendo de tamaño de las partículas de estos últimos el área superficial y la distribución y tamaño de los poros del catalizador se puede ver modificada considerablemente.

Por tanto, para evaluar estos parámetros se realizaron medidas de área superficial mediante el método BET utilizando un equipo Micromeritics 2000. Estos análisis se realizaron con un analizador de área superficial Gemini III. Para ello las muestras (0.2 g) se colocaron en tubos de vidrio (15 cm de largo x 0.8 cm de ancho) y fueron tratadas con N<sub>2</sub> a 100 °C durante 24 horas antes de realizar las medidas. El N<sub>2</sub> fue extraído utilizando un bomba de vacío siendo seguidamente llenado con He. A continuación se determinaron las curvas de adsorción-desorción utilizando 25 puntos utilizando N<sub>2</sub> líquido a 78 K para realizar las medidas.

#### 3.2.2.5.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión se basa en la utilización de un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) que manejados a través de lentes electromagnéticas se proyectan sobre la muestra que se encuentra depositada en una columna a alto vacío. Los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz por lo que pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Una parte de los electrones que se dirigen a la muestra rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

A partir de estos análisis se puede obtener una importante información estructural de considerable importancia para evaluar y comparar la actividad fotocatalítica de diferentes catalizadores. Esta técnica ha sido utilizada para caracterizar los diferentes agregados presentes en los catalizadores preparados por mezclas de  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y carbón activo.

Estos análisis se realizaron en el Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C. en Sevilla en un microscopio electrónico Philips CM 200. Este microscopio está equipado con una entrada en el receptáculo superior y un sistema de bombeo de iones. Este equipo opera con un voltaje de aceleración de 200 kV y da una resolución estructural nominal de 0.21 nm.



**Figura 3.8.** Microscopio de Transmisión Electrónica

### 3.2.2.6.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es muy similar a la Microscopía Electrónica de Transmisión. Ambas técnicas tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre éstas es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial. De esta forma en el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. El haz de electrones es movido por un generador de barrido que permite analizar la muestra punto a punto. De hecho, estos equipos tienen una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Las imágenes producidas tienen una alta resolución, lo que implica que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras en estos sistemas es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el presente trabajo se ha utilizado la Microscopía Electrónica de Barrido para determinar el tamaño y la morfología de las partículas. Estos análisis se realizaron también en el Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C. en Sevilla en un Jeol apparatusmodel JSM-5400, equipado con un analizador LinK, modelo ISIS.



**Figura 3.9** Microscopio de Barrido Electrónico

#### 3.2.2.7.- Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa (UV/Vis-DR)

Como se ha indicado también en anteriores apartados una de las limitaciones que presenta para su uso el  $\text{TiO}_2$  es su escasa adaptación al espectro solar. Por su parte, los nuevos catalizadores sintetizados en este trabajo mediante mezclas de este semiconductor con carbón activo, presentan cambio de color que puede llevar consigo un cambio en la capacidad de absorción de la radiación. La Espectroscopía UV-Visible es una de las técnicas más importantes para obtener información de la estructura electrónica de los componentes de sistemas heterogéneos como los catalizadores  $\text{TiO}_2$ -CA sintetizados en este trabajo.

Por ello también se ha llevado a cabo la caracterización de los espectros de absorción de estos catalizadores mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2101 equipado con un integrador de esfera y utilizando como referencia el  $\text{BaSO}_4$ .

# **4. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL $\text{TiO}_2$ DOPADO**



## 4. Caracterización y actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> dopado

### 4.1.- Introducción

Los semiconductores más usados en la fotocatálisis heterogénea actual son principalmente fórmulas comerciales de TiO<sub>2</sub>, ZnO o CdS, aunque ha surgido un creciente interés por el desarrollo de nuevos catalizadores, preparados generalmente a partir de estos semiconductores comerciales [1-15]. Uno de los procesos utilizados para obtener nuevos catalizadores es el dopado de un catalizador existente, proceso mediante el cual se pueden modificar las propiedades del mismo, ajustándose a las diferentes necesidades que pueden surgir cuando se degrada un compuesto determinado [16, 17]. Es decir, con el dopado del semiconductor se consigue “diseñar” el fotocatalizador adecuado para cada compuesto o grupo de compuestos estudiados. Se han encontrado resultados contradictorios en la bibliografía con respecto a la efectividad de los catalizadores dopados, en función del compuesto orgánico a degradar o de diferentes factores presentes en la reacción de degradación fotocatalítica [18-23]. Algunas de las variables estudiadas y de las que parece depender la eficiencia del catalizador son [24-29]:

- Naturaleza del ión dopante
- concentración del ión dopante
- método de preparación del dopado
- temperatura durante la síntesis del catalizador

Por lo tanto, según la bibliografía consultada, el dopado de un catalizador comercial podría dar lugar a catalizadores más efectivos, aunque con usos restringidos a la sustancia (o sustancias) para la(s) que ha sido diseñado.

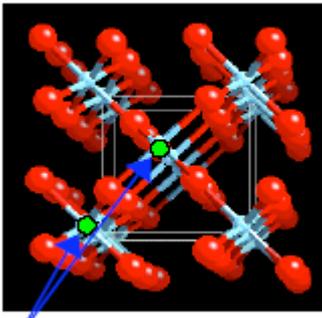
El dopado de los catalizadores comerciales es, precisamente, una de las direcciones a las que apunta la investigación actual en fotocátalisis, de forma que se pueda mejorar alguna característica de los mismos.

Se ha encontrado como característica común de la mayoría de catalizadores dopados que el proceso de síntesis dota al nuevo catalizador de color, lo que hace que la banda de absorción característica del catalizador comercial de partida (generalmente TiO<sub>2</sub> Degussa P-25) se desplace hacia el rango visible, lo que supone una importante mejora con vistas al uso comercial de la fotocátalisis heterogénea [14, 30-33].

Otras diferencias que se evidencian en el estudio de estos catalizadores pueden ser el aumento de transferencias de cargas interfaciales [16, 17] y una modificación del pH de la superficie del catalizador.

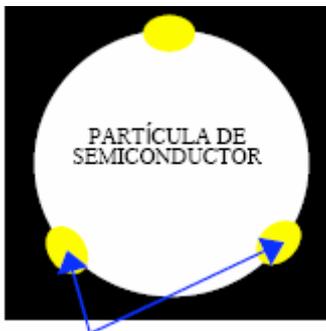
Por otra parte, cuando se introducen defectos en la estructura cristalina o estados superficiales en el catalizador, se ralentiza el proceso de recombinación del par  $e^-/h^+$  [13, 18, 34-35], con respecto al catalizador comercial [36]. Así se ha demostrado que el dopado del catalizador puede provocar diferentes efectos en el mismo. En una primera aproximación, se puede diferenciar dos tipos diferentes de dopado:

- ✓ un dopado interno o profundo, en que las sustancias dopantes pasan a formar parte de la red cristalina del semiconductor (de forma general, el semiconductor más utilizado es TiO<sub>2</sub>, en la mayoría de los casos en su forma comercial Degussa P-25), integrando una nueva estructura cristalina (14, 16, 32),
- ✓ un dopado superficial del catalizador, depositando las sustancias dopantes en la superficie del mismo, sin alterar la estructura interna y sin que afecte a la disposición de los átomos en la malla cristalina del catalizador (18, 36).



**Figura 4.1:** Dopado interno, en el que los iones del dopante se insertan en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>

Iones del dopante elegido que sustituyen al Ti<sup>4+</sup> en la estructura del TiO<sub>2</sub>-rutilo



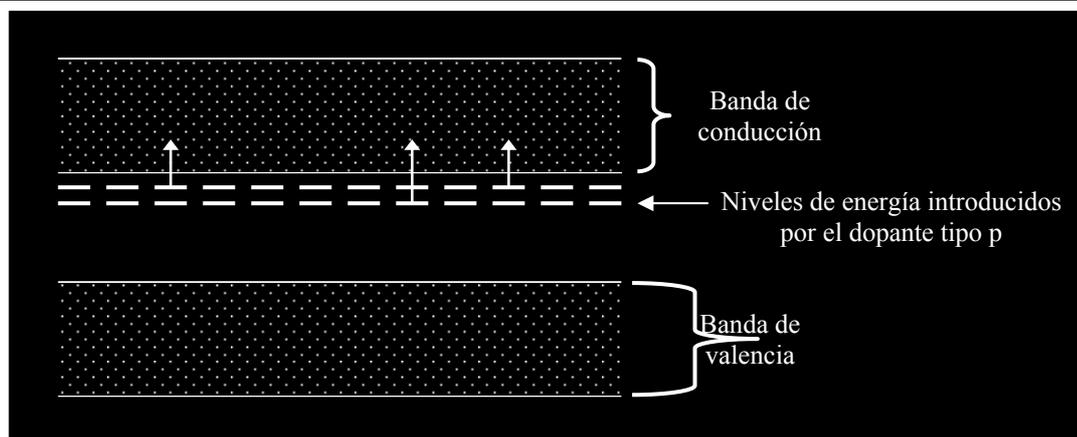
**Figura 4.2:** Dopado superficial, en el que la sustancia dopante se deposita en superficie y la estructura cristalina no se ve afectada

Dopante depositado en la superficie de la partícula del semiconductor

Ambos casos de dopados están plenamente descritos en la literatura, como veremos más adelante.

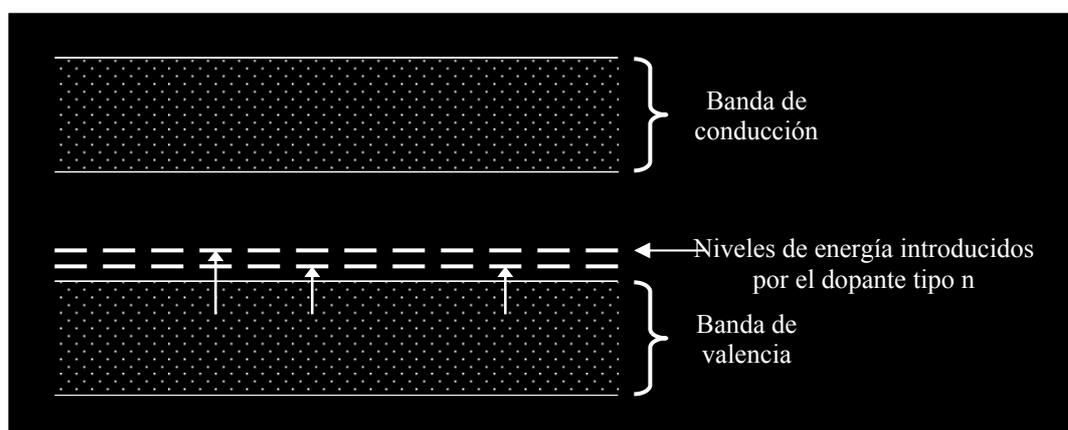
El metal introducido en la estructura interna o en la superficie del catalizador proporciona un nivel de energía extra dentro de la zona prohibida, situada entre la banda de valencia y la de conducción. En función del tipo de impureza introducida, podemos diferenciar dos tipos de dopado (independientemente de que el dopado realizado sea superficial o profundo):

- Semiconductores tipo p: Si los átomos dopantes poseen más electrones que los átomos del semiconductor, se llaman DADORES; los electrones en exceso pueden ser excitados a la banda de conducción, dando lugar a estados electrónicos en la parte superior de la banda prohibida



**Figura 4.3:** Esquema de la modificación que se produce en la banda prohibida de un semiconductor dopado con un dador de electrones.

- Semiconductores tipo n: Cuando los átomos del dopante introducido tienen menor número de electrones que el semiconductor, se llaman ACEPTORES; estos aceptores introducen niveles de energía vacíos muy cerca de la banda de valencia, con lo que es fácil (requiere muy poca energía de excitación) que los electrones de valencia pasen a estos niveles vacíos, produciendo huecos en la banda de valencia, que pueden ser ocupados por electrones de niveles inferiores o por especies quimisorbidas en la superficie del catalizador.



**Figura 4.4:** Esquema de la modificación que se produce en la banda prohibida de un semiconductor dopado con un aceptor de electrones.

En ambos casos, se consigue modificar la estructura electrónica del semiconductor, ralentizando el proceso natural de recombinación electrón-hueco, lo que favorece el proceso de fotooxidación catalizado por el semiconductor.

Este proceso consigue, al alterar la morfología del catalizador, modificar también la reacción del mismo ante la presencia de luz. De esta forma, en la mayoría de los casos, no sólo aumenta su eficiencia debido a la existencia de nuevos estados electrónicos provenientes del dopado (ya sean superficiales o internos), sino que éste permite además un aumento en la región del espectro capaz de excitar el semiconductor. Esto es debido a que la región susceptible de promover al electrón a capas excitadas se desplaza hacia el visible y se ensancha debido a una eventual coloración del fotocatalizador. Esto, en la práctica, quiere decir que la utilidad industrial a partir de luz solar se vería beneficiada al utilizar catalizadores dopados, puesto que se podría aprovechar un mayor intervalo de la energía solar y, por tanto, una degradación más rápida y eficiente.

El dopado del catalizador, tanto superficial como profundo, se ha estudiado en los últimos años llegando a resultados prometedores, obteniendo catalizadores de alta eficacia y selectividad, perfectamente adaptados a la degradación de las sustancias diana elegidas para cada uno de ellos.

#### **4.2.- Métodos de dopado interno**

Uno de los más acuciantes problemas de las técnicas de dopado (o incluso de la fotocatálisis heterogénea en general), y que impide la posibilidad de una comparación real de la eficacia de las mismas, es la no existencia de una uniformidad en cuanto a los procesos de síntesis o a los semiconductores-soporte utilizados.

Otro problema es la falta de un protocolo estándar que defina las condiciones experimentales, de modo que los diferentes grupos de investigación puedan comparar sus resultados entre sí. Debido a todo esto, se pueden encontrar en la bibliografía referente a los dopados numerosos métodos, o incluso métodos similares con resultados muy dispares. Algunos de los métodos utilizados en la preparación de catalizadores sometidos a proceso de dopado interno son los siguientes:

- ✓ **Método sol-gel:** es el método más habitual y del que se encuentran más referencias. Se basa en la incorporación de una disolución de sales del dopante elegido a otra disolución que contiene un precursor del TiO<sub>2</sub> (o el semiconductor elegido como fotocatalizador). Un post-tratamiento a la temperatura adecuada da como resultado el catalizador dopado, que contiene en su red cristalina el dopante requerido. Algunos ejemplos del uso de este método son:
  - Mediante el método sol-gel se ha preparado TiO<sub>2</sub> dopado con ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, encontrándose una disminución del tamaño de partícula y que sobre la Rodamina B aumenta la eficiencia fotocatalítica [16].
  - TiO<sub>2</sub> dopado con Ag, preparado mediante el mismo método. Se aprecia una reducción del tamaño de partícula, lo que permite un aumento de la eficiencia [32], aunque no se ha comprobado experimentalmente.
  - Del mismo modo, se han insertado diferentes iones dopantes en la estructura del TiO<sub>2</sub>: Cu<sup>2+</sup> [37], Fe<sup>3+</sup> [38,39], Pt<sup>4+</sup> [40], V<sup>5+</sup> [41], W<sup>6+</sup> y Zn<sup>2+</sup> [39], encontrándose de forma general una disminución del tamaño de la partícula y un aumento variable de la actividad fotocatalítica teórica, que puede relacionarse de forma más directa con el tamaño de la partícula en sí que con el proceso de dopado efectuado.
  
- ✓ Un método similar al de sol-gel es el de **formación de cristales en solución alcohólica** [14], con el que se ha estudiado el efecto de iones dopantes como Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Cu<sup>+</sup>. En estos estudios se ha encontrado que la adición de estos metales a la estructura interna del TiO<sub>2</sub> desplaza la banda de absorción del semiconductor hasta el rango del visible, lo que permite utilizar mayor cantidad de espectro solar para la degradación fotocatalítica. Esto supone una mejora en el proceso. El desplazamiento hacia el visible se consigue no sólo con dopados internos, sino también con dopados superficiales, como comprobaremos en el siguiente punto. Este desplazamiento supone una mejora de las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, comprobado en este caso mediante el estudio de degradación del ácido acético, pero no

debería atribuirse al proceso de dopado en sí, ya que el mismo efecto se consigue con tintes vegetales sobre la superficie del catalizador [42-46]

- ✓ **Método de Implantación en láminas delgadas** [47]. Se ha estudiado el efecto de la implantación de Sn en láminas delgadas de TiO<sub>2</sub>. En estas investigaciones se ha encontrado que aumenta, además del rango de absorción hacia el visible, la capacidad de absorción de la lámina frente a una lámina que no presente inserción superficial de Sn. Por ello se favorece la degradación fotocatalítica debido a que ésta tiene lugar fundamentalmente en la superficie del catalizador o en zonas muy cercanas a la misma. El aumento de la capacidad fotocatalítica se ha comprobado mediante estudios de degradación de Rodamina B.
  
- ✓ **Método aleado mecánico (“Mechanical Alloying”)** [48]. La eficiencia fotocatalítica aumenta al disminuir el tamaño de la partícula por aumento del área superficial [49]. Este resultado es el que persigue este método, y se ha comprobado con éxito en nanocristales de TiO<sub>2</sub> dopado con Fe. Estos nanocristales presentan una mayor absorbancia en el rango UV y un desplazamiento del pico hacia rango visible. Esto supone un mayor aprovechamiento de la luz solar, lo que teóricamente aumenta la eficiencia fotocatalítica (no se ha comprobado de forma experimental).

### 4.3.- Métodos de dopado superficial

Para el dopado superficial se ha encontrado numerosas referencias, con resultados de degradación también dispares, en función del dopante utilizado. Del mismo modo, y tal como ya se ha señalado en el punto anterior, la falta de un protocolo estándar de dopado hace muy difícil poder comparar los resultados entre una técnica de dopado y otra.

Algunas de las técnicas para dopado superficial que se encuentran en la bibliografía son las siguientes:

- ✓ **Adición de disolución de sales de metales de transición al reactor** [13]. Se ha estudiado el caso de la acción de Cu<sup>2+</sup> en disolución, encontrándose que, en función de los parámetros adecuados (pH del medio, compuestos a degradar, etc), favorece o ralentiza la acción fotocatalítica. En cualquiera de los casos, se ha comprobado que la adición de este metal en disolución hace evolucionar la reacción por la vía homogénea, tipo foto-Fenton.

Se han realizado estudios de Cu<sup>2+</sup> en disolución añadidos a reactores que contienen ácido fórmico [50], ácido acético [51], ácido propiónico [52], tolueno [53] o fenol [54-56], y se ha encontrado que el dopante (que en este caso está en disolución en el seno del reactor) puede actuar como trampa electrónica y que se aprecia la formación de complejos ternarios fotoreactivos.

- ✓ **Deposición fotocatalítica de metales en la superficie del TiO<sub>2</sub>** [18, 57]. Aunque el método de dopado y el metal utilizado son diferentes, las conclusiones a las que se llega son similares: el uso de dopantes superficiales (para este estudio, Ag<sup>+</sup>), favorece la fotodegradación de la Rodamina B en el visible, ya que aumenta el rango de absorción del semiconductor. Los mismos estudios, y con las mismas conclusiones, se han realizado con Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Cu<sup>+</sup>.

- ✓ **Adición de sal metálica a TiO<sub>2</sub> coloidal** [35]. Se ha utilizado como dopante Zn<sup>2+</sup> y la efectividad fotocatalítica se ha probado sobre el tinte naranja de metilo. Las conclusiones siguen siendo similares a los métodos anteriores: se modifica la banda de absorción en el visible y se ralentiza la recombinación del par e-h, al actuar el metal como trampa electrónica.
  
- ✓ **Hidrólisis hidrotermal** [33]. Este método no produce dopado profundo ni uniforme, sino sólo levemente superficial y poco uniforme. Este estudio está centrado en intentar descubrir las diferencias existentes entre el dopado con Fe<sup>2+</sup> y con Fe<sup>3+</sup>. Como en los métodos anteriores, también en éste se observa un desplazamiento de la banda de absorción hacia el visible. Un punto a tener en cuenta, y que puede extenderse a prácticamente cualquiera de estos métodos es la importancia de la cantidad de metal utilizado: en este estudio se pone de relieve la importancia del porcentaje de dopante utilizado sobre la actividad fotocatalítica (para el caso de la hidrólisis hidrotermal con precursores de Fe, el porcentaje óptimo al que se llega es 0,09%). El aumento de la eficiencia de degradación se ha probado con el tinte amarillo XRG.

Una curiosa conclusión que se desprende de este artículo es que la valencia del dopante no parece ser importante, ya que, una vez encontrada la proporción óptima del mismo, se obtienen los mismos resultados con Fe<sup>2+</sup> y con Fe<sup>3+</sup>.

- ✓ **Método de evaporación mediante haz de electrones (“Electron beam evaporation”)** [58]. Mediante este método de dopado superficial se obtiene un aumento de la eficiencia fotocatalítica de hasta un 200% sobre el colorante Naranja de Metilo para un catalizador de TiO<sub>2</sub> dopado con Au, con respecto al TiO<sub>2</sub> sin dopar. No obstante, en este trabajo se pone de manifiesto algo que, si bien parece obvio, no se ha señalado hasta ahora: la modificación de las propiedades superficiales del catalizador van más allá de aumentar la banda del visible, y en la mayoría de los casos también disminuye la absorción en la banda UV, que absorbe radiación mucho más energética y, por tanto, mucho más efectiva en la degradación por fotocatálisis heterogénea. Este método de dopado se ha combinado además con la utilización del semiconductor soportado en láminas delgadas, obteniéndose que la eficiencia

de degradación (para la misma sustancia) del fotocatalizador aumenta con respecto al TiO<sub>2</sub> sin dopar en un 100%, permaneciendo activo tras muchos ciclos de adición de contaminante.

- ✓ **Método de sumergir y extraer (“Dip and Pull”)** [59]. Es un método sencillo de impregnación superficial en el que láminas delgadas de TiO<sub>2</sub> se sumergen en una disolución del ión dopante elegido (en este caso Ag) con lo que se consigue un recubrimiento no homogéneo de la misma, y cuya concentración varía con la concentración de la disolución impregnadora. Se consiguen resultados de degradación con mejoras del 100% frente a las láminas delgadas sin dopar, según se desprende de las pruebas de degradación realizadas con Naranja de Metilo. Además, estas láminas dopadas permanecen activas tras muchos ciclos de adición de contaminante, tal como sucedía con el método anterior.

#### 4.4.- Mejora de la eficiencia

A la vista del gran número de métodos utilizados en la preparación de catalizadores dopados, ya sea para dopado interno o superficial, es comprensible encontrar un gran abanico de resultados en cuanto a eficiencia de éstos. En muchos de los casos referenciados, se tiene una mejora de la eficiencia fotocatalítica, que varía de sólo un aumento sensible [16, 18] a un aumento de más de un 100% [50, 59].

La mejora de la eficiencia obtenida puede atribuirse prácticamente en todos los casos a la combinación de un número muy reducido de factores:

- ✓ Los iones metálicos modifican el band-gap, lo que reduce la energía necesaria para iniciar y mantener la degradación mediante fotocatalisis.
- ✓ Los iones dopantes pueden, además, actuar como trampas electrónicas, lo que impide la rápida recombinación electrón-hueco, que podría calificarse

como un “sumidero de energía”, ya que la energía destinada a la recombinación no puede aprovecharse de forma efectiva para la fotodegradación.

- ✓ Estos catalizadores pueden, en virtud de las características del ion metálico utilizado, modificar su color original que, para el caso del  $\text{TiO}_2$ , es blanco. Este cambio de color modifica el tipo de interacción que el catalizador presenta ante la luz visible y UV. En la mayoría de los casos referenciados, el cambio de color del semiconductor produce una ampliación de la banda de absorción hacia longitudes de onda en el rango de la luz visible. Esto implica un mayor aprovechamiento del espectro solar y, por tanto, una ampliación de la capacidad de degradación y de las futuras aplicaciones de la técnica de degradación mediante fotocatalisis.
  
- ✓ Como se ha comentado anteriormente, es muy importante conocer las condiciones óptimas para factores como la cantidad de dopante, la temperatura de calcinación en caso de haberla, el tamaño de partícula obtenido y el área superficial de ésta, etc.

Es muy importante señalar que, para el caso de dopado superficial, no se altera la estructura interna del semiconductor. Esto es en muchas ocasiones decisivo para que pueda o no darse un aumento de la eficiencia. El  $\text{TiO}_2$ , en su presentación P25 de Degussa, ha mostrado ser altamente eficiente, de modo que un dopado interno y agresivo, puede disminuir la eficiencia de degradación al modificar la estructura interna del catalizador.

Para el caso de un dopado superficial, al no modificarse la estructura interna del catalizador, se mantiene la capacidad fotodegradativa del mismo, en ocasiones aumentada por la adición del dopante, que actúa de distintas maneras, tal como se ha desarrollado en este mismo apartado (trampas electrónicas superficiales, modificación del color, etc.).

Obviamente y a la vista de esto, no todos los dopados han resultado ser efectivos para todos los compuestos testados, y en ocasiones se ha obtenido una

capacidad de degradación disminuida frente al TiO<sub>2</sub>, debido a un proceso de dopado que ha resultado perjudicial [60, 61].

Según esto, se puede concluir que cada compuesto y proceso experimental requiere un ajuste de los parámetros de dopado hasta encontrar el óptimo [62].

#### **4.5.- Objetivos de los estudios con los catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub>**

El grupo de investigación F.E.A.M (Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medioambiente) abordó el estudio del dopado del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 algunos años antes de iniciar la presente investigación. En estos trabajos se sintetizaron catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con hierro en distintas concentraciones y bajo diferentes tratamientos térmicos. Los resultados de los estudios realizados (Araña et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 49–61 y Araña et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 113–124) mostraron que tratamientos térmicos superiores a 773 K daban lugar a un aumento significativo de la fase rutilo y la presencia de nuevas fases Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> lo que no era deseable para la obtención de un buen rendimiento fotocatalítico. En cambio, en los tratamientos térmicos a 773 K apenas se modificaba el porcentaje de la relación anatasa-rutilo (80/20), encontrándose el hierro en estos sistemas en la forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, en los análisis de área superficial llevados a cabo en las diversas experiencias se observa que en los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 773 K tenía lugar una reducción importante de dicha área (alrededor del 70-80 %) mientras que en los catalizadores tratados a 773 K, sólo se observó una pequeña reducción del área superficial al aumentar el contenido en hierro. Estos catalizadores fueron preparados utilizando como precursor el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Los trabajos realizados con estos catalizadores permitieron determinar unas propiedades hasta ahora no descritas en este tipo de sistemas. Este comportamiento novedoso consistía en que el hierro presente en la superficie del  $\text{TiO}_2$  como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interaccionaba con determinados ácidos carboxílicos (ácido fórmico y maleico) formando un complejo que extraía este metal de dicha superficie. Se determinó que el complejo formado era fotoquímicamente activo, oxidando al correspondiente ácido carboxílico y reduciendo el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . El último paso consistía en el regreso de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  a la superficie del catalizador mediante su reacción directa con los huecos, generándose de nuevo  $\text{Fe}^{3+}$ .

Teniendo en cuenta estos resultados y los antecedentes anteriormente descritos en la introducción de este capítulo los objetivos propuestos en esta sección son:

- ***Sintetizar por diferentes métodos y concentraciones catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub> y comprobar su actividad fotocatalítica con diversos ácidos carboxílicos.***
- ***Profundizar en el conocimiento de los mecanismos por los que tienen lugar los procesos de interacción, extracción y fotodegradación de los complejos de hierro con ácidos carboxílicos.***
- ***Comparar el comportamiento del Fe-TiO<sub>2</sub> con catalizadores Pd-TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub> utilizando el mismo método de síntesis.***

Para llevar a cabo este estudio se sintetizaron catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub> mediante dos métodos diferentes: a) mediante dopado superficial con adición de sales

metálicas de diferentes características (nitrato férrico y acetyl-acetonato de hierro) y, b) mediante el método de sol-gel utilizando acetyl-acetonato de hierro y TiCl<sub>4</sub> como precursores. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los anteriores estudios los catalizadores fueron calcinados sólo a 773 K.

La actividad fotocatalítica de estos catalizadores se ha ensayado con ácido fórmico, acético y acrílico y los sistemas se han caracterizado superficialmente mediante análisis de área superficial y estudios FTIR de la interacción de los ácidos carboxílicos indicados. Además, se han llevado a cabo análisis mediante absorción atómica durante el tratamiento fotocatalítico con el fin de determinar el grado de extracción del hierro de la superficie del catalizador durante el proceso.

El trabajo llevado a cabo en esta etapa, junto con los resultados obtenidos, nos ha permitido, además de estudiar y comparar catalizadores sintetizados por diferentes métodos, aportar, a partir de los estudios XPS, nuevos mecanismos de reestructuración superficial del catalizador como consecuencia de los procesos fotocatalíticos superficiales que tienen lugar.

#### **4.6.- Resultados y discusión**

Los resultados obtenidos se muestran en la publicación *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197 (2003) 157-171 que se adjunta.

## Role of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ as $\text{TiO}_2$ dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids

J. Araña<sup>a,\*</sup>, O. González Díaz<sup>a</sup>, J.M. Doña Rodríguez<sup>a</sup>, J.A. Herrera Melián<sup>a</sup>,  
C. Garriga i Cabo<sup>a</sup>, J. Pérez Peña<sup>a</sup>, M. Carmen Hidalgo<sup>b</sup>, José A. Navío-Santos<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Photocatalysis and Electrochemical Laboratory, Parque Científico y Tecnológico, Tafira Campus,  
University of Las Palmas de Gran Canaria, E-35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de Materiales, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja,  
Av. Américo Vespucio sn, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla, Spain

Received 16 July 2002; accepted 18 October 2002

### Abstract

The photocatalytic degradation of organic carboxylic acids by Fe-doped  $\text{TiO}_2$  has been studied. Results indicate that Fe is extracted by means of the formation of a  $[\text{Fe-carboxylic acid}]^{n+}$  complex by which the organic molecule is degraded.  $\text{Fe}^{2+}$  ions that remain in solution after the degradation go back to the catalyst surface due to their reaction with the photogenerated holes in the  $\text{TiO}_2$ . This way the catalyst is reactivated becoming ready for a new degradation process. XPS studies have confirmed these results. Also, it has been observed that the catalyst preparation method affects the photoactivity of the formed complexes. The catalyst with lower Fe content and prepared from  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  by the incipient wetness impregnation method degrades the formic acid more readily than the undoped catalyst and the catalysts prepared by other methods. Complexes formed by means of the iron interaction with formic and maleic acids are more photoactive than those formed with acetic or acrylic acids. The slower degradation of these last acids could be related with the photo-Kolbe reaction or other reduction processes. FTIR studies have been conducted with the goal of identifying the intermediates generated from the interaction of the different acids with the catalysts surface.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Photocatalysis; Degradation mechanism; FTIR; XPS; Complexes

### 1. Introduction

One of the most interesting research fields in photocatalysis is the effect of the catalyst doping with the goal of improving its activity. It has been indicated that the doping of semiconductors such as  $\text{TiO}_2$  with Fe, Pt, Cr, etc. can modify its structure or morphology, speeding up or slowing down the  $h^+/e^-$  couple recom-

bination speed, and consequently enhance or reduce its catalytic behaviour. In this way some authors have shown that the partial substitution of Ti by Sn atoms in the  $\text{TiO}_2$  lattice leads to the electron-hole recombination speed reduction [1]. Also, other authors have indicated that Cr and Mo oxides increase the photocatalytic phenol oxidation rate by  $\text{TiO}_2$  [2,3] or that the  $\text{TiO}_2$  platinisation improves the photocatalytic ethanol oxidation [4].

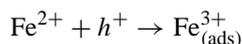
However, the use of Fe as a  $\text{TiO}_2$  dopant has not yielded good results [5]. Dissolved  $\text{Fe}^{3+}$  ions have evidenced a good photocatalytic activity by means of

\* Corresponding author. Tel.: +34-928-45-7299;

fax: +34-928-45-7301.

E-mail address: jaranaesp@hotmail.com (J. Araña).

the photo-Fenton reaction [6–8], but when the metal is deposited on TiO<sub>2</sub>, it does not enhance the semiconductor photocatalytic ability. Until now, Fe has been used as a TiO<sub>2</sub> dopant because of its complexing capacity. This fact could in a certain extension favour the approach and adsorption of reagents to the semiconductor. Nonetheless, in recent studies developed by our research group a previously unreported property of the Fe-doped catalysts was discovered [9,10]. Iron present on the TiO<sub>2</sub> surface as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is able to interact with formic acid or maleic acid which extracts the metal from the catalyst surface as a complex. Then, the Fe<sup>3+</sup>-organic acid complex is photochemically degraded, the Fe<sup>3+</sup> ions are reduced to Fe<sup>2+</sup> and finally the metal ions go back to the TiO<sub>2</sub> surface by means of the following reaction:



With the goal of improving our knowledge about the mechanism by which this process occurs the formic acid degradation has been tested by using Fe-doped catalysts prepared by different methods and from different precursors. Additionally, the ability of some of these catalysts (those showing faster formic acid degradations) at degrading other carboxylic acids such as acetic and acrylic was studied.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts synthesis

#### 2.1.1. *x*Fe-TiO<sub>2</sub>(n) and *x*Fe-TiO<sub>2</sub>(a) (*x* = wt.% of iron)

TiO<sub>2</sub> was Degussa P-25 (80% anatase). Doping was performed by impregnation of TiO<sub>2</sub> with aqueous solutions of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (in *x*Fe-TiO<sub>2</sub>(n), method (n)) or aqueous solutions of iron acetylacetonate (in *x*Fe-TiO<sub>2</sub>(a), method (a)) by an incipient wetness impregnation method [11] at 298 K as follows. The mixture (TiO<sub>2</sub> and Fe precursor) was stirred during 48 h. Later, water was evaporated by heating at 393 K during 24 h. Finally, the catalysts were calcined at 773 K.

#### 2.1.2. *x*Fe-TiO<sub>2</sub>(sg)

Sol-gel iron-doped samples were synthesised from iron acetylacetonate and TiCl<sub>4</sub> according to the procedure that has been already described [12].

#### 2.1.3. Experimental conditions

The following experimental conditions were employed for all experiments: 250 ml glass vessels reactors, carboxylic acid (50 ppm) and catalysts (2 g l<sup>-1</sup>) concentrations, carboxylic acid-catalysts suspensions were continuously stirred and air-bubbled (100 ml min<sup>-1</sup>). Also, before switching the UV-lamp on, the suspension was air-bubbled and stirred for 15 min (in the dark) in order to favour the organic chemisorption onto the catalyst surface.

#### 2.1.4. Equipments

A 800 W Xenon UV-lamp (Solarium Facial UV-A HPA 8068, ENCO, emission maxima around 385 nm) was employed as a UV light source. Remaining organic acid concentrations at different reaction times were HPLC-measured by using a reverse phase column (C18) Zorbax ODS 5 μm (Jones Chromatography) and a 0.2 M phosphoric acid mobile phase, using a UV detector (λ = 210 nm). Organic carbon (TOC), total carbon (TC) and inorganic carbon (IC) were made by using a TOC Shimadzu 5000-A. Dissolved iron was quantified by atomic absorption spectrophotometry with a Varian equipment model Zeeman provided with an automatic dispersor and a graphite furnace.

BET surface area of the catalysts has been measured by using a Gemini III 2375 surface area analyser (Micromeritics). Samples of the catalysts (0.2 g) were placed in glass tubes (15 cm long × 0.8 cm wide) and treated with N<sub>2</sub> at 373 K for 24 h before measuring. Then, a vacuum pump was used to extract N<sub>2</sub> and the catalyst free space was determined by using He gas. Adsorption-desorption curves containing 25 points each with N<sub>2</sub> at 78 K were employed for surface area measurements.

Table 1  
Surface area of the different catalysts

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Bare-TiO <sub>2</sub>	50.0
0.5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)	47.3
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)	46.8
0.5Fe-TiO <sub>2</sub> (sg)	57.2
3Fe-TiO <sub>2</sub> (sg)	44.0
0.5Fe-TiO <sub>2</sub> (a)	44.0
5Fe-TiO <sub>2</sub> (a)	41.8

Catalysts were impregnated with the corresponding carboxylic acid–water saturated solutions for FTIR experiments. After 15 min catalysts were placed between two  $\text{CaF}_2$  windows for the spectral analysis. An FTIR spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. Intervals of  $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$  and a forward and reverse moving mirrors speed of 10

and  $6.2\text{ kHz}$ , respectively, were used. Water reference spectrum has been subtracted to all spectra.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5432\text{ \AA}$ ). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a Leybold Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant energy pass of  $50\text{ eV}$ ,

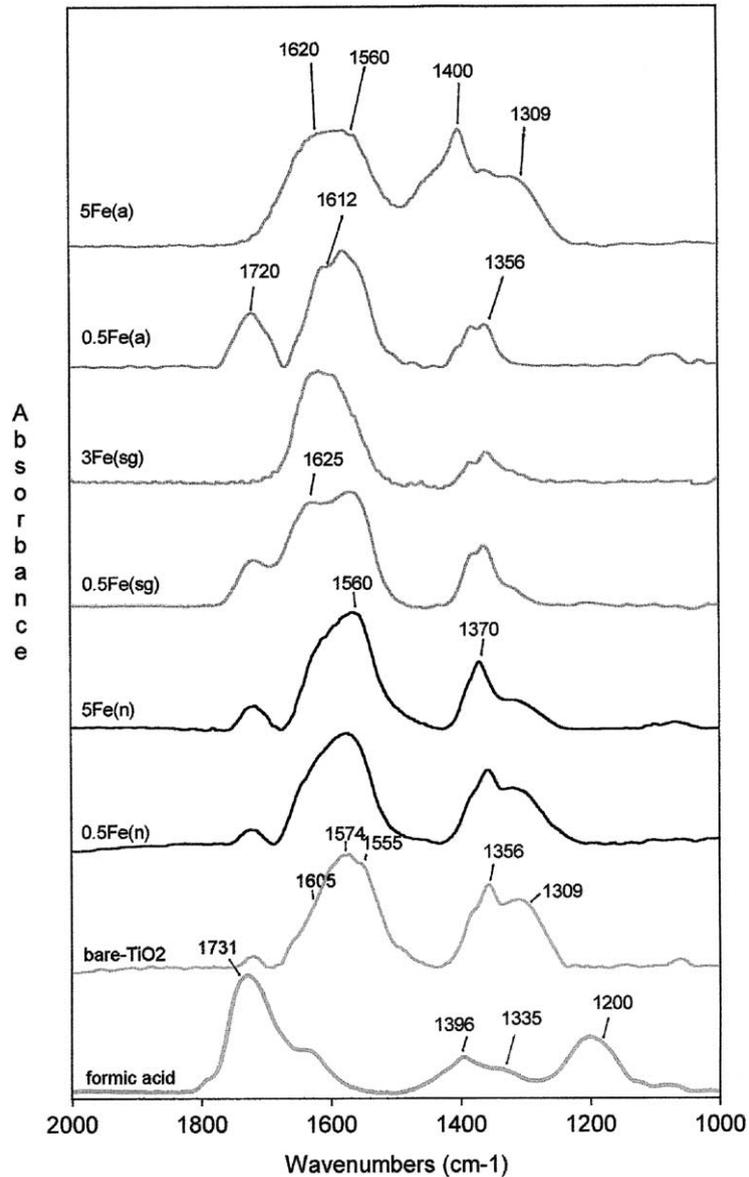


Fig. 1. IR spectra from the interaction of a 1:1 (w/w) formic acid–water solution with the catalysts: bare- $\text{TiO}_2$ ,  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$  ( $0.5\text{Fe}(\text{n})$ );  $5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$  ( $5\text{Fe}(\text{n})$ );  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{sg})$  ( $0.5\text{Fe}(\text{sg})$ );  $3\text{Fe-TiO}_2(\text{sg})$  ( $3\text{Fe}(\text{sg})$ );  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{a})$  ( $0.5\text{Fe}(\text{a})$ ); and  $5\text{Fe-TiO}_2(\text{a})$  ( $5\text{Fe}(\text{a})$ ).

and using Al K $\alpha$  radiation as excitation source. Before XPS recording a final pressure of  $10^{-9}$  Torr was attained. C (1s) was used as internal reference.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. XRD and surface area measurements

Catalysts used in this study have already been characterised by XRD analyses and surface area measurements in previous works [9,12]. According to those results it was observed that iron is present in the catalysts prepared by the methods (n) and (a), mainly as  $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ . In these catalysts the characteristic TiO $_2$  anatase and rutile phases were identified, in the expected amounts for TiO $_2$  Degussa P-25. On the contrary, in the catalysts prepared by the method (sg) iron oxides or TiO $_2$  rutile phases were not observed, indicating the iron atoms incorporation to the TiO $_2$  anatase structure. In addition to this, the surface area measurements indicated that the presence of Fe on the catalysts surface did not significantly modify their surface area. Only for the higher Fe containing catalysts and those prepared by methods (a) and (sg) a 10–16% surface area change was determined with regard to Degussa P-25 TiO $_2$  (Table 1).

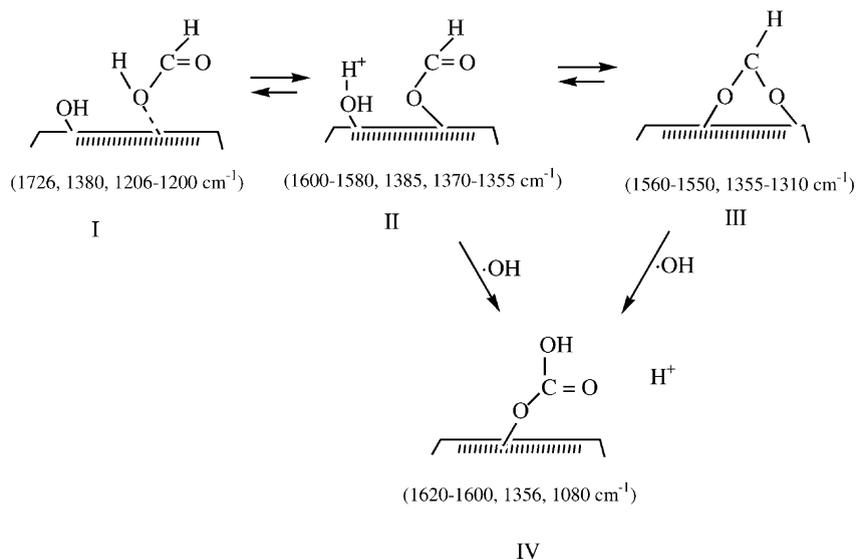
### 4. Degradation studies of the different carboxylic acids

#### 4.1. Formic acid

##### 4.1.1. FTIR analysis

Fig. 1 shows the spectra obtained from the interaction of a 1:1 (w/w) formic acid–water solution with the different catalysts. In previous works the formic acid interactions with the catalysts bare-TiO $_2$ , 0.5Fe-TiO $_2$ (n) and 5Fe-TiO $_2$ (n) were described [9]. This way, the acid interaction with the catalysts yields formates as illustrated in Scheme 1.

The band that in the bare-TiO $_2$  appears at 1356 cm $^{-1}$  beside the shoulder at 1605 cm $^{-1}$  is attributed to the presence of hydrogen carbonates. The band at 1309 cm $^{-1}$  in addition to the band at 1555 cm $^{-1}$ , from the deconvolution of the band centred at 1574 cm $^{-1}$ , can be attributed to type III species shown in Scheme 1. The spectrum from the 0.5Fe-TiO $_2$ (n) interaction with the formic acid is quite similar to that of the catalysts 5Fe-TiO $_2$ (n), but with a subtle change in the relative intensity of the bands. However, in the catalyst 5Fe-TiO $_2$ (n) the larger presence of the type II species (Scheme 1) is clearly observed according to the bands at 1560 and 1370 cm $^{-1}$ . In the catalysts 0.5Fe-TiO $_2$ (a), 3Fe-TiO $_2$ (sg) and 0.5Fe-TiO $_2$ (sg) no type III species (absence of bands in the region



Scheme 1. Correlation between formic acid coordination to the catalyst surface and the corresponding wavenumbers.

between 1355 and 1310  $\text{cm}^{-1}$ ) are visible. Nevertheless, the presence of hydrogen carbonates is more clearly observed, due to the characteristic bands at 1356 and 1620–1610  $\text{cm}^{-1}$ . On the other hand, in the catalyst prepared by the method (a) with the highest iron content (5Fe-TiO<sub>2</sub>(a)) the band due to the  $\nu(\text{COO}^-)$ s at 1400  $\text{cm}^{-1}$  is considerably shifted towards higher wavenumbers and presents an intensity increase with respect to those obtained with the other catalysts.

This way it has been determined that the spectra from the formic acid interaction with the catalysts prepared by the method (n) are quite similar to those obtained with the catalyst bare-TiO<sub>2</sub>. However, the spectra obtained from these catalysts are significantly distinct from those of catalysts prepared by methods (a) and (sg).

#### 4.1.2. Degradation study

Fig. 2 shows the TOC concentration diminution (in %) during an aqueous 50 ppm formic acid solution photocatalytic degradation using the different catalysts. The catalyst 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) degrades the acid slightly faster than the catalyst bare-TiO<sub>2</sub>. The

rest of catalysts with the same concentration of iron (0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(a) and 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(sg)) are significantly worse, achieving total degradation after 5 h of reaction. In fact, it has been indicated that catalysts prepared by acetylacetonate impregnation may contain carbon impurities after the precursor thermal decomposition by the burning process that could negatively affect its photocatalytic activity [13]. In addition to this, in catalysts prepared by the sol-gel method the absence of a perfect matrix lattice like that of Degussa P-25 could negatively affect their photocatalytic activity [14]. With regard to catalysts containing larger iron contents, the one prepared by means of the method (n) (the 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)) shows again the better catalytic behaviour. In fact, the catalyst 3Fe-TiO<sub>2</sub>(sg) did not give any TOC reduction.

HPLC analyses of the samples at different reaction times show the presence of intermediates with retention times that correspond to those of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> complexes. With the goal of confirming the presence and determining the concentration of Fe ions in the solution the samples were analysed by atomic absorption spectroscopy. Results from the different catalysts are shown in Fig. 3. In the catalysts 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) and

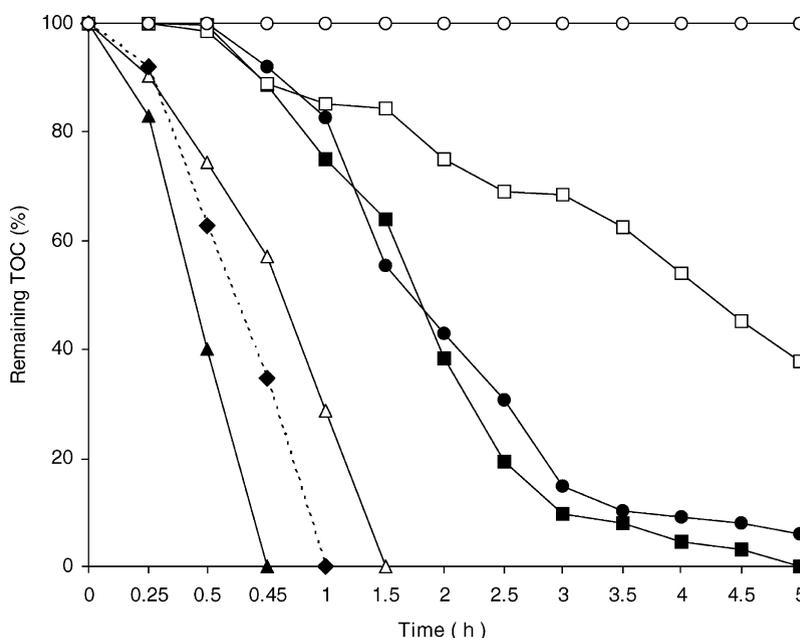


Fig. 2. TOC reduction during the degradation of formic acid solution (50 ppm): (◆) bare-TiO<sub>2</sub>; (▲) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); (△) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); (●) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(sg); (○) 3Fe-TiO<sub>2</sub>(sg); (■) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(a); and (□) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(a).

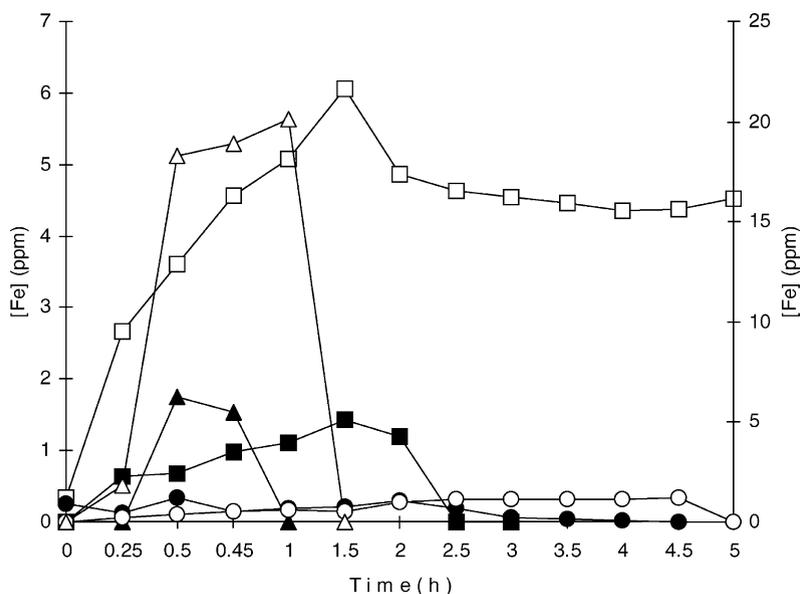


Fig. 3. Dissolved Fe concentration during the degradation of a 50 ppm formic acid solution: (▲) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); (△) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); (●) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(sg); (○) 3Fe-TiO<sub>2</sub>(sg); (■) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(a); and (□) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(a).

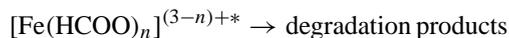
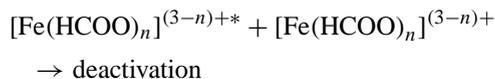
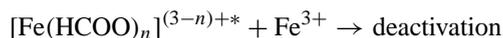
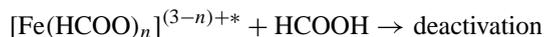
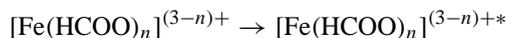
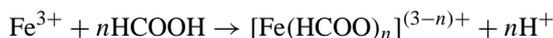
5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) Fe ions appear and disappear from the solution. This process occurs at the time of the formic acid degradation. The following facts

- no photocorrosion processes, as previously reported are observed [9,10] in this catalysts;
- the precipitation of iron is not observed after the experiments;
- the same catalytic behaviour was observed when the catalysts were reused;

suggest that in the case of catalysts prepared by the method (n), the iron is extracted from the catalyst surface as a photoactive complex that yields the acid degradation. According to the obtained results (catalyst reutilisation and dissolved iron disappearance), once the formic acid has been degraded the iron goes back to the catalyst surface.

Also, dissolved iron is detected in catalysts prepared by method (a), but in these cases the degradation process is much slower. Also the iron extraction and return to the catalyst surface is slower. In the catalysts prepared by the method (sg) Fe ions were hardly detected in the solution. In these catalysts the degradation is slower, even the catalyst 3Fe-TiO<sub>2</sub>(sg) is not able to degrade the formic acid.

Different authors [15] have suggested that the Fe interaction with formic acid gives photochemically active [Fe-(HCOO)<sub>n</sub>]<sup>(3-n)+</sup> complexes. They also have indicated that these complexes can be deactivated by means of the combination with other molecules of formic acid or other Fe<sup>3+</sup> ions, or the combination with other complexes:



The obtained results suggest that the catalysts prepared by the method (n) mainly lead to the formation of photoactive complexes, without interferences from the other molecules that can deactivate them. The best example of this is the catalyst with the lower iron content (0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)) since it degrades the formic acid

Table 2  
5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) catalyst nomenclature after different treatments

Catalyst	Treatment
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)	Unused catalyst
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-a	Catalyst 5FeTiO <sub>2</sub> (n) after reaction for 45 min with formic acid (25 ppm) + <i>hν</i> + air
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-b	5Fe-TiO <sub>2</sub> (n) catalyst after contact with Fe <sup>2+</sup> (20 ppm) for 20 min
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-c	5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-b catalyst after reaction with formic acid (25 ppm) for 15 min + <i>hν</i> + air
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-d	5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-a catalyst after reaction with Fe <sup>3+</sup> (20 ppm) for 20 min
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-e	5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-d catalyst after reaction with formic acid (25 ppm) for 15 min + <i>hν</i> + air
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-f	5Fe-TiO <sub>2</sub> (n) catalyst after reaction with formic acid (25 ppm) for 1.5 h + <i>hν</i> + air

more readily than bare-TiO<sub>2</sub>. On the contrary, catalysts with a higher Fe content or prepared by methods (a) and (sg) seem to get deactivated by the reactions commented above. Other possibility is that the formed complexes in these last catalysts were less photoactive. In fact, FTIR studies have shown differences in the interaction of the acid molecule with the different catalysts surfaces and this could favour the interaction of the formed complex with the molecules.

The experiments about the formic acid degradation have shown that the catalyst preparation method determines the photoactive Fe-formic acid formation. Also, the present study has revealed that catalysts prepared by means of method (n) give more photoactive complexes. With the goal of studying the catalysts surfaces, during the iron extraction and turning back process, the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) has been studied by XPS under different conditions.

#### 4.2. XPS studies

The extraction of Fe<sup>3+</sup> ions from the catalyst surface surely generates the surfacial charge destabilisation and possible restructuring. With the goal of studying the catalysts surface and how the metal return occurs the catalyst surface was analysed by means of XPS. As already mentioned the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) was selected for these experiments. The catalyst was treated with formic acid, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> salts and its surface was later analysed. Tables 2 and 3 show the proposed nomenclature after every treatment and the XPS results, respectively.

Some authors have indicated that the binding energy (BE) of Fe<sup>3+</sup> ions is 711.2 and that of Fe<sup>2+</sup> is 709.3. BE modifications in this range are given by mixtures of both oxidation states [16]. Hence, the Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions amounts have been calculated from the

Table 3  
XPS results after different treatments

Catalyst	Fe (2p) % (BE)	Ti (2p) % (BE)	O (1s) % (BE)
Bare-TiO <sub>2</sub>	–	31.48 (458.5)	61.01 (529.7)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)	6.51 (711.2) <sup>a</sup>	28.33 (458.5)	55.77 (529.8)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-a	4.09 (710.7) <sup>b</sup>	32.91 (458.5)	59.19 (529.9)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-b	5.68 (711.2) <sup>c</sup>	26.78 (458.5)	6.92 (529.7)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-c	3.26 (710.8) <sup>d</sup>	31.12 (458.5)	58.57 (529.9)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-d	4.47 (710.5) <sup>e</sup>	30.52 (458.5)	60.03 (529.6)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-e	2.20 (710.5) <sup>f</sup>	30.69 (458.5)	61.13 (529.6)
5Fe-TiO <sub>2</sub> (n)-f	6.41 (710.7) <sup>g</sup>	28.90 (458.5)	58.68 (529.8)

<sup>a</sup> Fe<sup>3+</sup> = 6.51.

<sup>b</sup> Fe<sup>3+</sup> = 3.01; Fe<sup>2+</sup> = 1.08.

<sup>c</sup> Fe<sup>3+</sup> = 5.68.

<sup>d</sup> Fe<sup>3+</sup> = 2.57; Fe<sup>2+</sup> = 0.69.

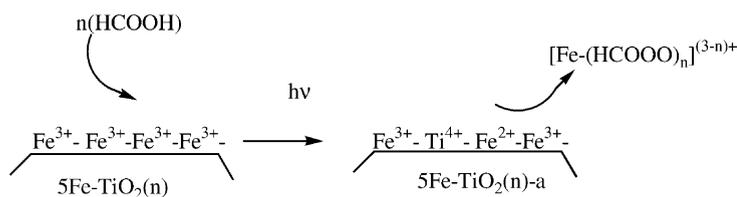
<sup>e</sup> Fe<sup>3+</sup> = 2.82; Fe<sup>2+</sup> = 1.65.

<sup>f</sup> Fe<sup>3+</sup> = 1.42; Fe<sup>2+</sup> = 0.78.

<sup>g</sup> Fe<sup>3+</sup> = 4.72; Fe<sup>2+</sup> = 1.68.

obtained BE and the total iron atoms concentration on the surface using an equations system.

After the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) reaction with formic acid for 45 min (catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-a) a surfacial Fe concentration defect with respect to the parent catalyst (5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)) as a consequence of the metal extraction during the degradation is observed. Also, it has been observed that the Fe that remains on the surface is partially found as Fe<sup>2+</sup> ions. On the other hand, a surfacial Ti concentration increase has also been observed with respect to the parent catalyst. This means that the Fe<sup>3+</sup> extraction involves the partial surfacial concentration and redox state reduction of the remaining Fe atoms. Also, the increment of the number of exposed Ti<sup>4+</sup> atoms in the crystal lattice surface, as a consequence of the Fe<sup>3+</sup> ions extraction, contribute to equilibrate the charge defect. In fact, several authors indicate that Ti<sup>4+</sup> ions can easily occupy holes formed by the leaving of Fe<sup>3+</sup> ions in hematites [17]. According to this, the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) transformation to 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-a can be illustrated as follows:

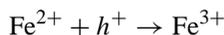


When the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-a is treated with a Fe<sup>2+</sup> solution (5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-b) the system partially recovers the initial state, because though all the iron present on the surface is found as Fe<sup>3+</sup> ions, there is a Ti and Fe defect on the surface with respect to the initial catalyst. Nonetheless, when the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-b is reused in the formic acid photodegradation (catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-c) the observed behaviour is almost the same as that obtained when the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) was initially used.

However, when the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-a is treated with a Fe<sup>3+</sup> solution (catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-d) the system does not recover. In this case only a slight surfacial Fe<sup>2+</sup> ions and O atoms concentrations increment, and a small oxygen BE diminution are observed.

These results seem to indicate that iron returns to the catalyst surface as Fe<sup>2+</sup> ions, probably by means of

their oxidation by the holes generated by the incident light on the TiO<sub>2</sub> particle:



The subtle iron concentration increment in the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-d could be attributed to the transformation of Fe<sup>3+</sup> into Fe<sup>2+</sup>, by means of an incipient photo-Fenton reaction. When the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-d is reused in the formic acid photocatalytic degradation the iron extraction from the surface is again observed (5Fe-TiO<sub>2</sub>(n)-e).

Lastly, when the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(f), obtained after the formic acid photocatalytic degradation for 1.5 h, almost all the Fe was recovered on the catalyst. Also, the Ti concentration on the surface is only slightly higher than the initial one. However, in this case and differently to the observed in the experiment with Fe<sup>2+</sup> (catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(b)) some Fe still exists as Fe<sup>2+</sup>. In fact, in this catalyst during the degradation it was observed that the Fe did not return quickly to the catalyst surface but it remained in solution

forming a non-photoactive complex with formic acid that could decompose and release free Fe<sup>3+</sup> ions to the solution.

Maleic acid degradation studies have already been carried out with the catalysts 0.5Fe(n) and 5Fe(n) and have shown a similar behaviour to that observed with formic acid [10]. This shows the iron extraction and return to the catalyst surface as a photoactive complex. With the goal of testing if these catalysts behave similarly with other acids, also the results obtained with acetic and acrylic acids are shown.

#### 4.3. Acetic acid

Fig. 4 shows the spectra from a 1:1 (w/w) acetic acid-water solution interaction with the catalysts bare-TiO<sub>2</sub>, 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) and 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n). As a general rule, when the acid interacts with the surface of

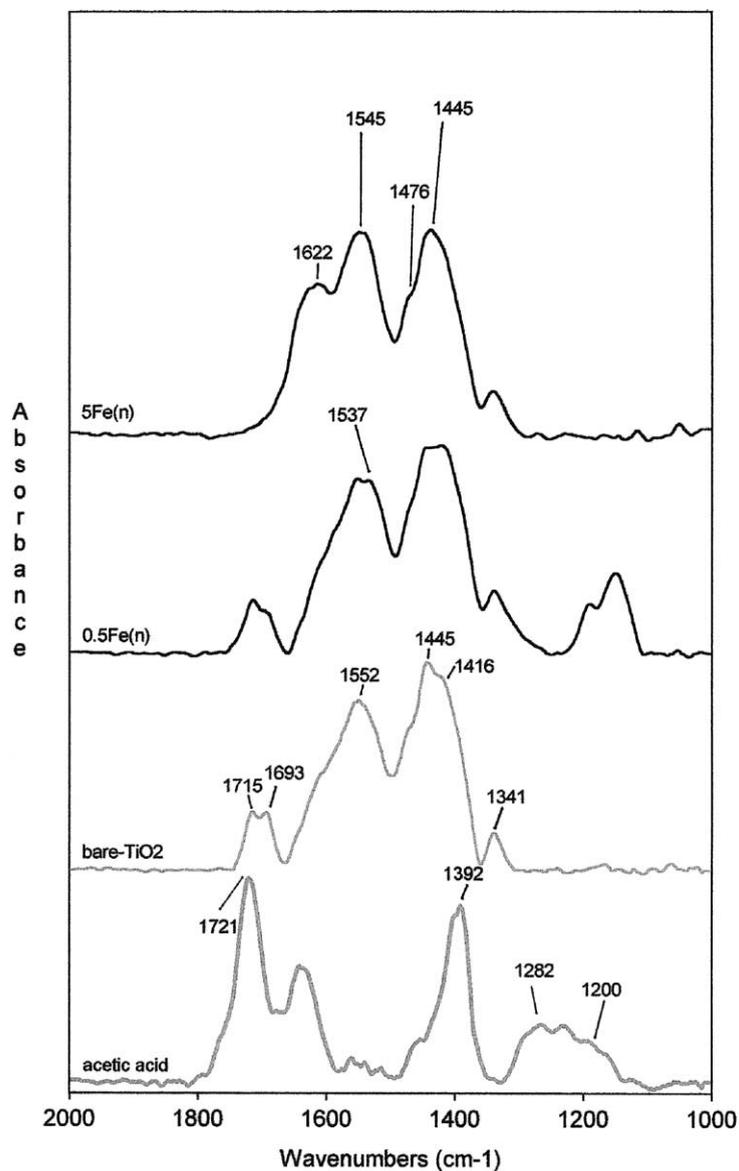


Fig. 4. IR spectra from the interaction of a 1:1 (w/w) acetic acid–water solution with the catalysts: bare-TiO<sub>2</sub>; 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) (0.5Fe(n)); and 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) (5Fe(n)).

any of the catalysts the intensity of the bands due to the  $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\delta\text{OH}$  and  $\delta\text{OC}-\text{OH}-\nu\text{OC}-\text{OH}$  (vibrations at 1721, 1392, 1282–1200  $\text{cm}^{-1}$ , respectively) are considerably reduced compared to those corresponding to the aqueous acetic acid solution. Only in some cases the  $\nu\text{C}=\text{O}$  vibration appears but in two bands at 1715 and 1693  $\text{cm}^{-1}$  with much lower intensities than

those from the free acetic acid. Oppositely, new bands showing considerable intensities appear at 1552  $\text{cm}^{-1}$ , 1537 and 1545  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra from the catalysts bare-TiO<sub>2</sub>, 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) and 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n), respectively. Also, a band at 1445  $\text{cm}^{-1}$  is present in the spectra from all the catalysts. These bands are attributed to symmetric and asymmetric vibrations of the formed

Table 4

Relation between the different acetates vibrations ( $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ ,  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  and  $\delta(\text{CH}_3^-)$ ) and their respective electronegativity

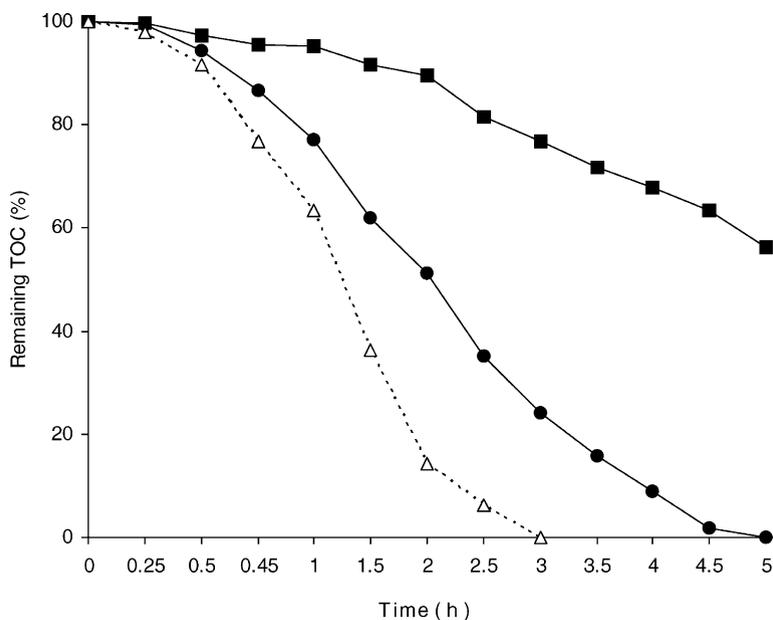
Acetate	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	$\delta(\text{CH}_3^-)$	Metal electronegativity
CH <sub>3</sub> -COOLi	1574	1428	1351	1.0
CH <sub>3</sub> -COONa	1574	1449	1379	0.9
CH <sub>3</sub> -COOK	1574	1459	1369	0.8
CH <sub>3</sub> -COOZn	1562	1451	1371	1.6
CH <sub>3</sub> -COOMn	1562	1428	1351	1.5
CH <sub>3</sub> -COOTi*	1552	1442	1341	1.5
CH <sub>3</sub> -COOCo	1538	1455	1333	1.9
CH <sub>3</sub> -COOPb	1531	1402	1333	1.9

Fe electronegativity = 1.8.

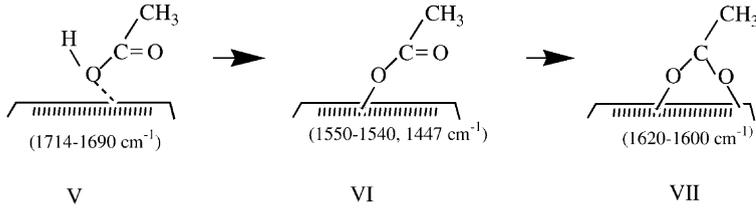
acetates ( $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ ,  $\nu(\text{COO})_{\text{s}}$ ) as a consequence of the loss of the O–H group. The band present in the spectra from all the catalysts at  $1341\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the  $\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$  deformation vibration. This band is considerably shifted towards lower wavenumbers with respect to the free acetic acid. In fact, it has been indicated that the methyl group vibration is very sensitive to the electronegativity of close atoms, being the symmetric deformation particularly sensitive [18–20]. As Table 4 shows, the wavenumber of the  $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$  and  $\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$  vibrations are directly affected by the

electronegativity of the metal that forms the salt [21]. Fe has a higher electronegativity than that of Ti. Consequently, any variation of the wavenumber of these vibrations should be observed if acetic acid is interacting with Fe. In fact, the band due to the  $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$  vibration appears slightly shifted towards lower wavenumbers ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ) revealing a Fe-acetic acid interaction.

Also, shoulder-looking bands at  $1620$ – $1613$  and  $1424\text{ cm}^{-1}$  are observed and attributed to the formation of acetate species. This way, the FTIR results

Fig. 5. TOC reduction during the degradation of a 50 ppm acetic acid solution: (Δ) bare-TiO<sub>2</sub>; (●) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); and (■) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n).

seem to indicate the existence of an equilibrium among the following species:

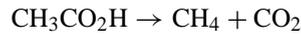


When the Fe concentrations increases the  $\nu\text{C}=\text{O}$  band intensity tends to get lower, though the  $\nu(\text{COO}^-)$  as band intensity between 1620 and 1613  $\text{cm}^{-1}$  is augmented. In the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) the  $\nu\text{C}=\text{O}$  vibration band is not observed, while the intensity of the band at 1622  $\text{cm}^{-1}$  is considerably incremented. According to this, it seems that a high Fe concentration in the catalyst favours the formation of Ti acetates of the VII type.

Fig. 5 shows the results from a 50 ppm acetic acid aqueous solution degradation by the different

catalysts. Differently from that observed with the previous acids (formic and maleic acid), the catalyst

0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) shows a lower acetic acid degradation ability than that of bare-TiO<sub>2</sub>. Again, similarly to the obtained by the other studies, the catalyst 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n) shows the worst catalytic behaviour. This difference could be explained by the possible photo-Kolbe process due to the interaction of the acid with the catalyst surface, as suggested by some authors [22]:



The formation of types VI and VII salts (following scheme) could favour photo-Kolbe process:

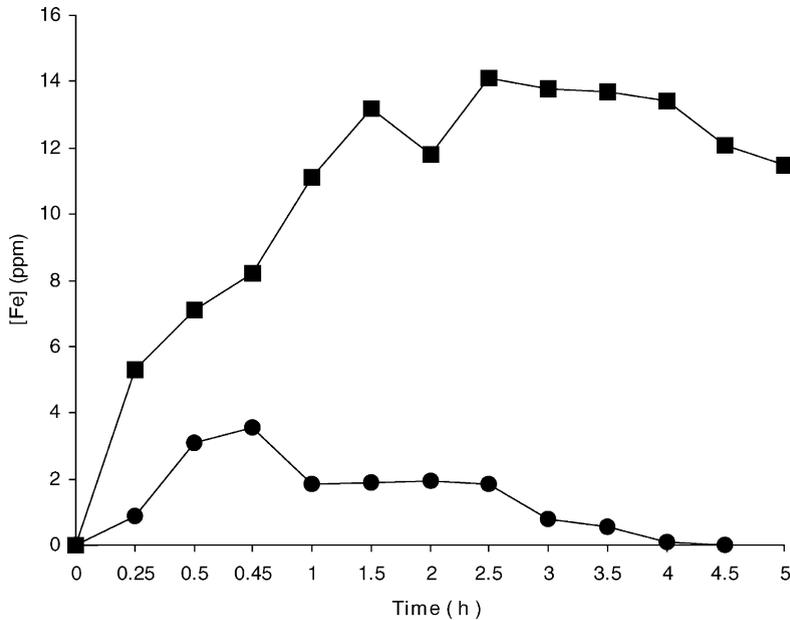
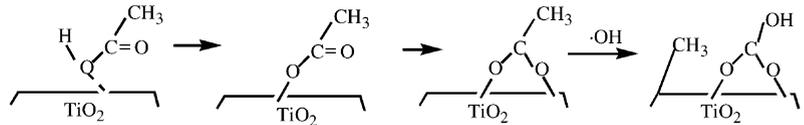


Fig. 6. Dissolved Fe concentration during the degradation of a 50 ppm acetic acid solution: (●) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); and (■) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n).

Additionally, atomic absorption analyses at different reaction times during the acid degradation have been carried out (Fig. 6). As it can be observed, the Fe extraction-return process also occurs, and coincides with the acid degradation evolution, but the complex formed does not seem to be more efficient at the acid degradation than  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.4. Acrylic acid

The spectra from the acrylic acid interaction with the catalysts bare- $\text{TiO}_2$ , 0.5Fe- $\text{TiO}_2$ (n) and 5Fe- $\text{TiO}_2$ (n) are shown in Fig. 7. This interaction generates significant changes in the acid spectrum. Though the  $\nu\text{C}=\text{O}$  vibration keeps its wavenumber ( $1729\text{ cm}^{-1}$ )

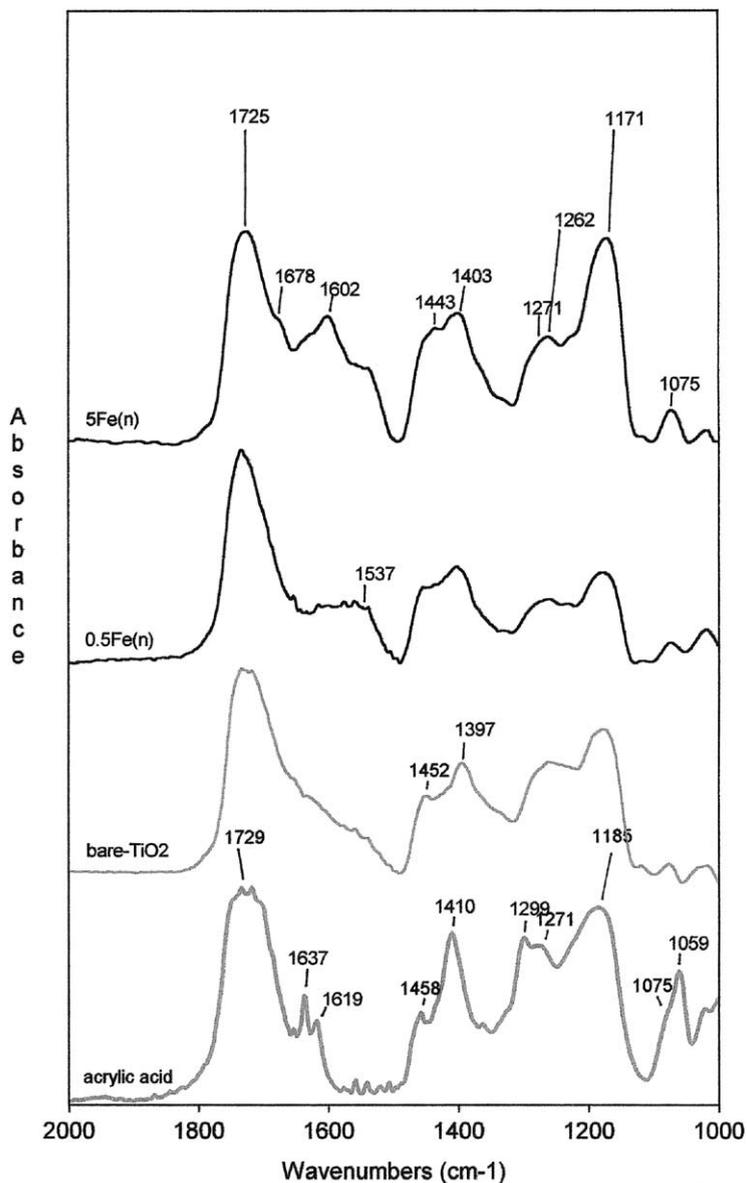


Fig. 7. IR spectra from the interaction of a 1:1 (w/w) acrylic acid–water solution with the catalysts: bare- $\text{TiO}_2$ ; 0.5Fe- $\text{TiO}_2$ (n) (0.5Fe(n)); and 5Fe- $\text{TiO}_2$ (n) (5Fe(n)).

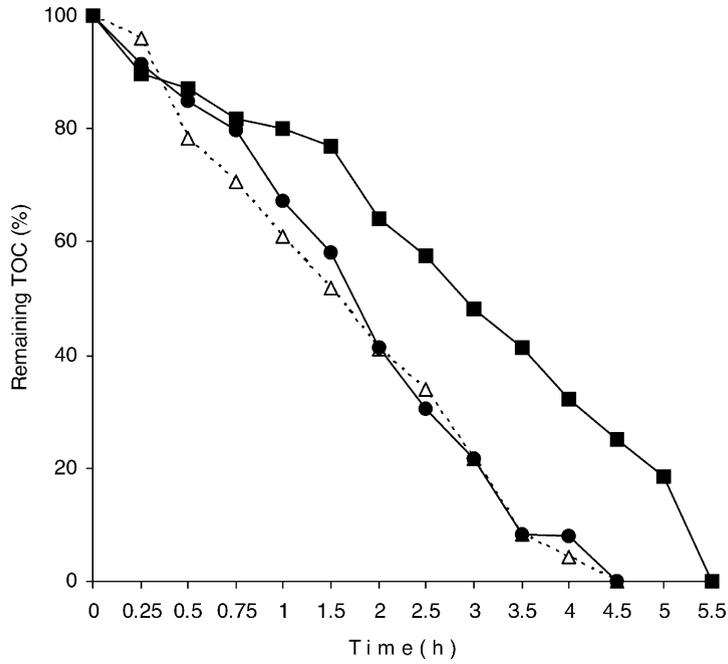


Fig. 8. TOC reduction during the degradation of a 50 ppm acrylic acid solution: (△) bare-TiO<sub>2</sub>; (●) 0.5Fe-TiO<sub>2</sub>(n); and (■) 5Fe-TiO<sub>2</sub>(n).

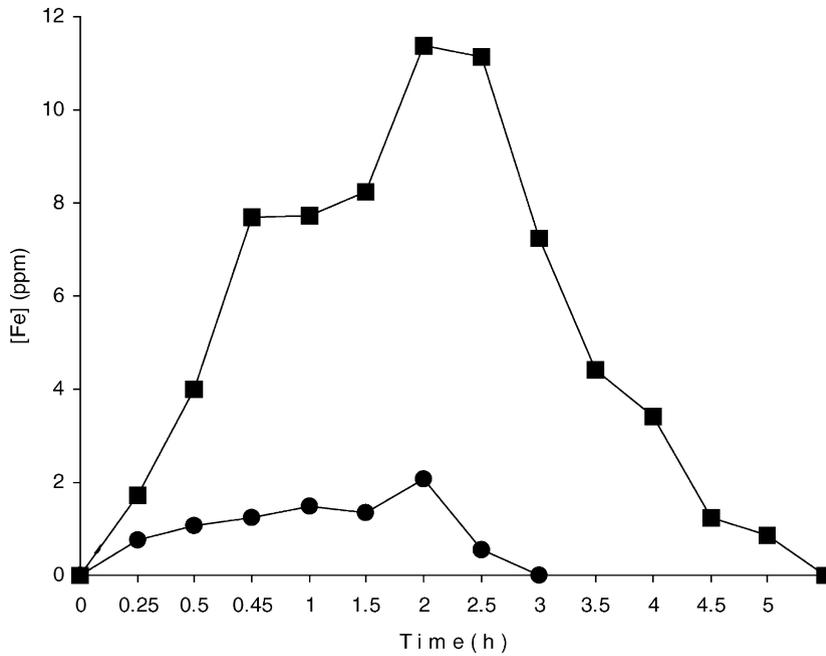
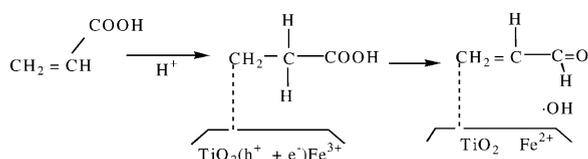


Fig. 9. Dissolved Fe concentration during the degradation of a 50 ppm acetic acid solution: (●) 0.5Fe(n); and (■) 5Fe(n).

the  $\nu\text{C}=\text{C}$  vibration at  $1637\text{--}1619\text{ cm}^{-1}$  almost disappears. Additionally, the  $\delta\text{CH}$  and  $\nu\text{C}-\text{C}$  vibrations at  $1410$  and  $1299\text{ cm}^{-1}$ , respectively, are shifted towards lower wavenumbers ( $1400\text{--}1397$  and  $1270\text{--}1262\text{ cm}^{-1}$ ) with respect to the free acrylic acid spectrum. Only for the doped catalysts a clear band at  $1537\text{ cm}^{-1}$  is visible and it could be attributed to the formed carboxylate  $\nu(\text{COO}^-)$ s vibration. Similarly to the obtained with the acetic acid, in the catalyst  $5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$  spectrum a sharp band appears at  $1620\text{--}1602\text{ cm}^{-1}$  that can be attributed to carboxylate species.

Also in this catalyst, a shoulder at  $1678\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the carbonyl group, and the  $\nu\text{C}-\text{O}$  vibrations shift towards lower wavenumbers,  $1262$  and  $1171\text{ cm}^{-1}$  are clear. This bands ( $1678$ ,  $1262$  and  $1170\text{ cm}^{-1}$ ) correlate quite well with those of the acrolein. This suggests the acrylic acid reduction on the catalyst surface, probably enhanced by the presence of iron:



Similar reduction processes by  $\text{TiO}_2$  doped with Mo, Cu or Au have been described in the literature [23–27].

The acrylic acid degradation studies (Fig. 8) show, similarly to the experiments with acetic acid, that the doped catalysts do not improve the bare- $\text{TiO}_2$  catalytic behaviour. In this study the iron extraction is also observed (Fig. 9) during the acrylic acid degradation. However, it seems that the complex formed as a consequence of the iron interaction with acrolein does not favour the acid degradation. In fact, in these studies it can be observed that the iron returns to the catalyst surface occurs before the acid degradation is completed.

FTIR studies suggested the possible presence of acrolein as a consequence of the acrylic acid reduction by the catalyst containing higher Fe load. This could be hindering the degradation process.

## 5. Conclusions

The results obtained in this work has evidenced the following.

- Aliphatic carboxylic acids such as formic, maleic, acetic and acrylic can interact with the iron present on the catalysts surface and extract it.
- Complexes formed by means of the interaction of formic and maleic acids with the surface of the catalysts doped with iron are more photoactive than those formed by means of the interaction of acetic or acrylic acid.
- Complexes formed by the interaction of formic and maleic acid with  $\text{Fe}^{3+}$  could generate the degradation of the corresponding acid much more quickly than the undoped  $\text{TiO}_2$ .
- The catalyst  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$  shows a higher ability to give photoactive Fe-formic acid and Fe-maleic acid complexes than that of the catalyst  $5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$ .
- Catalysts with the same Fe load than that of  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{n})$ , but obtained by means of different precursors or preparation methods, such as  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{a})$  and  $0.5\text{Fe-TiO}_2(\text{sg})$  present a lower catalytic activity at the formic acid degradation due the lower photoactivity of the formed complexes. Generally speaking, catalysts with higher Fe content give less photoactive formic acid-Fe complexes.
- XPS studies have revealed that once the  $\text{Fe}^{3+}$  ions are extracted the catalyst surface undergoes a restructuring process in which  $\text{Ti}^{4+}$  ions seem to play an important role. Only if  $\text{Fe}^{2+}$  ions are present (in the adequate concentration) the surface may achieve its previous structure.

## Acknowledgements

We are grateful to Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias), University of Las Palmas de Gran Canaria Research Foundation (Fundación Universitaria de Las Palmas) and the Spanish Ministry of Education and Culture for their financial support.

## References

- [1] J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, J. Catal. 183 (1999) 368.
- [2] C. Martin, I. Martin, V. Rives, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Catal. 134 (1992) 434.

- [3] W. Lee, Y. Do, K. Dwight, *Mater. Res. Bull.* 28 (11) (1993) 1127.
- [4] A.K. Datye, J.C. Kennedy III, M. Barela, M.R. Prairie, Abstract, in: *Proceedings of the 3rd International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Orlando, Finland, 23–26 September 1997, p. 77.
- [5] E. Leyva, E. Moctezuma, M.G. Ruíz, L. Torres-Martínez, *Catal. Today* 40 (1998) 367.
- [6] J. Araña, E. Tello-Rendón, J.M. Doña-Rodríguez, J.A. Herrera-Melián, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, *Chemoscopy* 44 (5) (2001) 1017.
- [7] L. Cermenati, P. Pichat, C. Guillard, A. Albin, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 2650.
- [8] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Holgné, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 313.
- [9] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 113.
- [10] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (1/2) (2001) 49.
- [11] R.I. Bickley, J.S. Lees, R.J.D. Tilley, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 377.
- [12] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, *Appl. Catal. A: Gen.* 177 (1999) 111.
- [13] J.A. Navío, G. Colón, M.I. Litter, G.N. Bianco, *J. Mol. Catal.* 106 (1996) 267.
- [14] J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez, M.I. Litter, *Appl. Catal. A: Gen.* 178 (1999) 191.
- [15] M. Bideau, L. Faure, Y. Assemian, B. Claudel, *J. Mol. Catal.* 43 (1988) 267.
- [16] J.B. Lambert, L. Xue, J.M. Winter, *Archaeometry* 32 (1990) 47.
- [17] B.A. Balko, K.M. Clarkson, *Interf. Chem. Eng.* 2000, Annual Report 3.
- [18] N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1465.
- [19] L.J. Bellany, R.L. Williams, *J. Chem. Soc. London*, 1956.
- [20] J.K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 426.
- [21] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, IIIrd ed.
- [22] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7729.
- [23] R.R. Kunt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84 (1994) 75.
- [24] N. Somasundaram, K. Pitchumani, C. Srinivasan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1473.
- [25] Y. Wang, C. Waw, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84 (1994) 195.
- [26] J.M. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3303.
- [27] L. Lin, R.R. Kuntz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66 (1992) 245.

## 4.7.- Conclusiones del estudio con los catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub>

Las principales conclusiones obtenidas del estudio “*Role of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> as TiO<sub>2</sub> dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids*” son:

- Ácidos carboxílicos tales como el fórmico, maleico, acético y acrílico tienen la capacidad de interactuar con el hierro presente en la superficie de los catalizadores sintetizados y extraerlo formando un complejo.
- Los complejos formados con los ácidos fórmico y maleico son más fotoactivos que aquellos formados por los ácidos acético y acrílico.
- El catalizador con menor contenido en hierro (0.5Fe-TiO<sub>2</sub>) presenta más facilidad para generar complejos fotoactivos que aquel con mayor contenido en este metal (5Fe-TiO<sub>2</sub>).
- El precursor utilizado para la síntesis del catalizador determina de forma importante la fotoactividad de los complejos formados.
- La extracción del Fe<sup>3+</sup> de la superficie del catalizador provoca una reestructuración superficial del catalizador en la cual los iones Ti<sup>4+</sup> juegan un papel importantísimo.

### 4.7.1.- Repercusiones científicas de este artículo

Este manuscrito ha sido citado en 15 publicaciones científicas diferentes [63-77] destacando distintos aspectos desarrollados en esta investigación:

- El mecanismo de degradación propuesto [63, 64, 73, 74].
- La disminución en la velocidad de recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> observada [65].

- La mayor actividad fotocatalítica de estos sistemas [65].
- El diseño y desarrollo de nuevos trabajos de investigación llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [66, 70, 75, 76].
- Como referencia general en el momento de introducir los sistemas Fe-TiO<sub>2</sub> [69, 71, 72].

#### **4.8.- Objetivos de los estudios con los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub>**

También en este capítulo de la Tesis Doctoral se ha abordado el estudio del dopado del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 con otros óxidos metálicos. Así, utilizando el método de síntesis que dio lugar a los catalizadores con mejor comportamiento fotocatalítico en los anteriores trabajos, es decir, aquellos de dopado superficial utilizando como precursor una sal del metal, se sintetizaron nuevos sistemas con Pd y Cu.

Estos nuevos catalizadores se han ensayado también en la degradación fotocatalítica del ácido fórmico en presencia o ausencia de oxidantes como S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizándose estudios mediante FTIR para determinar y correlacionar las interacciones de esta molécula en cada uno de los catalizadores con el efecto del oxidante en el proceso fotocatalítico.

#### **4.9.- Resultados y discusión**

Los resultados y la discusión de los mismos aparecen publicados en la revista *Applied Surface Science* 239 (2004) 60-71, trabajo que se adjunta a continuación.



# FTIR study of formic acid interaction with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Pd and Cu in photocatalytic processes

J. Araña<sup>\*</sup>, C. Garriga i Cabo, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz,  
J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña

*Photocatalysis and Electrochemical Laboratory, Parque Científico y Tecnológico, University of  
Las Palmas de Gran Canaria, E-35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain*

Accepted 27 April 2004  
Available online 31 July 2004

## Abstract

In this study the different processes occurring on the TiO<sub>2</sub> and Pd and Cu doped TiO<sub>2</sub> surfaces during the photocatalytic formic acid degradation in the presence or absence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have been investigated. FTIR studies have shown the relevance of the H-bonded hydroxyl groups. It has been observed that formate molecules interact simultaneously with the dopants and surficial Ti atoms yielding an intermediate species which plays an important role in the photocatalytic degradation mechanism. Also, it has been determined that Pd or Cu oxides may act as receptors or transmitters of the TiO<sub>2</sub> photogenerated electrons and thus modify the degradation mechanism. Different redox reactions have been proposed according to the obtained results.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Photocatalysis; Formate; Hydroxyl group; S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 1. Introduction

During the last years many studies dealing with TiO<sub>2</sub> doping with different metals have shown the alterations that the dopant may cause on the catalyst surface [1–4]. Also, it has been observed that the dopant effect on the photocatalytic semiconductor surface may vary according to the metal deposition method employed, type of metal used as a dopant and molecule to be degraded, among other variables.

For instance, it has been indicated that the insertion of Cu and Ag nanoparticles in the TiO<sub>2</sub> rutile lattice improves its photocatalytic efficiency [5]. Additionally, the different TiO<sub>2</sub> photocatalytic ability at the benzoic acid and 4-nitrophenol degradations when the catalyst is doped with W, Cu or Co is due to the reagent molecule nature and photocatalyst acid–base and electronic features [6]. Some authors have indicated that readily reducible dopants may act as electron traps that slow down the h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> couple recombination thus improving the catalytic activity [7]. In other cases, the formation of surficial complexes between the metal used as dopant and different carboxylic acids has been shown to be responsible of the catalytic efficiency alteration

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34-928-45-72-99;  
fax: +34-928-45-73-01.  
E-mail address: [jaranaesp@hotmail.com](mailto:jaranaesp@hotmail.com) (J. Araña).

[8–10]. In conclusion, many different variables determine the effect of a dopant on the photocatalyst efficiency.

In the present paper we studied the formic acid photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> and Pd and Cu doped TiO<sub>2</sub>. FTIR spectroscopy has been used to characterise the different species formed on the catalyst surface and their evolution under irradiation. The presence or absence of the different species resulting from the formic interaction with the catalyst surface has been correlated with the evolution of surficial hydroxyl groups and catalytic activity.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparation

TiO<sub>2</sub> was Degussa P-25 (80% anatase). Doping was performed by impregnation of TiO<sub>2</sub> with aqueous solutions of PdCl<sub>2</sub>, or CuSO<sub>4</sub>, according to the used metal by an incipient wetness impregnation method [11] at 298 K as follows. The mixture (TiO<sub>2</sub> and metallic precursor) was stirred for 48 h. Later, water was evaporated by heating at 373 K over 24 h. Finally, catalysts were calcined at 773 K during 5 h. The concentration of metallic precursors was the required to obtain 0.5% (w/w) of dopant. Catalysts have been named by using the nomenclature X-TiO<sub>2</sub> being X the doping metal (Pd, Cu).

Also, a non-doped catalyst (bare-TiO<sub>2</sub>) was treated by the same calcination process to compare its catalytic behaviour with that of doped catalysts. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added every 30 min to achieve a concentration of 100 ppm. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ion concentration was made 200 ppm.

### 2.2. Experimental conditions

The following experimental conditions were employed for all experiments: 250 mL glass vessels reactors, formic acid (200 ppm), pH 5, 25 °C and 1 g/L catalyst concentration, formic acid–catalyst suspensions were continuously stirred. Also, before switching the UV-lamp on, the suspension was stirred for 15 min (in the dark) in order to favour the organics chemisorption on the catalyst surface.

### 2.3. Equipment

An 800 W Xenon UV-lamp (Solarium Facial UV-A HPA 8068, ENCO, emission maxima around 385 nm) was employed as a UV light source. TOC (organic carbon), TC (total carbon) and IC (inorganic carbon) were made by using a TOC Shimadzu 5000-A.

Catalysts were impregnated with formic acid (200 ppm) solutions during 2 h for FTIR analysis. After this, catalysts were placed between two CaF<sub>2</sub> windows in a proper cell and FTIR-analysed. Once the spectrum was obtained, the cell was irradiated and analysed by FTIR again. An FTIR spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. Intervals of 4000–2500 and 2000–1000 cm<sup>-1</sup>, a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> and a forward and reverse moving mirrors with speeds 10 and 6.2 kHz, respectively were used. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 diffractometer (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1.5432 Å).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Catalyst characterisation

The nature and distribution of TiO<sub>2</sub> surficial OH group is often the catalyst behaviour determining factor [12–14]. This is why so much research has been devoted to the characterisation of these groups which are present on the surface of many metallic oxides, and especially on TiO<sub>2</sub> [13,15–18]. Surficial hydroxyl groups characterisation of catalysts studied in this paper and XRD analysis have already been described in a previous article [19]. Those studies showed that the catalyst bare-TiO<sub>2</sub> shows a much higher concentration of H-bounded hydroxyl groups (bands between 3500 and 3150 cm<sup>-1</sup>) in comparison with Pd-TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub>. Additionally, XRD spectra from Cu-TiO<sub>2</sub> and bare-TiO<sub>2</sub> were identical. However, in Pd-TiO<sub>2</sub> deposits of PdO were also observed in addition to anatase and rutile phases [19].

### 3.2. Photocatalytic degradation study

Fig. 1 shows the results from the 200 ppm formic acid degradation by bare-TiO<sub>2</sub>, Pd-TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> using only catalysts (Fig. 1(1)), catalysts + S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions (Fig. 1(2)) and catalysts + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 1(3)).

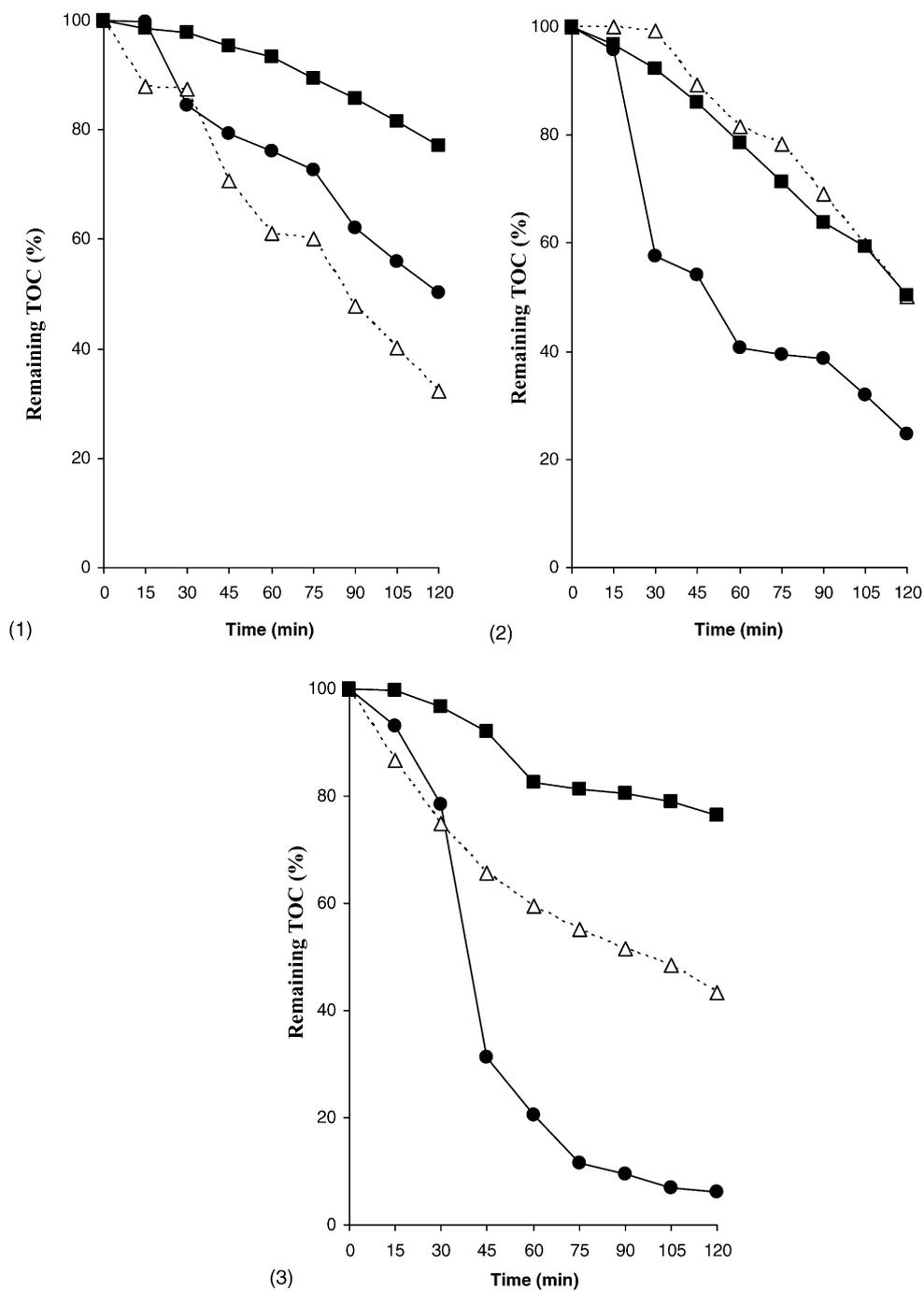


Fig. 1. Results from the formic acid degradation with bare-TiO<sub>2</sub> (Δ), Pd-TiO<sub>2</sub> (■) and Cu-TiO<sub>2</sub> (●). (1) Experiments with only the catalysts. (2) Experiments with the catalysts + S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions. (3) Experiments with the catalysts + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Without additives the highest efficiencies in two hours (as TOC reductions percentage) are obtained by bare-TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub>, 67.7 and 49.8%, respectively (Fig. 1(1)). On the contrary, in presence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions the highest degradation is obtained by Cu-TiO<sub>2</sub> (75.3%) while bare-TiO<sub>2</sub> efficiency (49.7%) is notably reduced (Fig. 1(2)) with respect to that obtained without additives.

Furthermore, the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 1(3)) gives the best catalytic behaviour which is that of Cu-TiO<sub>2</sub> (93.9%). Conversely, this is not the case for Pd-TiO<sub>2</sub> that shows the highest efficiency in presence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions (49.7%) being similarly lower with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or without additives (about 22%). Bare-TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> shows a slightly lower efficiency (56.6%) than that without the peroxides.

In addition to this, degradation studies with only H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions and with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions in presence of Cu<sup>2+</sup> or Pd<sup>2+</sup> ions were performed to determine the catalyst and dopant influence on the process. Only in the experiments with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Cu<sup>2+</sup> ions a significant degradation (79.8%) was obtained, though lower than that from the experiment with Cu-TiO<sub>2</sub> under the same conditions. In the other cases much lower efficiencies than those with the catalysts have been obtained.

These experiments have shown quite different catalytic behaviours depending on the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions and the metal used.

As already described in the bibliography, UV-irradiated TiO<sub>2</sub> is able to generate •OH radicals by the following Reactions [20,21]:



Hydrogen peroxide may also generate these radicals by accepting the photochemically generated electrons [22,23]:

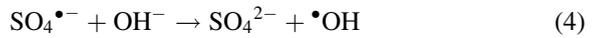


Consequently, adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> might favour surfacial oxidation processes. However, the effect of the peroxide addition highly depends on the catalysts used.

Persulphate ions may also react with the generated electrons to give SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> radicals [24,25]:



These sulphate radicals may yield •OH through:



or directly oxidise organic compounds.

In this study the effect of the presence of these ions depends on the catalyst used. Hence, adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sometimes improves the catalytic performance and other the effect is the opposite.

The formic acid photocatalytic degradation may start by its reaction with a hole [26]:



or by means of a •OH radical attack:



For those processes in which the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presence improves the catalytic behaviour a degradation mechanism based on the formation and reaction of •OH radicals (Reaction (2)) may be suggested (i.e. Cu-TiO<sub>2</sub>). On the contrary, in those experiments in which no effect is observed after adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> but the presence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions improves the catalytic activity, Reaction (5) may be favoured (i.e. Pd-TiO<sub>2</sub>). Furthermore, when using bare-TiO<sub>2</sub> the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not improve the organic degradation, while the presence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions worsens it.

To determine the reason of these different behaviours, FTIR studies have been conducted about the effect of irradiation and the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions on the acid molecule-catalyst surface interaction.

### 3.3. FTIR studies

Catalysts were impregnated with 200 ppm formic acid, 200 ppm of formic acid + 400 ppm of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 200 ppm formic acid + 200 ppm of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions aqueous solutions. Then, filtered, dried at room temperature and placed between two CaF<sub>2</sub> windows in a proper cell to be FTIR-analysed. Once the spectrum was obtained the cell was irradiated and analysed every 10 min. This way, the evolution of the adsorbed formic acid and surfacial hydroxyl groups was studied in the absence-presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and/or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions under irradiation. FTIR spectra have been obtained in regions between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup> and 2000–1000 cm<sup>-1</sup>.

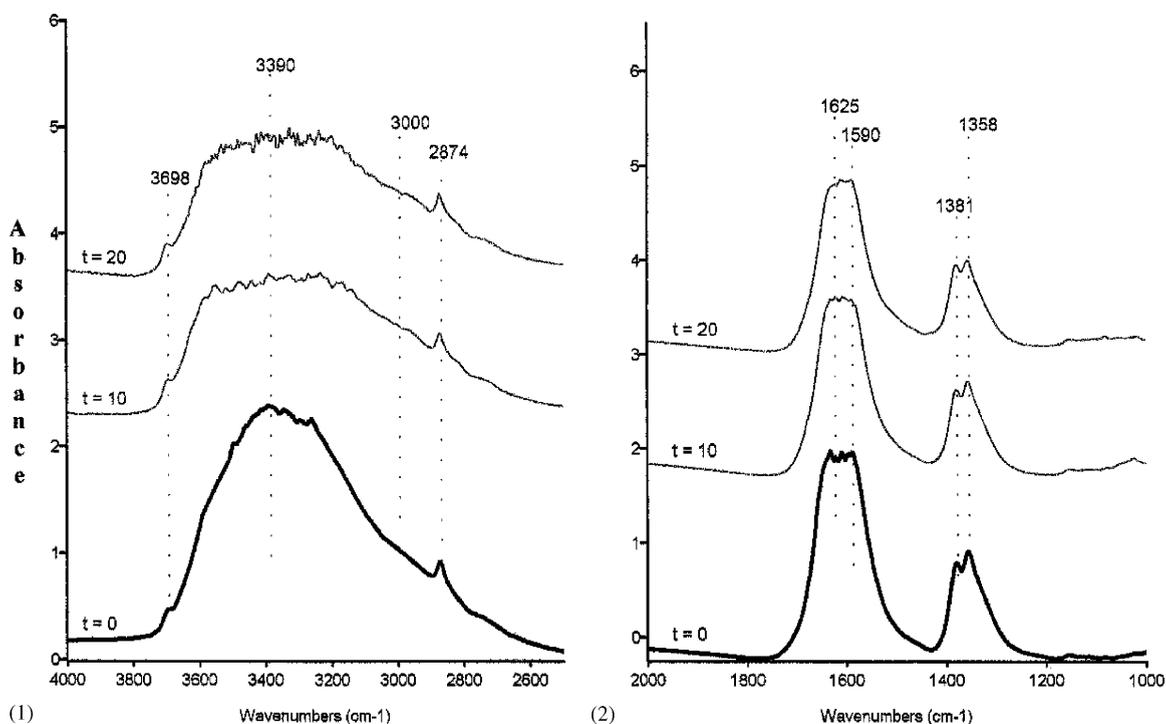


Fig. 2. FTIR study from the formic acid interaction and evolution under irradiation with bare-TiO<sub>2</sub> in the 4000–2500 cm<sup>-1</sup> (1) and 2000–1000 cm<sup>-1</sup> (2) regions.

### 3.3.1. Formic acid–water FTIR studies

Figs. 2–4 show FTIR the spectra from the formic acid interaction with the different catalysts.

**3.3.1.1. Bare-TiO<sub>2</sub> + formic acid.** Fig. 2 shows the spectra from the formic acid–bare TiO<sub>2</sub> interaction before and after being irradiated. During the first 20 min of irradiation the intensity of the bands corresponding to H-bounded hydroxyl groups (between 3500 and 3150 cm<sup>-1</sup>) is reduced (Fig. 2(1)). Also, in the 2000–1000 cm<sup>-1</sup> region a slight intensity reduction of the bands attributed to formates, 1590, 1381 and 1358 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ,  $\nu(\text{CH})$  and  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  vibrations, respectively [8,27] may be observed (Fig. 2(2)). After this, no band evolution was noticed.

Similar reductions of the bands attributed to the H-bounded hydroxyl groups have been described in other experiments [28]. Consequently, these groups might be responsible of the formation of •OH radicals needed in Reactions (1) and (6).

**3.3.1.2. Pd-TiO<sub>2</sub> + formic acid.** Fig. 3 shows the spectra from the formic acid–PdTiO<sub>2</sub> interaction before and after irradiation. In the before irradiation spectrum two bands located in the hydroxyl group region (Fig. 3(1)) and centred at 3668 and 3000 cm<sup>-1</sup> may be observed. During the first 20 min of irradiation the band at 3668 cm<sup>-1</sup> is shifted towards 3698 cm<sup>-1</sup>, while the 3000 cm<sup>-1</sup> band intensity is reduced. During the subsequent irradiation period the 3698 cm<sup>-1</sup> band is progressively shifted to lower wavenumbers (3668–3646 cm<sup>-1</sup>) and the 3000 cm<sup>-1</sup> band to higher ones (3126 cm<sup>-1</sup>). Also, a subtle darkening of the catalyst is observed during these studies.

The band centred at 3698 cm<sup>-1</sup> is attributed to isolated hydroxyl groups coordinated with Ti<sup>4+</sup> atoms. However, some authors have indicated that this band shift towards lower wavenumbers is due to a Ti<sup>4+</sup> atom charge defect [29,30]. Thus, it may be concluded that initially (at  $t = 0$ ) Ti<sup>4+</sup> atoms have a charge defect which is eliminated during the first 20 min of irradiation.

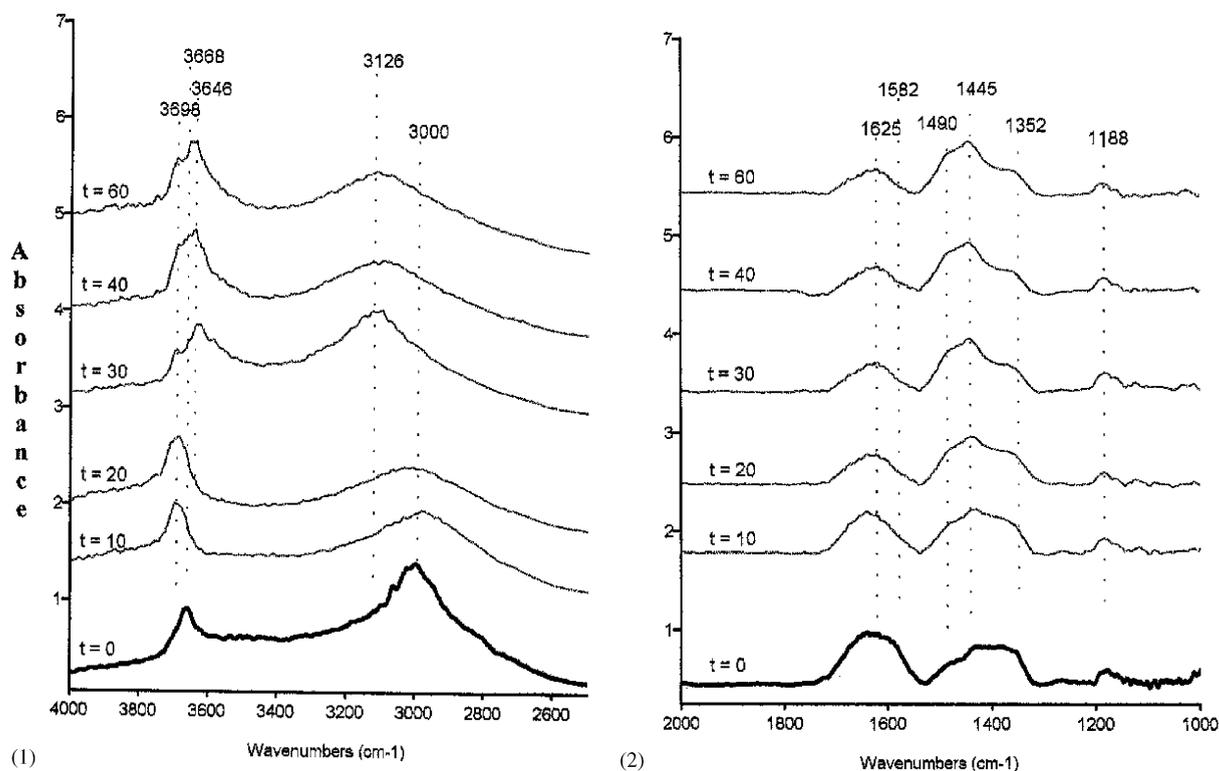


Fig. 3. FTIR study from the formic acid interaction and evolution under irradiation with Pd-TiO<sub>2</sub> in the 4000–2500 cm<sup>-1</sup> (1) and 2000–1000 cm<sup>-1</sup> (2) regions.

However, after these initial moments it seems that charge defects increase, considering the observed band shift towards lower wavenumbers (3646 cm<sup>-1</sup>). The 3000 cm<sup>-1</sup> band is attributed to physisorbed water molecules and the observed band shifts may also be explained by Ti atom redox state changes.

Furthermore, in the 2000–1000 cm<sup>-1</sup> region (Fig. 3(2)) new bands at 1490 and 1445 cm<sup>-1</sup> are obtained in addition to the formate proper bands at 1582 and 1352 cm<sup>-1</sup>, but slightly shifted with respect to those obtained with bare-TiO<sub>2</sub>. These new bands show increasing intensities during the first 30 min of irradiation and correlate quite well with ν(CH<sub>2</sub>) vibrations observed in other experiments with formaldehyde-methanol adsorbed on this catalyst. At this same time a short intensity reduction of the bands attributed to formates is noticed.

When the catalyst is irradiated Pd oxides may act as receptors and transmitters of the photogenerated electrons favouring Reaction (5). •H radicals photogen-

erated in this reaction could attack formic acid molecules adsorbed on the catalyst surface, to give the formaldehyde detected.



Thus, the lower efficiency obtained with this catalyst (Fig. 1(1)) might be explained by these counteracting processes, by which formic acid can be oxidised to CO<sub>2</sub>, and reduced to formaldehyde, with similar reaction rates.

**3.3.1.3. Cu-TiO<sub>2</sub> + formic acid.** Fig. 4 shows the spectra from the formic acid interaction with Cu-TiO<sub>2</sub> before and after irradiation. In the hydroxyl region of the before irradiation spectrum (Fig. 4(1)) and similarly to the observed with the catalyst Pd-TiO<sub>2</sub>, two main bands centred at 3673 and 3000 cm<sup>-1</sup> are observed. In this case no band shifts, but slight modifications of the band intensity are visible after irradiation. It must be pointed out the absence of

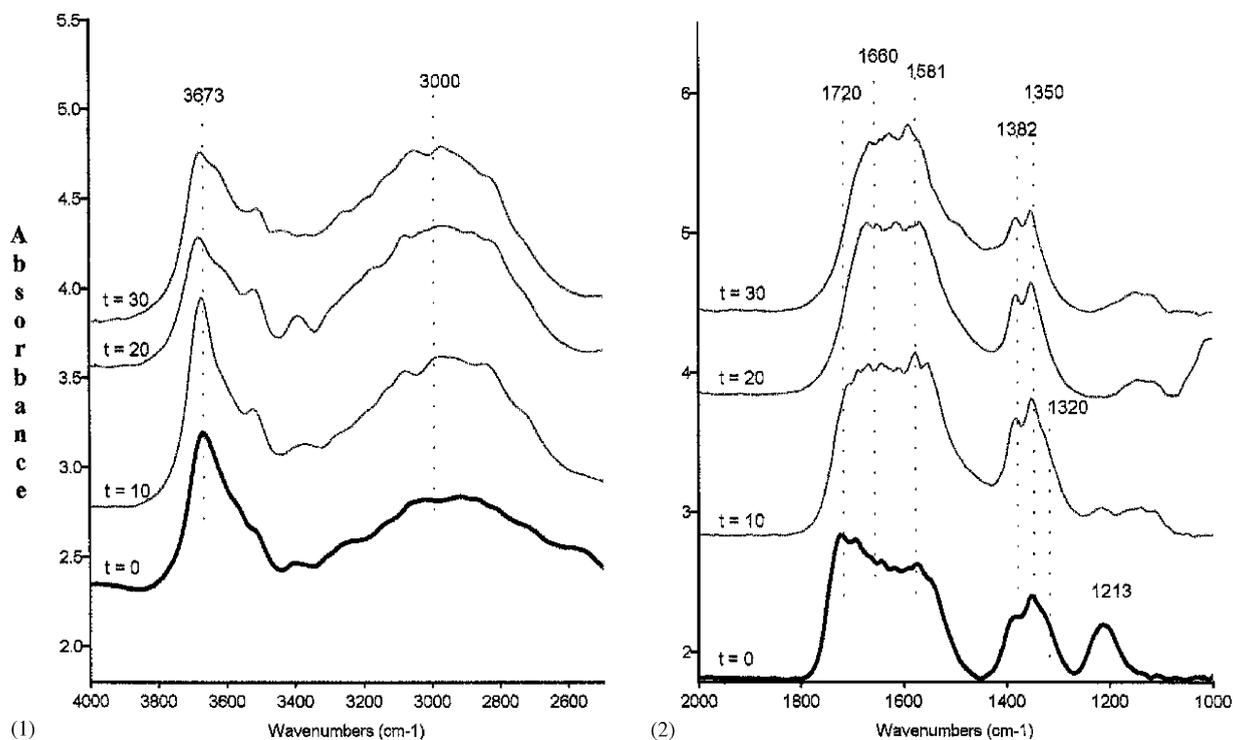


Fig. 4. FTIR study from the formic acid interaction and evolution under irradiation with Cu-TiO<sub>2</sub> in the 4000–2500 cm<sup>-1</sup> (1) and 2000–1000 cm<sup>-1</sup> (2) regions.

H-bounded hydroxyl groups, similarly to the obtained with Pd-TiO<sub>2</sub>. In the 2000–1000 cm<sup>-1</sup> region of the before irradiation spectrum (Fig. 4(2)) new bands attributable to physisorbed formic acid are found at 1720 and 1213 cm<sup>-1</sup>, in addition to bands attributed to formates which appear at slightly different wavenumbers from those obtained with bare-TiO<sub>2</sub> (1581, 1382, 1350 cm<sup>-1</sup>). After 10 min of irradiation these bands disappear, those from formates are increased and new ones at 1660 and 1140 cm<sup>-1</sup> attributable to physisorbed formaldehyde [15] are observed. Within the following few minutes of irradiation the formate-band intensity is reduced. Then, no change in the spectra is noticed. Similarly to the observed with Pd-TiO<sub>2</sub>, the catalyst grows darker during irradiation.

The slight band shift of isolated OH groups towards lower wavenumbers may also be indicative of Cu oxide interactions with formate molecules, but at a lower intensity than that observed with Pd. In this case, the lower catalytic efficiency obtained with this

catalyst with respect to bare-TiO<sub>2</sub> could also be explained by the absence of H-bounded hydroxyl group. Thus, Reaction (5) would be favoured. FTIR studies also show the presence of reduced species from formates as obtained from studies with Pd-TiO<sub>2</sub>, probably from •H radicals generated in Reaction (5).

Some authors have indicated that in formic acid aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> and Zn<sup>2+</sup> ions, the acid interaction with the catalyst surface differs from that with only TiO<sub>2</sub>, suggesting a simultaneous interaction of the acid molecule with both metals [31]. The shift of formate  $\nu_{(\text{COO}^-)_s}$  and  $\nu_{(\text{COO}^-)_{as}}$  vibration bands and those from isolated hydroxyl groups observed in studies with Pd-TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> may be explained by a similar interaction.

### 3.3.2. Formic acid + S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> FTIR studies

Figs. 5 and 6 show the FTIR spectra from the formic acid interaction with the catalysts in the presence of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions.

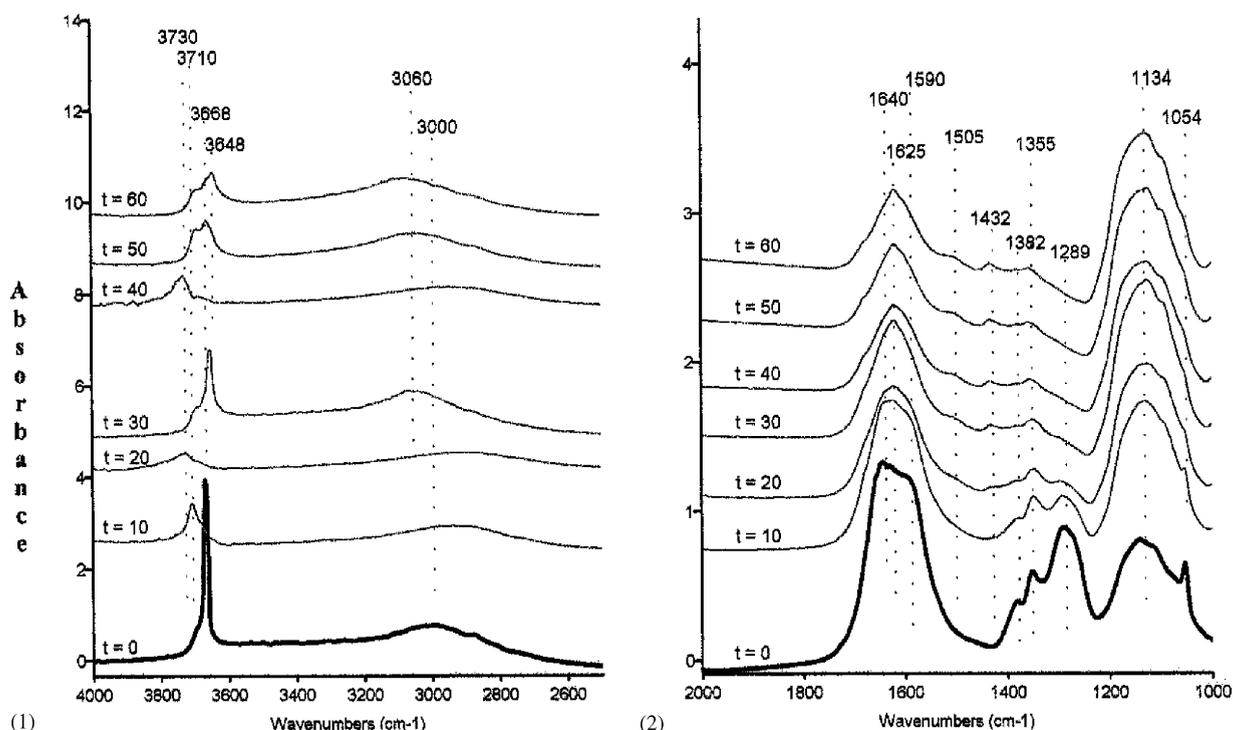
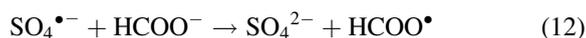
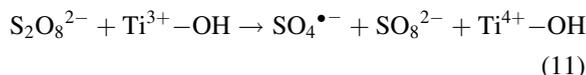
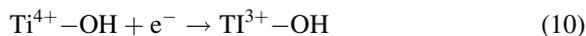


Fig. 5. FTIR study from the formic acid +  $S_2O_8^{2-}$  interaction and evolution under irradiation with bare- $TiO_2$  in the 4000–2500  $cm^{-1}$  (1) and 2000–1000  $cm^{-1}$  (2) regions.

3.3.2.1. *Bare- $TiO_2$  + formic acid +  $S_2O_8^{2-}$* . Fig. 5 shows the spectra from the formic acid interaction with bare- $TiO_2$  +  $S_2O_8^{2-}$  ions, before and after irradiation. In the OH group region (Fig. 5(1)) the before irradiation spectrum is quite similar to that obtained with the catalyst doped with Pd and Cu in studies with only formic acid. In this spectrum a remarkable intense band attributed to isolated OH groups at 3668  $cm^{-1}$  and a band at 3000  $cm^{-1}$  attributed to physisorbed water are observable. Furthermore, during the first 40 min of irradiation the oscillation between 3730 and 3668  $cm^{-1}$  of the band attributable to isolated OH groups is also shown. Then, these bands are progressively shifted towards lower wavenumbers (3648  $cm^{-1}$ ). In the 2000–1000  $cm^{-1}$  region of the before irradiation spectrum new bands appear at 1289, 1134 and 1054  $cm^{-1}$  in addition to bands from physisorbed water (1640  $cm^{-1}$ ) and formates (1590, 1382 and 1355  $cm^{-1}$ ). Bands at 1289 and 1054  $cm^{-1}$  are attributed to  $S_2O_8^{2-}$  ions, while the one at 1134  $cm^{-1}$  to  $SO_4^{2-}$  ions. After the first 40 min of irradiation

bands from physisorbed water (1640  $cm^{-1}$ ) and from  $S_2O_8^{2-}$  ions disappear, but those from  $SO_4^{2-}$  ions are increased. Also during this time, formate band intensity is progressively reduced and new bands appear at 1505 and 1432  $cm^{-1}$  which might be attributed to carbonates [15].

The hydroxyl group band shift towards 3730  $cm^{-1}$  observed during the first minutes of irradiation is attributable to the  $Ti^{4+}$  atom reduction [14]. Also,  $S_2O_8^{2-}$  ions are progressively eliminated and formate molecules degraded. From these results the following mechanism may be proposed for the first minutes of irradiation:



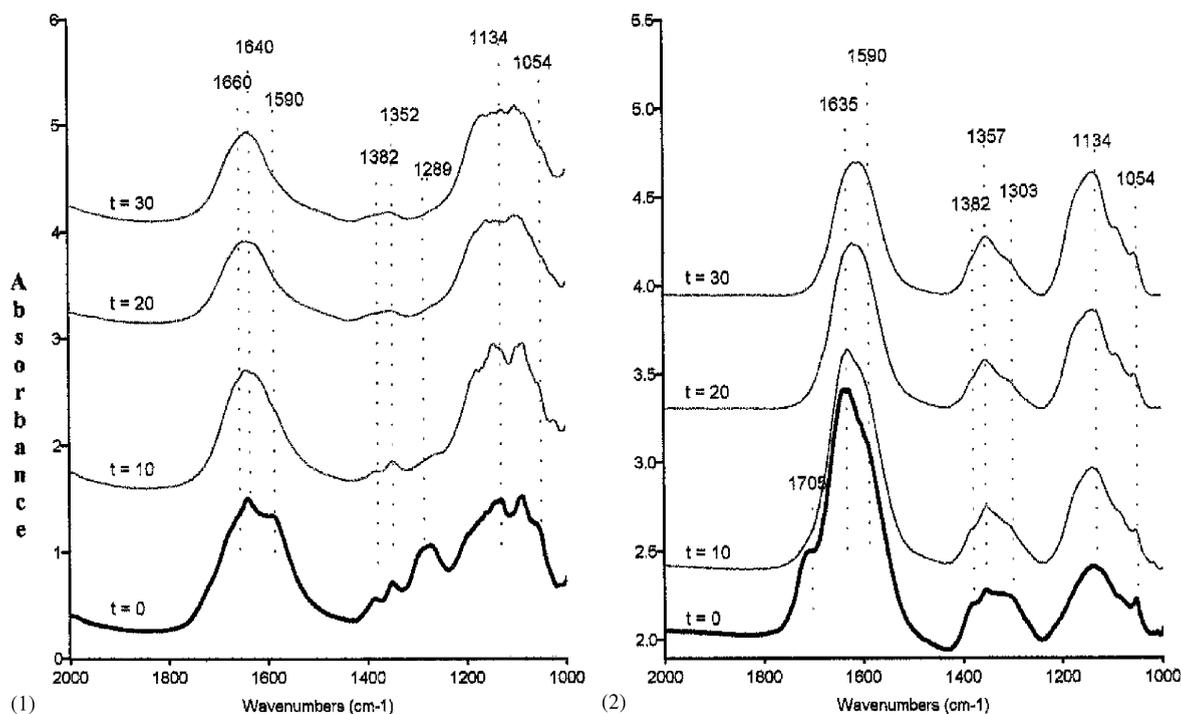
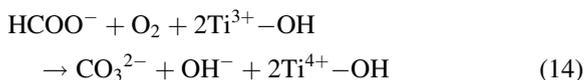


Fig. 6. FTIR study from the formic acid +  $S_2O_8^{2-}$  interaction and evolution under irradiation the 2000–1000  $cm^{-1}$  region with Pd-TiO<sub>2</sub> (1) and Cu-TiO<sub>2</sub> (2).



The initial formate  $\nu_{as}(COO^-)$  vibration shift could be given by the compound interaction with  $S_2O_8^{2-}$  ions.

However, after the first 20 min of irradiation new bands attributed to carbonates appear. Probably, the  $S_2O_8^{2-}$  ions surface concentration decrease favours the following reaction:



The isolated hydroxyl group band shift towards lower wavenumbers generated as a consequence of the  $Ti^{4+}$  atom charge defect observed after 40 min of irradiation, may also be produced by this reaction.

Hence, the lower catalytic efficiency of bare-TiO<sub>2</sub> +  $S_2O_8^{2-}$  (Fig. 1(2)) is attributed to the absence of the H-bounded hydroxyl group, favouring the process evolution through Reactions (12) and (13).

3.3.2.2. *Pd-TiO<sub>2</sub> + formic acid +  $S_2O_8^{2-}$* . Formic acid interaction spectra with Pd-TiO<sub>2</sub> +  $S_2O_8^{2-}$  ions are not clearly defined in the OH group region. However, in the 2000–1000  $cm^{-1}$  region of the before irradiation spectrum (Fig. 6(1)) formate bands (1590, 1382 and 1352  $cm^{-1}$ ) and those from  $S_2O_8^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$  ions at 1289 and 1134  $cm^{-1}$ , respectively are clearly observed. During the first 10 min of irradiation formate and  $S_2O_8^{2-}$  ion band intensity are notably reduced. After 20 and 30 min of irradiation  $S_2O_8^{2-}$  ion bands look more diffuse than those from formates. Also, very diffuse bands in the 1400–1300  $cm^{-1}$  region are noted.

In this catalyst, formate and  $S_2O_8^{2-}$  ion band intensity decreases much faster than in bare-TiO<sub>2</sub>. Possibly, Pd oxides may be acting as electron transmitters, now to yield  $SO_4^{\bullet-}$  radicals favouring Reactions (12) and (13).

3.3.2.3. *Cu-TiO<sub>2</sub> + formic acid +  $S_2O_8^{2-}$* . The before irradiation formic acid interaction spectrum with Cu-TiO<sub>2</sub> +  $S_2O_8^{2-}$  ions in the hydroxyl region

(4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ ), is dominated by a wide band centred at 3430  $\text{cm}^{-1}$  in the 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ . After irradiation this band intensity becomes slightly reduced. Furthermore, in the 2000–1000  $\text{cm}^{-1}$  region (Fig. 6(2)) physisorbed acid formic molecules may be observed (1705  $\text{cm}^{-1}$ ) in addition to typical formate bands (1590 and 1357  $\text{cm}^{-1}$ ). The  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ion band at 1289  $\text{cm}^{-1}$  is not clearly seen. After the first 10 min of irradiation the physisorbed formic band (1705  $\text{cm}^{-1}$ ) disappears and that from sulphate ion increases. Formate and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ion band intensity are slightly reduced at larger reaction times. In this case, Cu oxides may be also reacting with photogenerated electrons to enhance the yield of  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ions. The high H-bounded hydroxyl concentration on the catalyst surface may enhance their interactions with  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ions promoting Reaction (4) and the formation of radicals by means of Reaction (1). The fact that formate vibration band is not shifted may indicate that the interaction is only taking place with Ti atoms. Probably, this is why Reactions (12) and (13) are not taking place.

Results from this section suggest that formic acid degradation by bare-TiO<sub>2</sub> and Pd-TiO<sub>2</sub> in the presence of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ions, may be mainly controlled by the acid reaction with holes or  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radicals (Reactions (12)

and (13)). On the contrary, Cu-TiO<sub>2</sub> could be inhibiting these reactions and favour a degradation mechanism based on the attack of  $\bullet\text{OH}$  radicals generated by Reactions (1) and (4).

### 3.3.3. Formic acid-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> FTIR studies

Fig. 7 shows FTIR spectra from the formic acid interaction with the catalysts in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the 2000–1000  $\text{cm}^{-1}$  region. Since bands from hydroxyl groups are not well defined this region is not shown.

**3.3.3.1. Bare-TiO<sub>2</sub> + formic acid + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Fig. 7(1) shows the formic acid-bare-TiO<sub>2</sub> interaction spectrum between 2000 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ . In the before irradiation ( $t = 0$ ) spectrum bands at 1705 and 1213  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to physisorbed formic acid, and bands at 1590, 1389 and 1357  $\text{cm}^{-1}$  are typical from formate. During the first 20 min of irradiation formate bands become smaller, and later new bands attributed to carbonate appear (1510 and 1428  $\text{cm}^{-1}$ ). After 30 min of irradiation these bands become slightly increased. No subsequent modifications were detected.

During the first minutes of irradiation formates may be degraded by  $\bullet\text{OH}$  radicals generated by Reactions

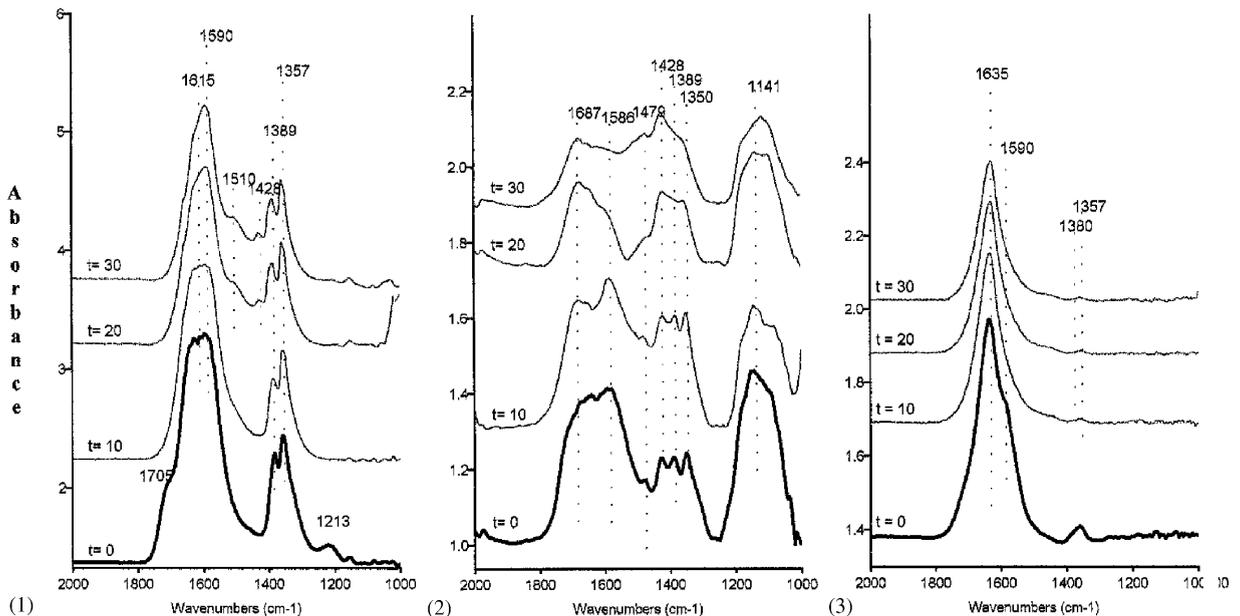
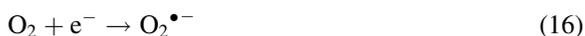
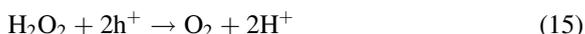


Fig. 7. FTIR study from the formic acid + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interaction and evolution under irradiation in the 2000–1000  $\text{cm}^{-1}$  region with TiO<sub>2</sub> (1), Pd-TiO<sub>2</sub> (2) and Cu-TiO<sub>2</sub> (3).

(1) and (2). However, also  $\text{H}_2\text{O}_2$  could be reacting with holes to give  $\text{O}_2$  molecules which are able to produce carbonates (Reaction (14)):



This may explain why this catalyst shows a slightly worse behaviour in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in comparison with that obtained in its absence (Fig. 1(1) and (3)).

**3.3.3.2. Pd-TiO<sub>2</sub> + formic acid + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Fig. 7(2) shows the spectra from the acid interaction with Pd-TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, before and after irradiation in the 2000–1000 cm<sup>-1</sup> region. In these spectra new bands at 1687, 1479 and 1141 cm<sup>-1</sup> are obtained in addition to those from formates and carbonates.

In this case, Pd oxides may scavenger the photo-generated electrons thus avoiding their reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules. The reaction of the latter with the holes (15) will produce O<sub>2</sub> which gives carbonates (Reaction (14)). Formaldehyde–methanol intermediate species (bands at 1687, 1479 and 1141 cm<sup>-1</sup>) would be generated by the same way as that in experiments with only formic acid. These processes may explain this catalyst low activity (Fig. 1(3)).

**3.3.3.3. Cu-TiO<sub>2</sub> + formic acid + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Spectra from these experiments are shown in Fig. 7(3). In the 2000–1000 cm<sup>-1</sup> region of the before spectrum bands from formates are very short compared with those from adsorbed water (1630 cm<sup>-1</sup>) and quickly disappear under irradiation.

Results from this section seem to indicate that in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formic acid degradation by bare-TiO<sub>2</sub> and Pd-TiO<sub>2</sub> becomes slightly hampered by the peroxide reaction with holes (Reaction (15)) favouring the formation of carbonates. On the contrary, it seems that with Cu-TiO<sub>2</sub>, reactions with holes are not favoured but those dominated by •OH radicals.

#### 4. Conclusions

In this study the large complexity and variety of processes occurring on a catalyst surface during the formic acid degradation has been shown. It has been determined that some of the different variables, which play an important role in such processes, are modified

by the presence or absence of certain dopants, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions.

From the numerous and complex processes observed it has been determined that:

- The formic acid interaction with the catalyst surface modifies the surfacial hydroxylic group distribution by different ways depending on the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. This determines the catalytic degradation efficiency.
- The formic degradation by •OH radicals seems to be directly related with the surfacial concentration of H-bounded hydroxyl groups.
- The simultaneous formate bonding to Ti and Pd or Cu atoms in each case, may favour the formic acid degradation by the organic reaction with holes.
- Pd and Cu oxide deposits on catalyst particles act as receptors and transmitters of electrons photogenerated by TiO<sub>2</sub>.
- The combination of catalyst doping (i.e. Cu-TiO<sub>2</sub>) with the addition of oxidising compounds notably improves the bare-TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency.

#### Acknowledgements

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (BQU2001-3872-CO2-02 and programa Ramón y Cajal 2003) and to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for the project ref. PI2001/131.

#### References

- [1] M. Seok Jeon, W.S. Yoon, H. Joo, T.K. Lee, H. Lee, Appl. Surf. Sci. 165 (2–3) (2000) 209.
- [2] V. Gesenhves, J. Photochem, Photobiol. A: Chem. 139 (2–3) (2001) 243.
- [3] C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Labort, Appl. Surf. Sci. 200 (1–4) (2002) 239.
- [4] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, G. Della Mea, G. Sberveglieri, Sens. Actuators B: Chem. 93 (1–3) (2003) 495.
- [5] H. Tsuji, T. Sagimori, K. Kurita, Y. Gotoh, J. Ishikawa, Surf. Coat. Techn. 158–159 (2002) 208.
- [6] D. Paola, E. García-López, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano, Catal. Tod. 75 (1–4) (2002) 87.
- [7] K. Venkata Subba Rao, B. Lavédrine, P. Boule, J. Photochem, Photobiol. A: Chem. 154 (2–3) (2003) 189.

- [8] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (1–2) (2001) 49.
- [9] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 113.
- [10] J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, C. Garriga i Cabo, J. Pérez Peña, *J. Mol. Catal.* 197 (2003) 157.
- [11] R.I. Bickley, J.S. Lees, R.J.D. Tilley, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 377.
- [12] M. Primet, P. Pichat, M. Mathieu, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1216.
- [13] G. Martra, *Appl. Catal. A. Gener.* 200 (2000) 275.
- [14] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9842.
- [15] A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Ed John Wukwy and Sons 1990.
- [16] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Langmuir* 15 (1999) 2402.
- [17] C. Morterra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 1617.
- [18] G. Munuera, F. Moreno, J.A. Prieto, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 78 (1972) 113.
- [19] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 215 (2004) 153.
- [20] V. Augugliaro, E. Davi, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *Appl. Catal.* 65 (1990) 101.
- [21] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem Photobiol. C: Photoch. Rev.* 1 (2000) 1.
- [22] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, *J. Photochem, Photobiol. A* 56 (1991) 113.
- [23] E.L. Butler, A.P. Davis, *J. Photochem, Photobiol. A* 70 (1993) 273.
- [24] M.I. Abdullah, E. Eck, *Wat. Res.* 30 (1996) 1813.
- [25] P.S. Wangersky, *Marine Chem.* 41 (1993) 61.
- [26] B. Kraetler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2239.
- [27] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *J. Catal.* 219 (2003) 219.
- [28] A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro, K.L. Yeung, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* 202 (2001) 413.
- [29] C. Contescu, V.T. Popa, J.A. Schwarz, *J. Colloid Interfase Sci.* 180 (1996) 149.
- [30] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61.
- [31] C.R. Chenthamarakshan, H. Yang, Y. Ming, K. Rajeshwar *Electroanal. Chem.* 494 (2) (2000) 79.

## 4.10.- Conclusiones del estudio con los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub>

Las principales conclusiones obtenidas del estudio “FTIR study of formic acid interaction with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Pd and Cu in photocatalytic process” son:

- 1.- La interacción del ácido fórmico con la superficie del catalizador modifica la distribución superficial de los grupos hidroxilos de diferente forma dependiendo de la presencia o ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup>. Estos cambios determinan la eficiencia fotocatalítica.
- 2.- La degradación del ácido fórmico mediante radicales ·OH parece estar directamente relacionada con la concentración superficial de grupos hidroxilos enlazados mediante puentes de hidrógeno.
- 3.- El enlace simultáneo ente los átomos de Ti y Pd ó Ti y Cu parece favorecer la degradación directa del ácido fórmico con los huecos.
- 4.- La combinación de los catalizadores dopados Pd-TiO<sub>2</sub> ó Cu-TiO<sub>2</sub> con los oxidantes estudiados mejoran significativamente la eficiencia fotocatalítica.

### 4.10.1.- Repercusiones científicas

El manuscrito “FTIR study of formic acid interaction with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Pd and Cu in photocatalytic proces” ha sido citado en 7 publicaciones científicas diferentes [78-84] destacando distintos aspectos desarrollados en esta investigación:

- La caracterización espectroscópica realizada y el tipo de interacción [78, 82].
- El comportamiento fotocatalítico observado [81].

- El diseño y desarrollo de nuevos trabajos de investigación llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [80].
- Como referencia general en el momento de introducir los sistemas Pd-TiO<sub>2</sub> o Cu-TiO<sub>2</sub> [79, 83].

#### 4.11.- Bibliografía

1. M.R. Hoffmann, S.C. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
2. A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
3. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
4. E. Pelizzetti, N. Serpone, *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1989.
5. A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 503.
6. M. Anpo, H. Yamashita, in: M. Anpo (Ed.), *Surface Photochemistry*, Wiley, Chichester, (1996) 117.
7. P. V. Kamat., *Chem. Rev.* 93 (1993) 267.
8. D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
9. A. Fujishima, N. T. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
10. J. M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
11. L. Y. Shi, C. Z. Li, D. Y. Fang, J. P. Zhang, Y. H. Zhu, A. P. Chen. *J. Inorg. Mater.* 14 (1999) 718.
12. R. Bickley, T. González-García, J. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178.
13. D. Beydoun, H. Tse, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 177 (2002) 265.
14. M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000) 202.
15. M. R. Dhananjeyan, V. Kandavelu, R. Renganathan, *J. Mollec. Catal. A: Chem.* 151 (2000) 217.
16. G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, X. Ding, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 102.
17. N. I. Al Salim, S. A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A. J. McQuillam, A. M. Mills, M. J. Ryan, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 2358.
18. H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M Koo, Y. C. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 37.

19. A. Sclafani, J. M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A 113 (1998) 181.
20. A. Wold, Chem. Mater. 5 (1993) 280.
21. W. Mu, J. M. Herrmann, P. Pichat, Catal. Lett. 3 (1989) 73.
22. G. Al-Sayyed, J. C. D'Oliveira, P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A 58 (1991) 99.
23. V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, J. Photochem. Photobiol. A 148 (2002) 233.
24. L. Palmisano, A. Sclafani, in: M. Schivello (Ed.), *Heterogeneous Photocatalysis*, vol 3, John Wiley & Sons, Chichester, (1997) 109 (Chapter 4).
25. V. Brezová, A. Blaková, L. Karpinski, J. Groková, B. Havlínová, V. Jorík, M. Ceppan, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 109 (1997) 177.
26. H. Tahiri, Y. A. Ichou, J. M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 114 (1998) 219.
27. A. Blaková, I. Csölleová, V. Brezová, J. Photochem. Photobiol. A: Chem 113 (1998) 219.
28. M. I. Litter, Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89.
29. K. Wilke, H. D. Breuer, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 121 (1999) 49.
30. J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. Gonzales-Elipse, A. Fernandez, Appl. Catal. B 13 (1988) 72.
31. H. M. Cheng, J. M. Ma, Z. G. Zhao, L. M. Qi, Chem. Mater. 7 (1995) 663.
32. H. E. Chao, Y. U. Yun, H. U. Xingfang, A. Larbot, J. of the European Ceramic Society 23 (2003) 1457.
33. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, J. Molec. Catal. A: Chem 216 (2004) 35.
34. V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, Langmuir 19 (2003) 469.
35. J. C. Xu, Y. L. Shi, J. E. Huang, B. Wang, H. L. Li, J. Molec. Catal. A: Chem. 219 (2004) 351.
36. G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, J. Am Chem Soc. 107 (1985) 8054.
37. I. H. Teeng, W. C. Chang, J. C. S. Wu, Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 37.
38. J. A. Navio, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodriguez, M. I. Litter. Appl. Catal. A: General. 177 (1999) 191.
39. Z. H. Yuan, J. H. Jia, L. Zhang, Mater. Chem. Phys. 73 (2002) 323.

40. T. Lopez, R. Gomez, G. Pecci, P. Reyes, X. Bokhimi, O. Novaro, *Mater. Lett.* 40 (1999) 59.
41. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol.* 148 (2002) 257.
42. K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1660.
43. J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2394.
44. T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5845.
45. G. Wu, G. Liu, T. Lin, J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1379.
46. A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. A* 113 (1998) 181.
47. S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, *Vacuum* 65 (2002) 155.
48. D.H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song, K. S. Lee, *J. All. Comp.* 375 (2004) 259.
49. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A* 104 (1997) 1.
50. M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, M. Rachimoellah, *Chem. Eng. Commun* 93 (1990) 167.
51. M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 61 (1991) 269.
52. M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 67 (1992) 337.
53. M. Fujishira, Y. Satoh, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 666.
54. K.I. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015.
55. K.I. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2023.
56. T. Wei, C. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 69 (1992) 241.
57. J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Catal.* 113 (1988) 72.
58. I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras, *J. Catal.* 220 (2003) 127.

59. I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 187.
60. J.A. Navío, G. Colón, M. I. Litter, G.N. Bianco, *J. Mol. Catal.* 106 (1996) 267.
61. K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *Advances in Environmental Research* 6 (2002) 471.
62. F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 54 (1999) 119.
63. J.A. Stapley and J.N. BeMiller, The Ruff degradation: a review of previously proposed mechanisms with evidence that the reaction proceeds by a Hofer-Moest-type reaction *Carbohydrate Research* 342 (3-4), (2007) pp. 407-418.
64. W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler and S.E. Pratsinis, Flame sprayed visible light-active Fe-TiO<sub>2</sub> for photomineralisation of oxalic acid *Catalysis Today* 120 (2), (2007) pp. 203-213.
65. C. Trapalis, M. Gartner, M. Modreanu, G. Kordas and M. Anastasescu, Stabilization of the anatase phase in TiO<sub>2</sub>(Fe<sup>3+</sup>, PEG) nanostructured coatings *Applied Surface Science* 253 (1 SPEC. ISS.) (2006), pp. 367-371.
66. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, and J. Pérez Peña, Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols *Applied Surface Science* 252 (23), (2006) pp. 8193-8202
67. E. Portjanskaja, S. Preis and J. Kallas, Aqueous photocatalytic oxidation of lignin and humic acids with supported TiO<sub>2</sub> *International Journal of Photoenergy* (2006), art. no. 85927.
68. K.-J. Xu, X.-C. Yang and Z.-M. Li, Influence of different ion dopants on photocatalysis of nano-TiO<sub>2</sub> coating film *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals* 16 (5) (2006) pp. 847-852.
69. J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang and L. Zhang, Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr<sup>3+</sup>, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (3-4) (2006) pp. 329-335.
70. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez and J. Pérez. Peña, The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol *Applied Catalysis A: General* 299 (1-2) (2006) pp. 274-284.

71. S. Hamad, C.R.A. Catlow, S.M. Woodley, S. Lago and J.A. Mejías, Structure and stability of small TiO<sub>2</sub> nanoparticles *Journal of Physical Chemistry B* 109 (33), (2005) pp. 15741-15748.
72. H.-F. Lin, S.-C. Liao and S.-W. Hung, The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 174 (1)(2005) pp. 82-87.
73. A.A. Ismail, Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (1-2)(2005) pp. 115-121.
74. H. Mešťánková, G. Mailhot, J. Jirkovský, J. Krýsa and M. Bolte, Mechanistic approach of the combined (iron-TiO<sub>2</sub>) photocatalytic system for the degradation of pollutants in aqueous solution: An attempt of rationalisation *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (4) (2005) pp. 257-265.
75. J. Araña, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, Role of Cu in the Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes *Catalysis Today* 101 (3-4 SPEC. ISS.) (2005) pp. 261-266.
76. J. Araña, Garriga i Cabo, C., J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián and J. Pérez-Peña, FTIR study of formic acid interaction with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Pd and Cu in photocatalytic processes *Applied Surface Science* 239 (1)(2004) pp. 60-71.
77. M. Izakovič and J. Šíma, Photoredox chemistry of iron(III) oxalato complexes with N,N'-1,1-R<sub>2</sub>-ethylenebis(R'-salicylideneiminato) ligands *Acta Chimica Slovenica* 51 (3 (2004) pp. 427-436.
78. Z. Yu and S.S.C Chuang, In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub> *Journal of Catalysis* 246 (1) (2007) pp. 118-126
79. L.Y. Zou, Y. Luo and E.J. Hu, Using titania photocatalysts to degrade toluene in a combined adsorption and photocatalysis process *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 10 (1) (2007) pp. 31-36
80. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián and J. Peña, Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols *Applied Surface Science* 252 (23) (2006) pp. 8193-8202.

- 81.** G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo and J.A. Navío, Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (1-2)(2006), pp. 41-51.
- 82.** G Zhang, X.Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, S. Ouyang, H. Liu and B. Hu, Characterization and photocatalytic activity of Cu-doped K<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (1-2) (2006) pp. 109-116.
- 83.** Y. Luo, L. Zou and E. Hu, Enhanced degradation efficiency of toluene using titania/silica photocatalysis as a regeneration process *Environmental Technology* 27 (4) (2006) pp. 359-366.
- 84.** X.-Q.Gong, A. Selloni and A. Vittadini, Density functional theory study of formic acid adsorption on anatase TiO<sub>2</sub>(001): Geometries, energetics, and effects of coverage, hydration, and reconstruction *Journal of Physical Chemistry B* 110 (6) (2006) pp. 2804-2811.

# **5. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL $\text{TiO}_2$ SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO (CA)**



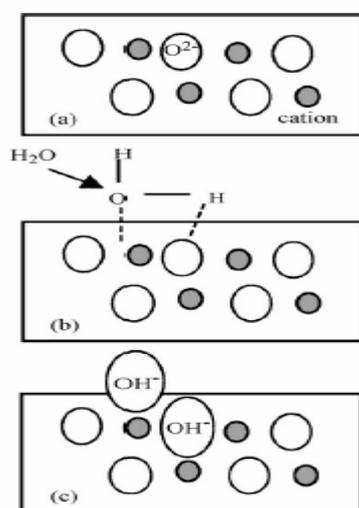
## 5. Caracterización y actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> soportado sobre carbón activo (CA)

### 5.1.- Introducción

Tras las investigaciones llevadas a cabo en el campo de la fotocatálisis, se ha demostrado que no se ha sintetizado aún un catalizador universal cuya eficiencia fotocatalítica sea máxima para el tratamiento de todos los sustratos. Tal como se ha visto en el capítulo anterior, el dopado del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 mejora significativamente la degradación fotocatalítica de determinadas moléculas en fase acuosa pero también empeora la degradación de otras. Así se ha indicado que la presencia del dopante en la superficie de este semiconductor reduce el área superficial, modifica la distribución y tamaño de los poros, puede neutralizar determinados centros activos, etc. [1-5]. Por tanto, en la presente Tesis Doctoral se abordó también una nueva estrategia para mejorar el rendimiento fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> consistente en soportarlo sobre una superficie inerte con una alta área superficial.

El soporte del catalizador sobre un material inerte ha sido utilizado ya en diferentes procesos catalíticos para mejorar la eficiencia del mismo. Por ejemplo, el paladio másico en general no es un buen catalizador para la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, mientras que este producto se obtiene con alta selectividad con catalizadores de paladio soportado en distintos óxidos como MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> [6-9]. Este cambio en el comportamiento catalítico del paladio se ha atribuido a la estabilización en la superficie del soporte de especies Pd<sup>n+</sup>. El hecho de que una modificación electrónica, observada en estos y otros estudios de catalizadores soportados provoque modificaciones tan importantes en su comportamiento catalítico ha impulsado también la aplicación de este tipo de sistemas a los procesos fotocatalíticos. Este mismo procedimiento de depositar al catalizador sobre un soporte en principio inerte también se ha llevado a cabo en estudios fotocatalíticos en donde se han determinado modificaciones de las propiedades químico-físicas superficiales que dan lugar a un cambio en la actividad. De esta forma, cuando se

utilizan adsorbentes como soporte del catalizador fotoactivo, se persigue principalmente un doble objetivo: por un lado, el aumento en el tamaño de la partícula fotoactiva y, por otro lado, favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y el catalizador, lo que supone pre-concentrar el contaminante sobre la superficie de degradación, transformando un problema de tres dimensiones en otro de tan solo dos dimensiones. Así por ejemplo, Guan [10] han mostrado que al soportar el  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  se modifica la acidez superficial y con ello mejora la actividad fotocatalítica. En este estudio se indica que el aumento de acidez de la superficie  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  permite la mayor formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  dado que la superficie estará más hidroxilada (Figura 5.1.)



**Figura 5.1.** Adsorción de agua en la superficie con carácter de ácido de Lewis [10].

Por su parte, Matyanov et al. [11] indican que el soportado del  $\text{TiO}_2$  en  $\text{SiO}_2$  aumenta el rendimiento cuántico del catalizador. También estudios realizados con  $\text{TiO}_2$  soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12] muestran que la presencia del soporte da lugar claramente a modificaciones en la morfología y valencia del Ti superficial.

Sin embargo, el procedimiento de soporte del semiconductor, en general, no es sencillo. Por ello se han desarrollado numerosas investigaciones con objeto de determinar las mejores estrategias para llevar a cabo tal objetivo. Como se ha indicado anteriormente, al igual que en otros ámbitos de la catálisis, se ha observado que el procedimiento de síntesis y soporte del  $\text{TiO}_2$  marca de forma determinante las alteraciones y propiedades químico-físicas del mismo. De hecho al igual que en

cualquier nuevo proceso de síntesis de un fotocatalizador las variables que se intentan optimizar en general para aumentar la efectividad del proceso fotocatalítico son [13-16]:

- Intensidad de radiación absorbida por el catalizador
- Tasa de formación y recombinación de pares e-h
- Tasa de transferencia de carga en las especies químicas
- Tasa de difusión
- Adsorción/desorción del reactivo y el producto
- pH de la disolución
- Concentraciones de reactivo y catalizador
- Presión de oxígeno

## **5.2.- Métodos y efectos de la síntesis de fotocatalizadores soportados**

La preparación de los catalizadores soportados, al igual que en el caso de los catalizadores dopados, no está estandarizada, y el estudio de la bibliografía al respecto muestra un gran número de metodologías. Incluso para la preparación de cada soporte existe una gran variedad de técnicas.

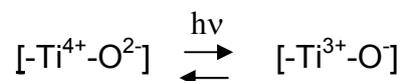
### **5.2.1.- Catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>**

El óxido metálico más utilizado para el estudio de la eficiencia de los catalizadores soportados ha sido la sílice (SiO<sub>2</sub>), si bien también hay estudios acerca de otros soportes inertes, como puede ser el carbón activado, las arcillas (generalmente zeolitas) o la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Con este sistema se han desarrollado y optimizado distintos procesos de síntesis que se detallan a continuación.

- Superficie de SiO<sub>2</sub> recubierta de TiO<sub>2</sub> y dopada con elementos metálicos [17]: Estos sistemas se preparan con gel de sílice tratado con una disolución de tetrabutiltitanato en ciclohexano y secado a distintas temperaturas. El TiO<sub>2</sub> depositado puede a su vez ser modificado mediante la adición de metales (cobre, hierro, cobalto y níquel), de forma que se consigue un catalizador dopado y soportado. La eficacia de este catalizador ha sido probada mediante la degradación de diferentes tintes, como el Rojo Brillante (K-2G) y el Azul Catiónico (X-GRL). Los resultados obtenidos muestran que el catalizador soportado es más activo que el TiO<sub>2</sub> sin soportar para la eliminación de ambos tintes azoicos. La adición de especies metálicas mediante la fotodeposición que parece ser la técnica más efectiva [18-20], debido a que colorea la superficie del catalizador soportado, lo que produce un desplazamiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda y una mejora de la degradación, aunque en este caso la eficiencia depende del tinte a degradar y de la especie metálica depositada. Para la degradación del tinte K-2G, se ha observado una mejor eliminación del contaminante para los catalizadores tratados con Fe, Co y Ni, *pero una disminución de la eficiencia para el catalizador dopado con Cu*, siempre teniendo en cuenta la referencia del TiO<sub>2</sub> soportado sobre sílice y sin dopar. Para la degradación del X-GRL, sólo se observa aumento de la eficacia de degradación en el caso del catalizador tratado con Fe.
- Superficie de SiO<sub>2</sub> recubierta de TiO<sub>2</sub> y dopada con metales nobles [21]: La preparación del soporte es similar a la descrita en el anterior apartado, aunque en este caso el dopado superficial se realiza con metales nobles: platino, paladio y plata. Al estudiar la degradación de los tintes azoicos K2G y CBX, se observa que la introducción de los metales modifica las propiedades superficiales y da efectividad selectiva al material obtenido, ya que cada tinte responde de modo preferente a uno de los catalizadores, comportándose con el resto del mismo modo que con el catalizador soportado aunque sin dopar. De hecho, estos autores indican [21] que la formación del TiO<sub>2</sub> (predominantemente anatasa) sobre el sustrato de sílice parece tener lugar por el anclaje de la fase de TiO<sub>2</sub> mediante enlaces Ti-O-Si. De esta forma, también determinaron que cuando el catalizador TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> se excita con

radiación UV a longitudes de onda de 300 nm un electrón era transferido desde el átomo de oxígeno [ $O^{2-}$ ] a un ion de titanio [ $Ti^{4+}$ ] para formar un estado excitado de transferencia de carga [ $-Ti^{4+}-O^{2-}$ ].



- Aerogel y sol-gel de  $TiO_2-SiO_2$  [18-20]: Esta preparación modifica la estructura interna del  $TiO_2$ , y la eficiencia de este preparado, comparada con la del  $TiO_2$  obtenido de la misma forma (preparación sol-gel habitual [22]) es mayor para la degradación de 3 derivados para-fenólicos: p-clorofenol, p-nitrofenol y ácido 4-hidroxibenzoico. Se comprueba que la eficacia del catalizador no está relacionada con el área superficial (ya que el área superficial del gel de  $TiO_2$  es 3 veces menor que la del gel de  $TiO_2/SiO_2$ ), ni con el punto cero de carga o el volumen de los poros sino más bien depende del tipo de contaminante.

Sin embargo, en algunas ocasiones no se ha observado mejoría en la actividad fotocatalítica al soportar este semiconductor sino todo lo contrario. Así Chhor et al. [23] realizaron un estudio de la fotoreactividad del  $TiO_2$  soportado en sílice (SD450  $TiO_2$ ) con diferentes catalizadores comerciales (Degussa P-25, Hombikat UV100 y Acros), mediante la degradación de fenol y ácido salicílico, llegándose a la conclusión de que la mayor eficiencia se observa cuando los  $\cdot OH$  en la superficie del catalizador son abundantes. Esto se puede conseguir controlando las condiciones experimentales y la preparación del catalizador. Para este estudio, el  $TiO_2$  comercial Degussa P-25 resultó ser el más efectivo, seguido del SD450  $TiO_2$ . El resto de catalizadores comerciales presentaban una menor concentración de  $\cdot OH$  superficial, por lo que eficiencia era menor. Una conclusión similar se desprende del estudio de degradación del ácido Acético degradado utilizando un sol-gel de  $TiO_2$  con 10-20% de sílice [19] en el que se determina una mayor concentración de  $\cdot OH$  en superficie aumenta la fotoactividad, y esto puede conseguirse controlando la acidez del catalizador, ya que un aumento de la acidez superficial (conseguido por la adición de sílice) aumenta la hidrofiliidad y por tanto la absorción de  $\cdot OH$ .

En este sentido Alvarez-Herrero et al. [24] mediante el estudio de las propiedades ópticas de los catalizadores comprobaron que una variación en el grado

de humedad a nivel experimental influye en la cantidad de agua absorbida sobre el catalizador por lo que influye también directamente en la cantidad de ·OH superficial y en la eficiencia fotocatalítica.

Por su parte, el estudio de la eliminación mediante fotocatálisis del tinte Naranja Ácido 7 (AO7), utilizando como catalizadores TiO<sub>2</sub> comercial (P-25) y TiO<sub>2</sub> soportado en sílice sintetizado como sol-gel [25] demuestra que el catalizador soportado aumenta la eficiencia porque la adsorción del contaminante sobre el catalizador mejora (aumenta al doble), lo que resulta un requisito para la degradación [26]. Además en este estudio se ha observado uno de los objetivos importantes para optimizar los procesos fotocatalíticos que es la separación del catalizador. Así estos autores observaron que el mayor tamaño de las partículas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dan lugar a una mejor decantabilidad.

También se ha determinado mediante el estudio de degradación del tricloroetileno (TCE) utilizando como catalizadores preparados sol-gel de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> [27] que la eficiencia depende de la cantidad de fase cristalina de anatasa que contenga el catalizador lo que supone menor cantidad de defectos [28, 29].

### **5.2.2.- Catalizadores soportados en zeolitas**

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms. También se dice, que una zeolita es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones voluminosos y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible. Las zeolitas están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con SiO<sub>4</sub> en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Las

propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas.

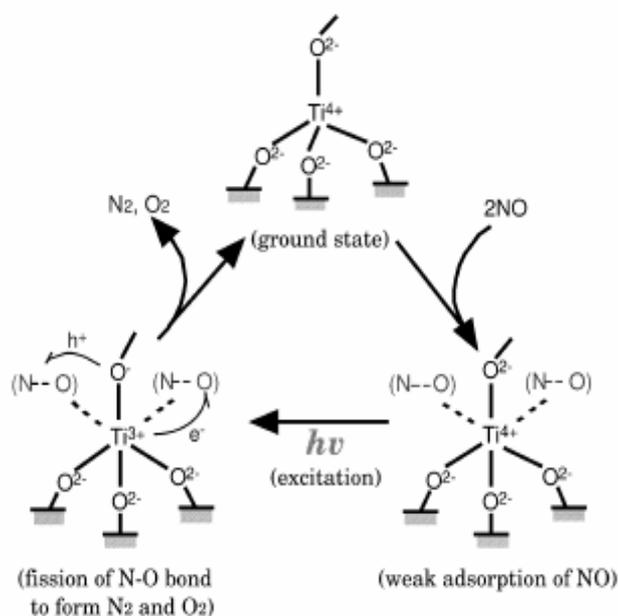
Estos materiales se caracterizan por las siguientes propiedades que los hacen muy atractivos para su uso como soporte:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen de poros vacíos cuando es deshidratado.
- Estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
- Propiedades de intercambio del catión.
- Presencia de canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.
- Habilidad de absorber gases y vapores.
- Propiedades catalíticas.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares. El efecto del uso de zeolitas como soporte del  $\text{TiO}_2$  ha sido expuesto en numerosas investigaciones.

Así Masakazu y co. [30, 31] han puesto de manifiesto que estos sistemas al igual que los de sílice dan lugar a una mayor dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  lo cual lleva consigo un mayor rendimiento fotocatalítico.

Esta alta dispersión permite optimizar procesos de degradación como los ilustrados en la Figura 5.2.



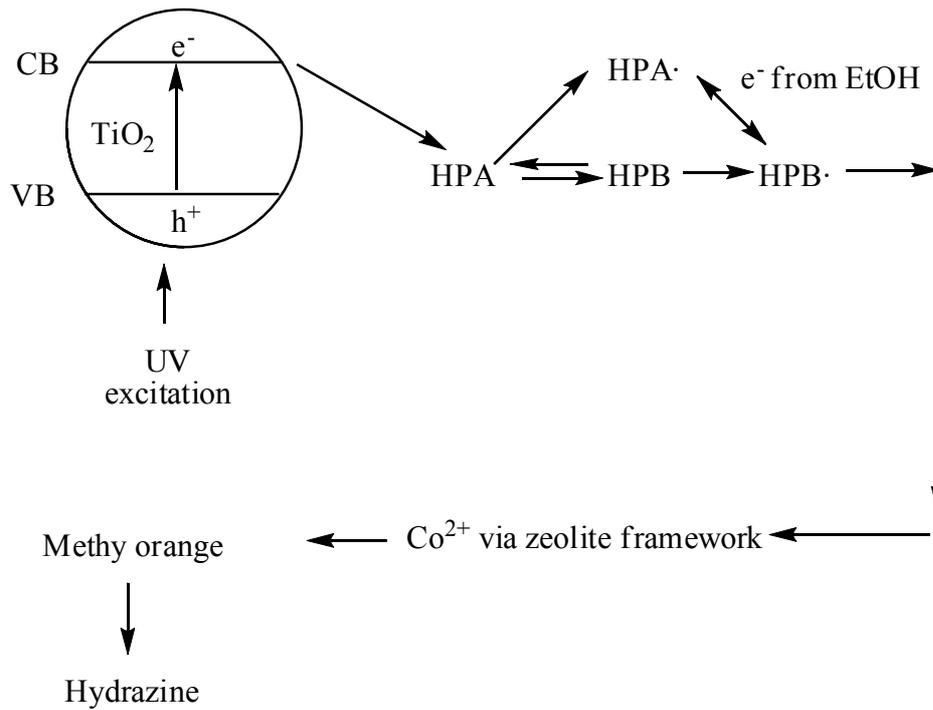
**Figura 5.2.** Mecanismo de fotodescomposición de NO en partículas de  $\text{Ti}^{4+}$  altamente dispersas [30, 31].

Por su parte, Shankar et al. [32] han determinado que las zeolitas son capaces de deslocalizar los electrones fotogenerados por el  $\text{TiO}_2$  mejorando la degradación fotocatalítica del ácido 2,4-dicloro-fenoxi -acético. Del mismo modo Bhattacharyya et al. [33] han demostrado que el  $\text{TiO}_2$  depositado sobre zeolitas es más eficiente en la degradación de orange II que el  $\text{TiO}_2$  convencional.

Además Fukahori et al. [34] han determinado un aspecto más que incentiva el uso de sistemas  $\text{TiO}_2$ -zeolitas como es el hecho de que algunos intermedios de degradación pueden ser más tóxicos que el compuesto parental o ralentizar el proceso por competir por centros de adsorción. Sin embargo, estos autores han determinado que la mayoría de los intermedios de degradación, en los estudios que ellos han realizado, son capturados por las zeolitas y posteriormente descompuestos por la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ .

Otros estudios [35] atribuyen la mejora observada en la actividad catalítica de sistemas  $\text{TiO}_2$ -zeolitas a la capacidad de estas últimas para adsorber agua que como han indicado otros autores [24] es un aspecto muy importante en los procesos fotocatalíticos.

Por su parte también se han referenciado trabajos [36] en los que se ha observado que en estos sistemas las zeolitas son capaces de retardar la recombinación del par  $e^-/h^+$  transfiriendo los electrones fotogenerados y promoviendo la fotoreducción del naranja de metilo (Figura 5.3).



**Figura 5.3** . Esquema de la fotoreducción del naranja de metilo en sistemas  $\text{TiO}_2$ /zeolitas [36]

### **5.2.3.- Catalizadores soportados en carbón activo (CA)**

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura. Más aún, las necesidades específicas de la industria pueden ser satisfechas mediante la posibilidad de preparar estos materiales con una gran variedad de formas físicas, tales como polvo, granular, extrusionado, fibra, fieltro e incluso tela. Por otra parte, mediante la adecuada selección del precursor, método de activación y control de las variables del proceso de fabricación, las propiedades adsorbentes del producto pueden ser adaptadas para satisfacer necesidades tan diversas como la purificación de aguas potables o el control de las emisiones de la combustión de la gasolina en automóviles.

Desde el punto de vista estructural, el carbón activado se puede definir como un material carbonoso poroso que ha sido preparado por reacción de un precursor carbonoso con gases, a veces con la adición de productos químicos (por ejemplo, ácido fosfórico, cloruro de cinc, hidróxido potásico, etc.) durante y después de la carbonización, para aumentar la porosidad. La estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, los espacios entre las cuales constituyen la porosidad (Figura 5.4). Esta ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impide la reordenación de la estructura para dar grafito, aun cuando se someta a tratamiento térmico hasta 3000°C. Esta característica del carbón activado es precisamente la que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y, al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción.



**Figura 5.4** Fotografía de una partícula de carbón activo [37]

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados. Los tamaños de los poros van desde los más pequeños, llamados microporos (hasta 2,0 nm), hasta los mesoporos (de 2,0 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm). Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica), los mesoporos y los macroporos son extraordinariamente importantes en los carbones activados, porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos.

Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química. El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada y, además, grupos funcionales (principalmente de oxígeno y nitrógeno) y componentes inorgánicos responsables de las cenizas, todos ellos con un efecto importante en los procesos de adsorción. Los grupos funcionales se forman durante el proceso de activación por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos tales como oxígeno y nitrógeno, que pueden provenir tanto del precursor como de la atmósfera. Estos grupos funcionales hacen que la superficie del carbón se haga químicamente reactiva y esa es la razón por la que afectan las propiedades adsorbentes, especialmente para moléculas de cierto carácter polar.

Así, el carbón activado puede ser considerado en principio como hidrófobo por su poca afinidad por el agua.

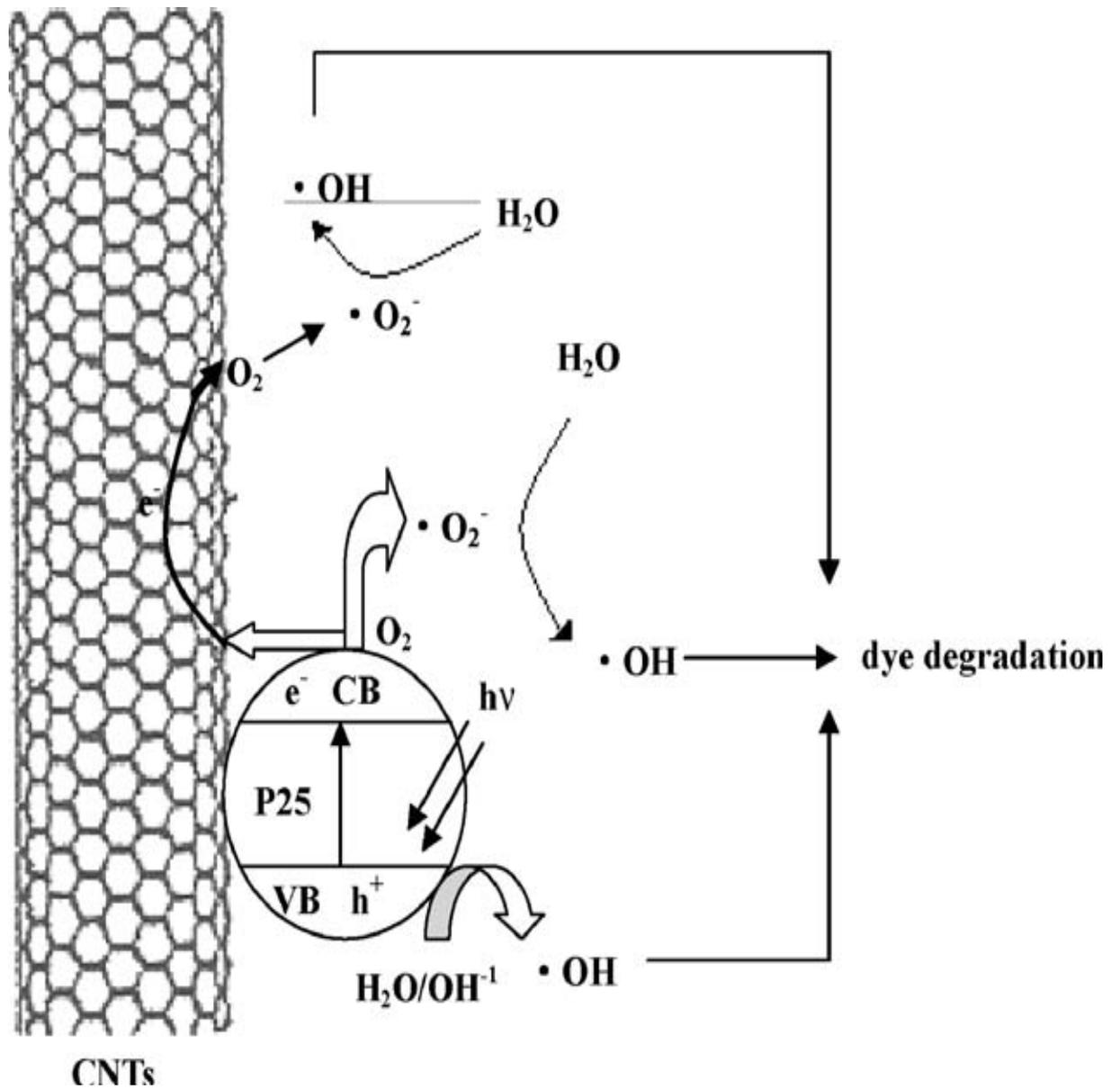
El uso como soporte del carbón activo, añade una teórica ventaja en los procesos fotocatalíticos que consiste en el cambio en la coloración de la superficie del catalizador puede desplazar el rango de absorción de luz UV a mayores longitudes de onda.

Se ha estudiado la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos utilizando soportes-adsorbentes para el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> [38-41], incluyendo compuestos aromáticos, tintes, cetonas, compuestos organoclorados, etc. En estos casos se ha indicado que el aumento de la eficiencia global de la degradación se debe tanto a la acción del adsorbente como la mejora del proceso de recuperación de fotocatalizador una vez terminada la mineralización.

También se ha indicado que la eficiencia depende del contaminante elegido y de la concentración del mismo, disminuyendo la capacidad de degradación al aumentar la concentración de contaminante, por saturación del catalizador [42, 30]. Así por ejemplo Cordero et al. [43] han observado que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> con la textura y la superficie química del carbón activo presente. De esta forma determinan un efecto sinérgico entre el TiO<sub>2</sub> y carbón activo en la degradación del 4-clorofenol. Estos estudios han puesto de manifiesto un incremento de la densidad electrónica en el carbón que actúa como soporte y que claramente produce una importante mejora en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. De hecho en algunos estudios [44] se han determinado mecanismos diferentes en la degradación debido a la presencia del carbón activo.

También se han utilizado como soportes nanotubos de carbón en los que se ha observado que los electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> pueden migrar dentro de estos nanotubos, los cuales tienen una estructura especial y habilidad para transportar los e<sup>-</sup>. De esta forma se disminuye la velocidad de recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> formándose más radicales en el sistema y dando lugar a una más alta degradación [45]. Del mismo modo se ha determinado [46, 47] que el

efecto sinérgico entre el  $\text{TiO}_2$  y carbón activo y la mejora en la actividad fotocatalítica depende de las características propias de este último.



**Figura 5.5.** Esquema de la activación del  $\text{TiO}_2$  por medio del carbón activado en nanotubos [45].

### **5.3.- Objetivos**

Como se ha indicado en el capítulo 4, los sistemas formados por TiO<sub>2</sub> dopado con óxidos metálicos presentan en ocasiones eficiencias fotocatalíticas menores que el TiO<sub>2</sub> Degussa P-25. De hecho, en el transcurso de la presente Tesis Doctoral se han realizado estudios de degradación de compuestos fenólicos como fenol, aminofenol o ácido salicílico con los catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub> caracterizados en el anterior capítulo en los que la eficiencia fotocatalítica ha sido muy inferior a la del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25. Según se ha indicado anteriormente, la presencia del dopante puede modificar la estructura superficial del catalizador, modificación que puede traer consigo alteraciones en la eficiencia fotocatalítica.

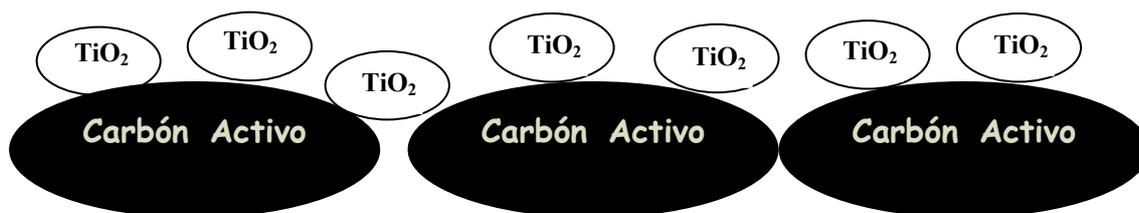
A la vista de lo anteriormente expuesto, en esta fase de trabajo experimental, se ha abordado el estudio de la degradación de compuestos fenólicos con el TiO<sub>2</sub> soportado. En los antecedentes bibliográficos desarrollados en la anterior sección de este capítulo se ha puesto de manifiesto que la síntesis del catalizador soportado y el efecto del soporte están íntimamente relacionados y sujetos a numerosas variables. Está suficientemente comprobado que la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 se debe principalmente a la distribución de fases anatasa-rutilo entre otros factores, la que da lugar a un “gap” adecuado para el proceso fotocatalítico. Por tanto, el principal objetivo que se planteó en esta sección fue llevar a cabo el soportado del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 sin provocar alteraciones en la relación proporcional de las fases anatasa-rutilo.

El área superficial, la distribución de grupos hidroxilos y tamaño de poro son otros factores que se consideran de especial importancia en estos procesos ya que determinan la interacción y degradación de muchos compuestos orgánicos. Estos parámetros son los que se pretenden optimizar y mejorar en la presente sección mediante el soportado de este semiconductor.

Para llevar a cabo esta investigación se optó por utilizar el carbón activo como soporte debido principalmente a la elevada área superficial que presenta este material.

De esta forma, teniendo en cuenta todos estos antecedentes los principales objetivos propuestos en este capítulo son:

- ***Desarrollar nuevos catalizadores por mezclas sencillas de  $TiO_2$  Degussa P-25 y carbón activo de alta área superficial, utilizando métodos de síntesis en los que no se produzcan alteraciones estructurales del semiconductor para obtener una distribución parecida a la que se muestra en la figura adjunta:***



Para ello se ha optado por realizar la síntesis mediante simples mezclas acuosas de  $TiO_2$  Degussa P-25 con carbón activo en diferentes proporciones y durante 1 hora en agitación, seguido de una filtración sencilla.

- ***Caracterizar estos nuevos sistemas mediante diferentes técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.***

El objetivo del uso de estas técnicas consiste en la determinación de aquellos cambios morfológicos superficiales y estructurales que se pudieran modificar como consecuencia de la presencia del carbón activo y evaluar el grado de modificación según la proporción de este material.

- ***Caracterización mediante Espectroscopía Ultravioleta- Visible***

Una limitación que se había indicado para el uso del TiO<sub>2</sub> era su baja eficiencia fotónica. El carbón activo, como es bien conocido, es de color negro por lo que su presencia en los sistemas TiO<sub>2</sub>-AC puede modificar el espectro de absorción de estos catalizadores y mejorar la eficiencia de los mismos. Por ello estos sistemas también se han caracterizado mediante Espectroscopía Ultravioleta Visible.

- ***Estudiar la actividad fotocatalítica de estos nuevos sistemas en la degradación de compuestos fenólicos.***

El fenol, aminofenol y ácido salicílico han sido los sustratos utilizados para caracterizar estos nuevos sistemas. Las experiencias se han llevado a cabo con concentraciones relativamente altas (100 ppm) y manteniendo el pH igual a 5. También se han realizado estudios de adsorción y cálculo de las constantes de velocidad de cada uno de los sistemas estudiados.

- ***Determinar las nuevas expectativas de estos materiales.***

Estos nuevos materiales pueden presentar mejoras en el procedimiento de extracción del catalizador de la disolución debido a su mayor peso específico entre otros factores. Por ello, también se ha evaluado la relación entre eficiencia fotocatalítica y facilidad de extracción mediante procesos de decantación.

## **5.4.- Resultados y discusión**

Los resultados y la discusión de estos trabajos se muestran en las publicaciones *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 153-160 y *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 161-172 que se adjuntan a continuación.



# TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support Part I. Surface characterisation and decantability study

J. Araña<sup>a,\*</sup>, J.M. Doña-Rodríguez<sup>a</sup>, E. Tello Rendón<sup>a</sup>, C. Garriga i Cabo<sup>a</sup>,  
O. González-Díaz<sup>a</sup>, J.A. Herrera-Melián<sup>a</sup>, J. Pérez-Peña<sup>a</sup>, G. Colón<sup>b</sup>, J.A. Navío<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Photocatalysis and Electrochemical Laboratory, Parque Científico y Tecnológico, University of Las Palmas de Gran Canaria,  
E-35017 Las Palmas de Gran Canaria, Gran Canaria, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio s/n. 41092, Sevilla, Spain

Received 4 July 2002; received in revised form 12 December 2002; accepted 19 January 2003

## Abstract

In the present work, the effect of mixing TiO<sub>2</sub> with different portions of activated carbon (AC) has been studied. Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron micrograph (SEM), laser scattering, FTIR and UV spectrophotometric analysis have shown changes of some of the TiO<sub>2</sub> physico-chemical characteristics in catalysts containing an AC concentration lower than 15% in weight. Changes in the catalyst colour, the vibration bands of the hydroxylic groups from FTIR studies and the UV absorption spectrum have been observed. It seems that these changes correspond with TiO<sub>2</sub> acid–base changes. SEM and TEM studies show a perfect TiO<sub>2</sub> particles distribution on the AC surface in catalysts with lower AC contents, that also yields a homogeneous particle size distribution. One of the most interesting features of the resulting catalysts is their fast decantability in comparison with that of TiO<sub>2</sub>. This way one of the most important drawbacks of photocatalysis, the catalyst separation from the solution, may be overcome.

The present study shows that the AC not only exerts a synergistic effect when is combined with TiO<sub>2</sub> as some authors suggest, but it also modifies the catalyst characteristics.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> activation; Activated carbon; Laser scattering

## 1. Introduction

As it has been described the TiO<sub>2</sub> active centres need to be photoactivated by means of the UV irradiation to give h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> couples [1–4]. However, some authors have suggested that during the degradation reaction or by the interaction of certain molecules, the TiO<sub>2</sub> surface may undergo coagulation processes that can hamper the light incidence on these active

centres and consequently reduce its catalytic activity [5]. This is one of the reasons why many researchers have attempted to support TiO<sub>2</sub> on matrixes such as silica, zeolites, activated carbon, etc. by mainly using the sol–gel method with the goal of avoiding these coagulation processes and enhancing the TiO<sub>2</sub> particles dispersion [6,7]. In fact, some authors have indicated that the use of an inert support with a mean adsorption constant in order to obtain high activities [8]. In these cases, the high quantity of substrate adsorbed may be progressively provided to the TiO<sub>2</sub>. In this kind of catalysts the dispersion, anchorage and TiO<sub>2</sub> particle size on the inert support, among other parameters are

\* Corresponding author. Tel.: +34-928-45-72-99;

fax: +34-928-45-73-01.

E-mail address: [jaranaesp@hotmail.com](mailto:jaranaesp@hotmail.com) (J. Araña).

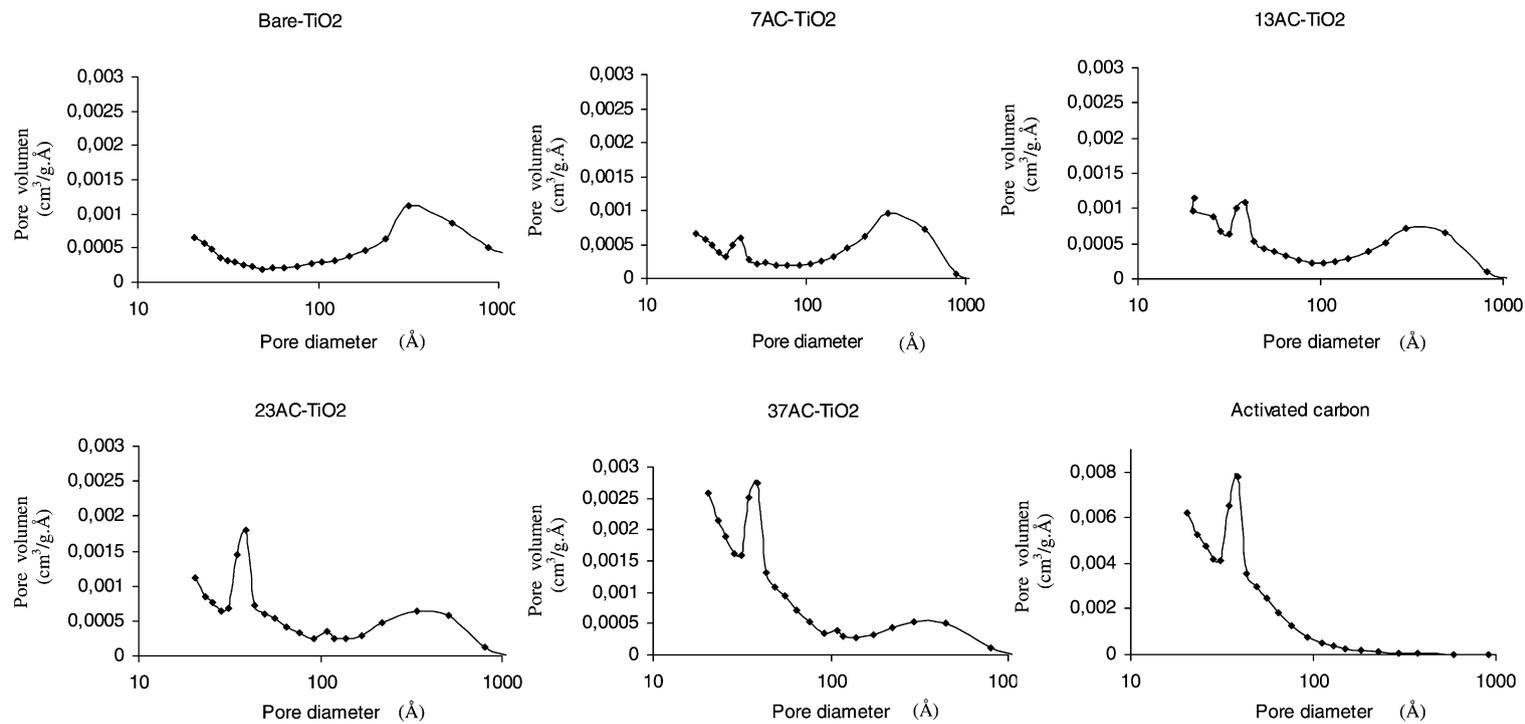


Fig. 1. Pore diameter distribution of different synthesised catalysts.

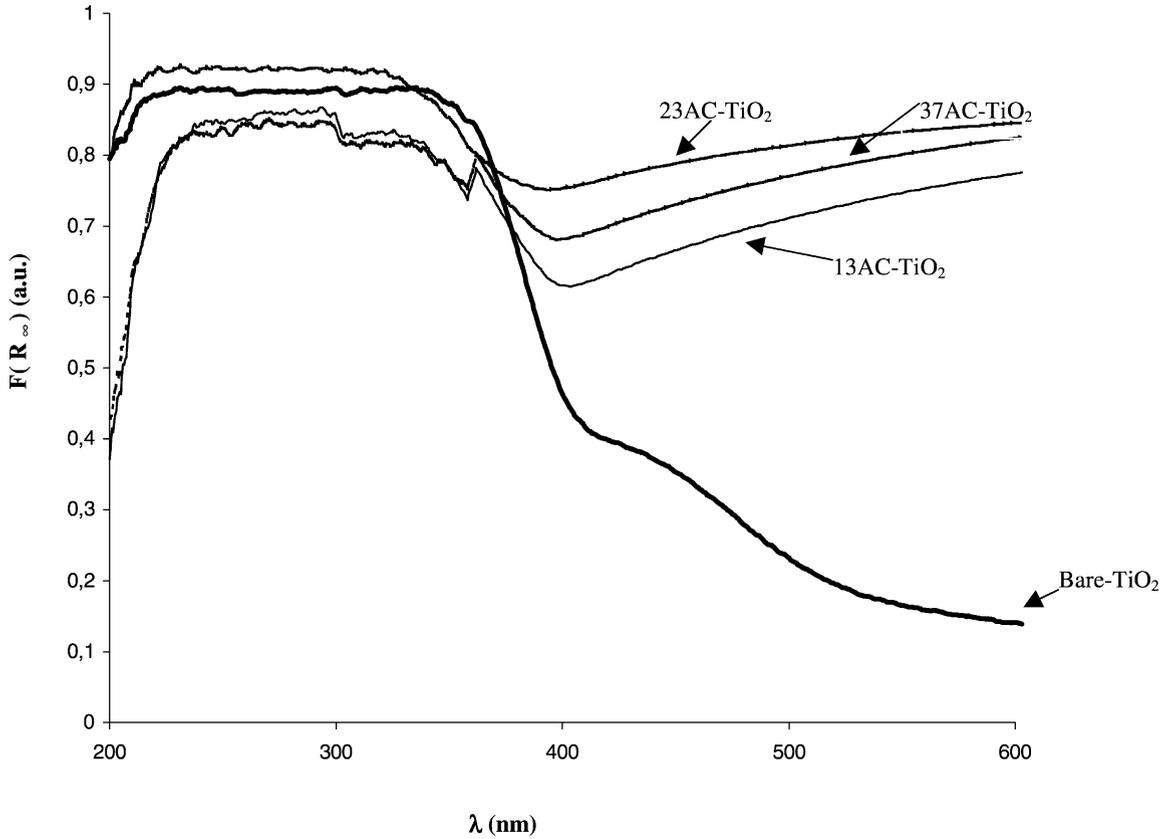
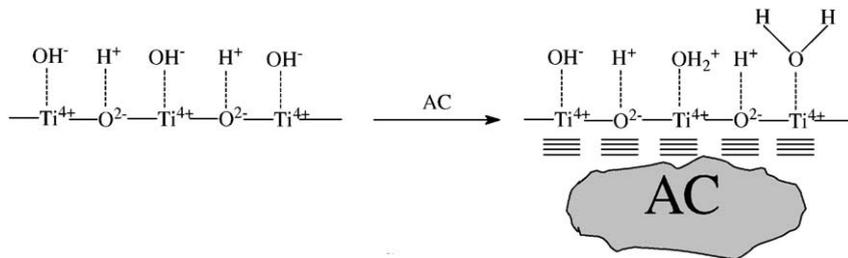


Fig. 2. UV-Vis spectra from some of the different synthesised catalysts.

crucial. Also, it has been indicated that the generated oxidising species are not able to migrate far from the active centres where they have been generated, and consequently degradation takes place on the catalyst surface or in monolayers around the catalyst particle [9]. In this sense, it has recently observed that the activated carbon (AC) can be very efficient as a TiO<sub>2</sub> support in photocatalytic processes [10–14]. It has been

indicated that a synergistic effect takes place and a common interface appears between both solid phases. This way in the phenol degradation, the molecule would be adsorbed onto the AC being transferred to the TiO<sub>2</sub> surface on which the photocatalytic degradation would immediately proceed [11]. However, our research group has synthesised and studied similar catalysts by mixing TiO<sub>2</sub> and AC and the obtained results



Scheme 1.

suggest that something more than a contact between both solid phases occurs. Results from UV, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron micrograph (SEM) and FTIR studies seem to show a change in the physico-chemical features of TiO<sub>2</sub>.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts preparation

TiO<sub>2</sub> (50 m<sup>2</sup>/g) was Degussa P-25 (80% anatase and 20% rutile). Catalysts with activated carbon (sur-

face area 640 m<sup>2</sup>/g, pore volume 0.454 cm<sup>3</sup>/g, ash content <1% and impurities content of Cl<sup>-</sup> (0.2%), Cu (0.005%), Ni (0.0005%) and Pb (0.005%) were obtained by mixing TiO<sub>2</sub> with activated carbon at different proportions in an aqueous suspension continuously stirred for 1 h. After this, the mixture was filtered. The catalysts have been denoted as bare-TiO<sub>2</sub>, for the untreated Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> and *x*AC-TiO<sub>2</sub>, for the catalysts with activated carbon, where *x* is the activated carbon (w/w) percentage in the preparation solution.

Catalysts with the lower AC contents (7AC-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub>) acquire a clear blue colour. However, when the AC concentration in the catalysts is increased

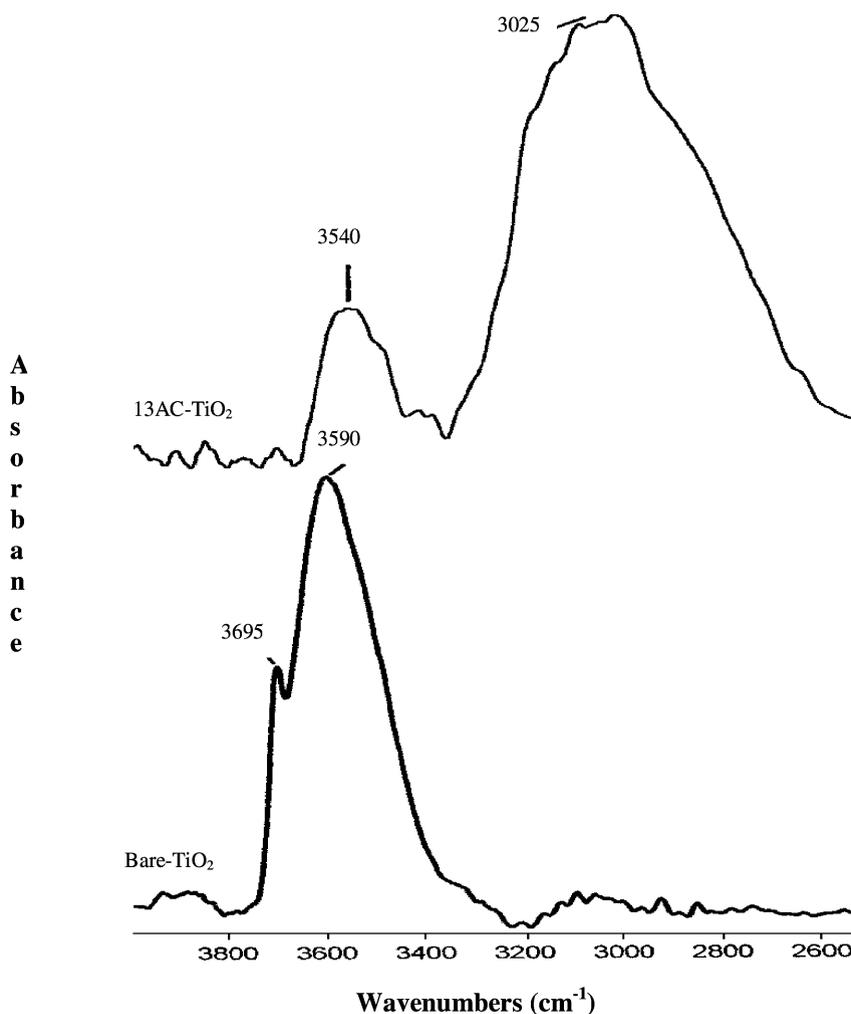


Fig. 3. IR spectra in the region between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup> from the catalysts bare-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub>.

they become darker. The catalyst with the highest AC content (37AC-TiO<sub>2</sub>) is practically black.

## 2.2. Equipments

For FTIR experiments a FTIR spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. An internal reflection device (Standard Circle Liquid Analyser, Spectra-tech Inc.) has been employed for solution samples. Intervals of 4000–2500 cm<sup>-1</sup>, a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> and a forward and reverse moving mirrors speed of 10 and 6.2 kHz, respectively were used. Water reference spectrum has been subtracted to every spectrum.

Scanning electron micrograph (SEM) was performed on gold-coated samples using a Jeol apparatus model JSM-5400, equipped with a LinK analyser, model ISIS.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed using a Philips CM 200 electronic microscope. The microscope was equipped with a top-entry holder and ion pumping system, operating at an accelerating voltage of 200 kV and giving a nominal structural resolution of 0.21 nm. Samples were prepared by dipping a 3 mm holed carbon grid into the same aqueous suspension used for the catalysts preparation. The samples were dried at room conditions for 48 h.

BET surface area measurements were carried out by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K using a Micromeritics 2000 instrument.

UV-Vis spectra were measured on a Shimadzu UV-2101 apparatus, equipped with an integrating sphere, and using BaSO<sub>4</sub> as reference. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient ( $K$ ) through the Kubelka–Munk function ( $F(R_{\infty})$ ).

The samples decantability was measured on a Hanna LP2000 apparatus. The different catalysts were suspended in distilled water, placed in 1 l graduated cylinder and stirred to obtain homogeneous mixtures. Samples were taken at mid-height in the graduated cylinders and their turbidity was measured.

The samples aqueous aggregates size have been determined by laser scattering, using a Mastersizer bench (Malvern Instruments Ltd.).

Table 1  
Surface area measurements of the different catalysts

Catalyst	BET specific surface (m <sup>2</sup> /g)
Bare-TiO <sub>2</sub>	50
7AC-TiO <sub>2</sub>	90
13AC-TiO <sub>2</sub>	130
23AC-TiO <sub>2</sub>	200
37AC-TiO <sub>2</sub>	240
AC	640

## 3. Results and discussion

### 3.1. Surface area and pore volume measurements

Table 1 shows the results from surface area measurements of the different catalysts. As it can be seen, the higher AC content of the catalysts the larger their surface. The stoichiometric summation of AC and TiO<sub>2</sub> areas are quite similar to the one obtained experimentally. In addition to this, the pore volume of the catalysts has been analysed (Fig. 1). Results show that AC proper pore volume is reduced (centred at a pore diameter of around of 39 Å). It has been observed that this

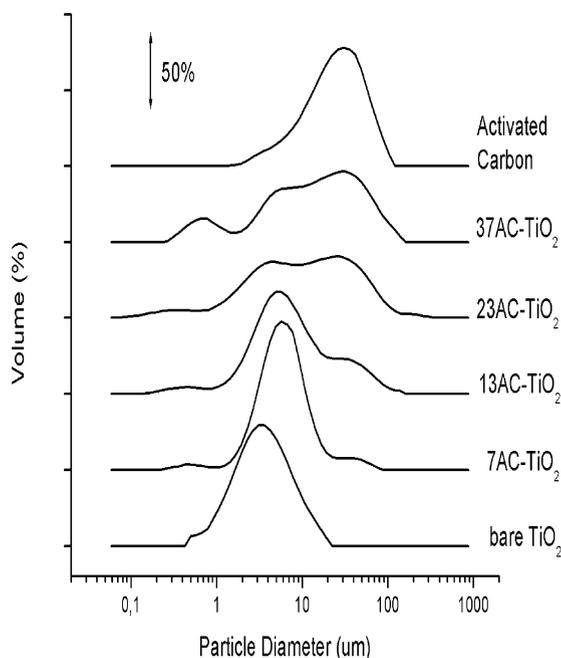


Fig. 4. Particle size distribution of the different catalysts.

reduction is directly proportional to the AC content of the catalysts, which agrees with the observed from the surface area measurements. This result seem to indicate that  $\text{TiO}_2$  particles agglomerate on the AC particles but without entering in the AC particles pores. Consequently, no modification of the total pore volume proportion yielded by the AC particles to the catalysts, which is proportional to the catalyst AC content is considered. This behaviour is different from that observed by other authors who synthesised  $\text{TiO}_2$  in the presence of AC. Under these conditions, the incipient  $\text{TiO}_2$  particles can partially block the AC particles pores, thus reducing the fraction of pores contributed by AC [15].

### 3.2. UV studies

Fig. 2 shows the UV spectra from some of the different synthesised catalysts, in addition to that from

the bare- $\text{TiO}_2$  catalyst. The UV spectrum from AC is not shown since it completely absorbs this radiation. Those with AC absorb at slightly higher wavelengths than that of  $\text{TiO}_2$ . It is also noticeable that there is no correlation between the AC content and UV spectrum change. Enhancements of the same order have been observed when this semiconductor has been immobilised on a polymer [16]. It has been indicated that the increment of surfacial electric charge of oxides, such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  give an absorption increment in the IR region and a colour change from white to blueish [17,18]. This increment of the electric charge in catalysts made of  $\text{TiO}_2$  and AC may be produced by the acid character increment of the surfacial hydroxylic groups in the presence of AC (Scheme 1).

The above mentioned fact that there is no correlation between the catalysts AC content and the UV spectrum change could indicate a higher change of properties in

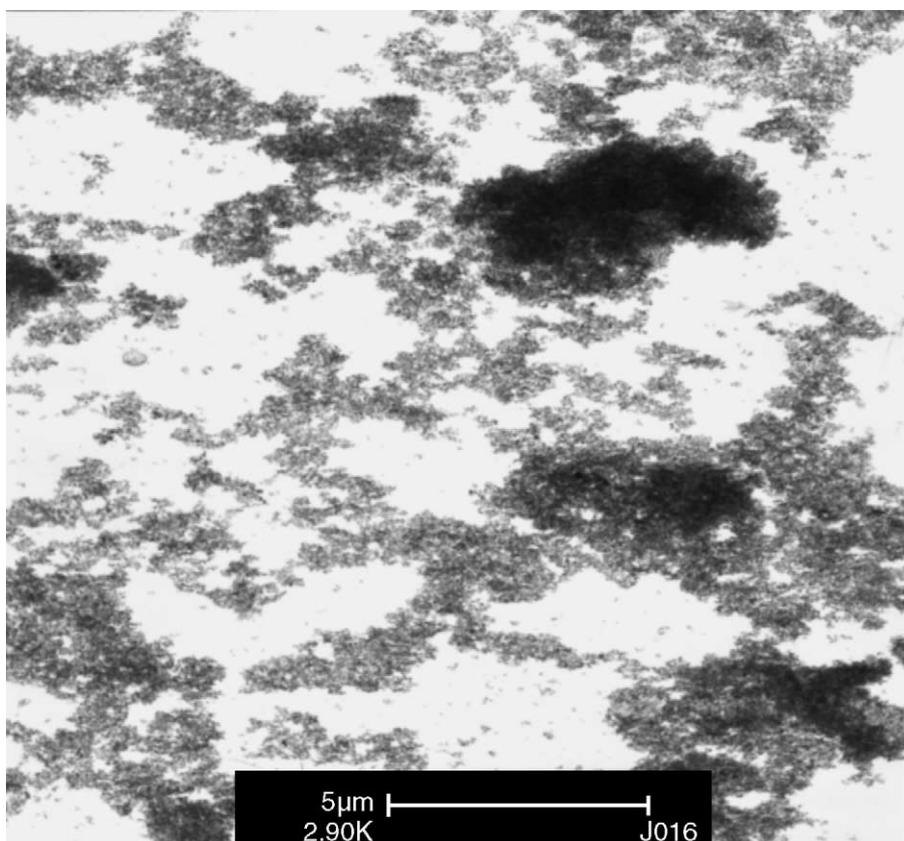


Fig. 5. Transmission electron micrograph from the bare- $\text{TiO}_2$  catalyst.

some catalysts than in others, that is not determined by their AC content.

The band-gaps of the prepared catalysts have been calculated from their UV-Vis absorption spectra by means of the method described by Tandon and Gupta [19]. For the AC-catalysts, the results range between 3.35 and 3.45 eV. The comparison of these results with the catalyst bare-TiO<sub>2</sub> (3.5 eV) indicate a very short variation. These results have also been included.

### 3.3. FTIR studies

FTIR studies in the region between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup> have been performed in order to determine possible changes in the distribution of hydroxylic groups that could confirm the above mentioned acid–base character modification of the catalysts. FTIR spectra of catalysts 23AC-TiO<sub>2</sub> and 37AC-TiO<sub>2</sub>

in this region have not been clearly resolved but spectra from catalysts 7AC-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub> have resulted to be very similar. Similarly to the UV studies, the IR spectrum of AC is not shown because it absorbs the whole IR radiation. Hence, Fig. 3 shows only the spectra from bare-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub> for comparative purposes. In the spectra of the catalyst 13AC-TiO<sub>2</sub>, νOH vibrations appear to be shifted towards lower wavenumbers have compared to those corresponding to bare-TiO<sub>2</sub>. While in this catalyst, the hydroxylic groups vibration bands are centred at 3695 and 3590 cm<sup>-1</sup>, in the catalyst 13AC-TiO<sub>2</sub> these bands are centred at 3540 and 3025 cm<sup>-1</sup>. In the AC spectrum, the presence of hydroxylic groups is not observed.

Vibration shifts of this order have been attributed to an increment of the positive charge of these groups [20] confirming the alteration of the acid–base character of the hydroxylic groups in these catalysts.

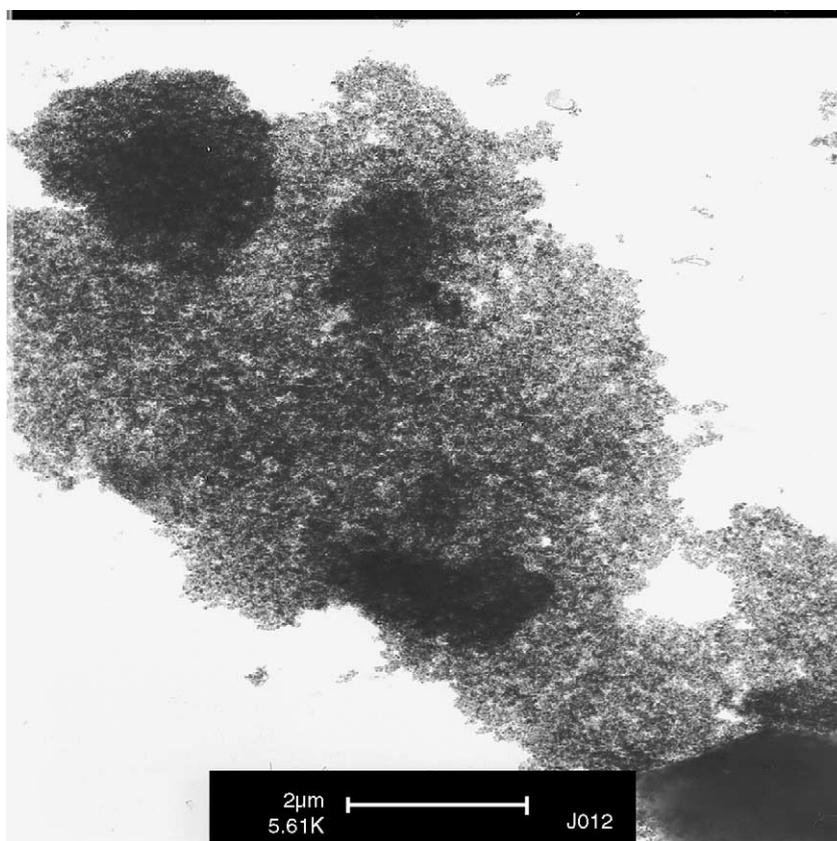


Fig. 6. Transmission electron micrograph from the 13AC-TiO<sub>2</sub> catalyst.

#### 4. Laser scattering and TEM studies

Laser scattering studies of bare-TiO<sub>2</sub> suspensions, indicated that they are formed by homogeneous aggregates with an average size of about 3 μm (Fig. 4). The TEM study of these samples showed an homogeneous distribution of low dense aggregates of TiO<sub>2</sub> with average size that agrees with the laser scattering results (Fig. 5). Similar studies for 7AC-TiO<sub>2</sub> samples indicated that they are formed by homogeneous ag-

gregates with an average size of ca. 6 μm (Fig. 4). The TEM study reveals that these aggregates are formed by one or more AC nucleus, surrounded by a thick TiO<sub>2</sub> compact shell, giving place to bigger and more dense aggregates (Fig. 6). The laser scattering study for AC suspended in water, showed that the suspended carbon particles are homogeneous, with an average size around 30 μm (Fig. 4). Taking into account the previous results, this can only be explained on the basis that carbon alone suspended in water trends to

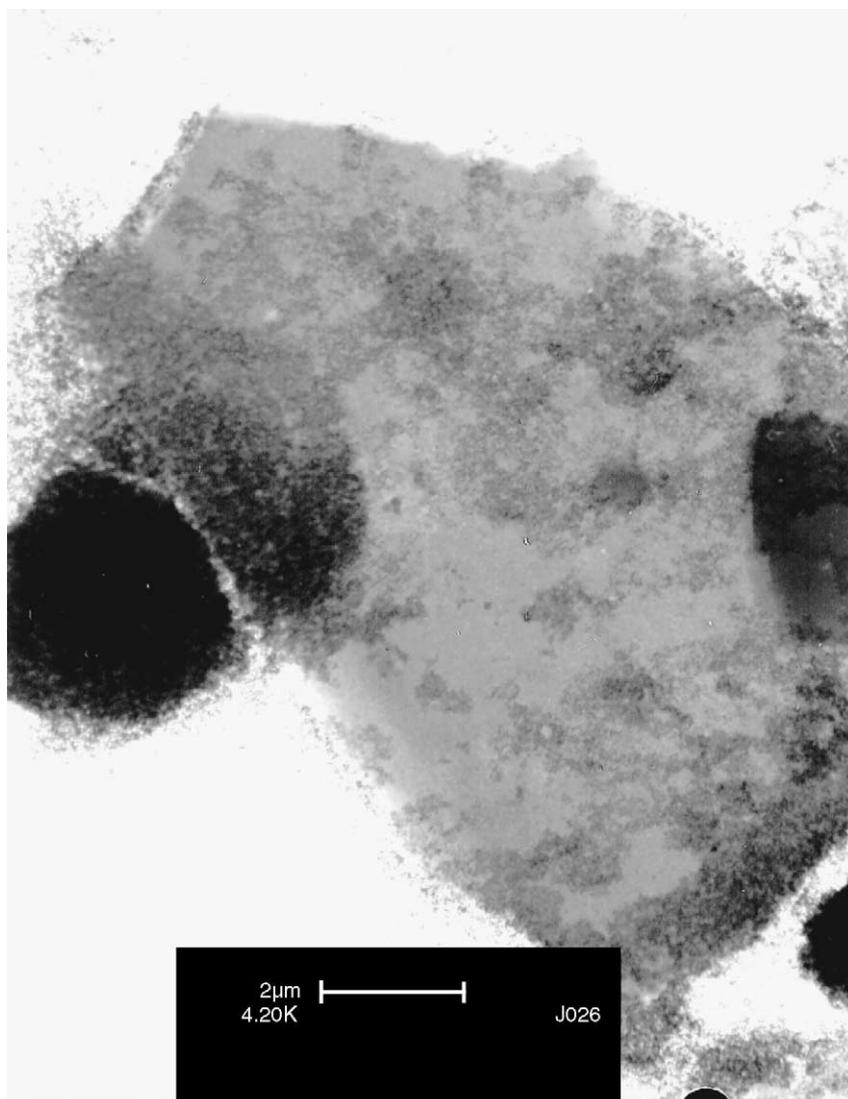
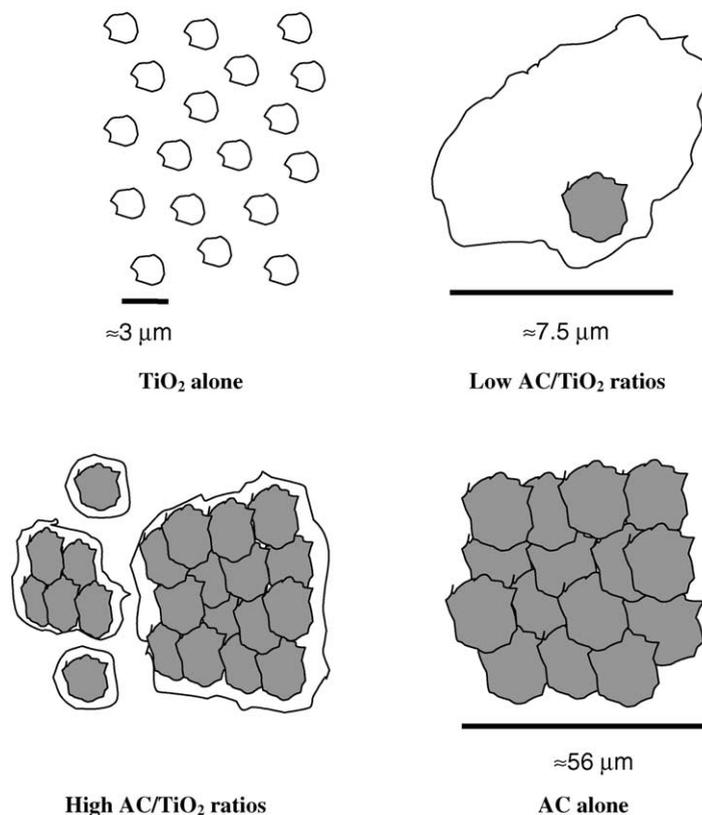


Fig. 7. Transmission electron micrograph from the 37AC-TiO<sub>2</sub> catalyst.



Scheme 2.

aggregate forming bigger aggregates. These previous results agrees with the study for 37AC-TiO<sub>2</sub> sample, where the formation of three main groups of aggregates have been observed (Fig. 4). In this case, the TEM study showed that TiO<sub>2</sub> forms a thin layer surrounding and partially stabilising the AC aggregates (Fig. 7). This effect allows the presence of small TiO<sub>2</sub> covered AC individual particles together with aggregates composed by different amounts of these smaller particles. Considering the above commented, TiO<sub>2</sub> and AC particles distribution for the different AC/TiO<sub>2</sub> ratios could be illustrated by the Scheme 2.

## 5. SEM studies

SEM analysis (Fig. 8) has shown that in catalysts with lower activated carbon contents AC particles are homogeneously covered by TiO<sub>2</sub> particles, which

agrees with the previous results and those from obtained from particles pore volume. In contrast, in the catalysts with larger AC contents small TiO<sub>2</sub> conglomerates are dispersed among large and small AC particles and many of them are not covered by TiO<sub>2</sub>. The vast AC surfacial area uncovered by TiO<sub>2</sub> in these last catalysts explains the difficulty at resolving the FTIR spectra in the studied region.

## 6. Catalyst separation

Another interesting property of the obtained catalysts is their high decantability. As it is well known, one of the main drawbacks of the use of TiO<sub>2</sub> photocatalysis is the catalysts separation from the treated suspension. It has been indicated that the small size particles are the most photocatalytically active but produce the highest filtration costs [21]. In fact, when the

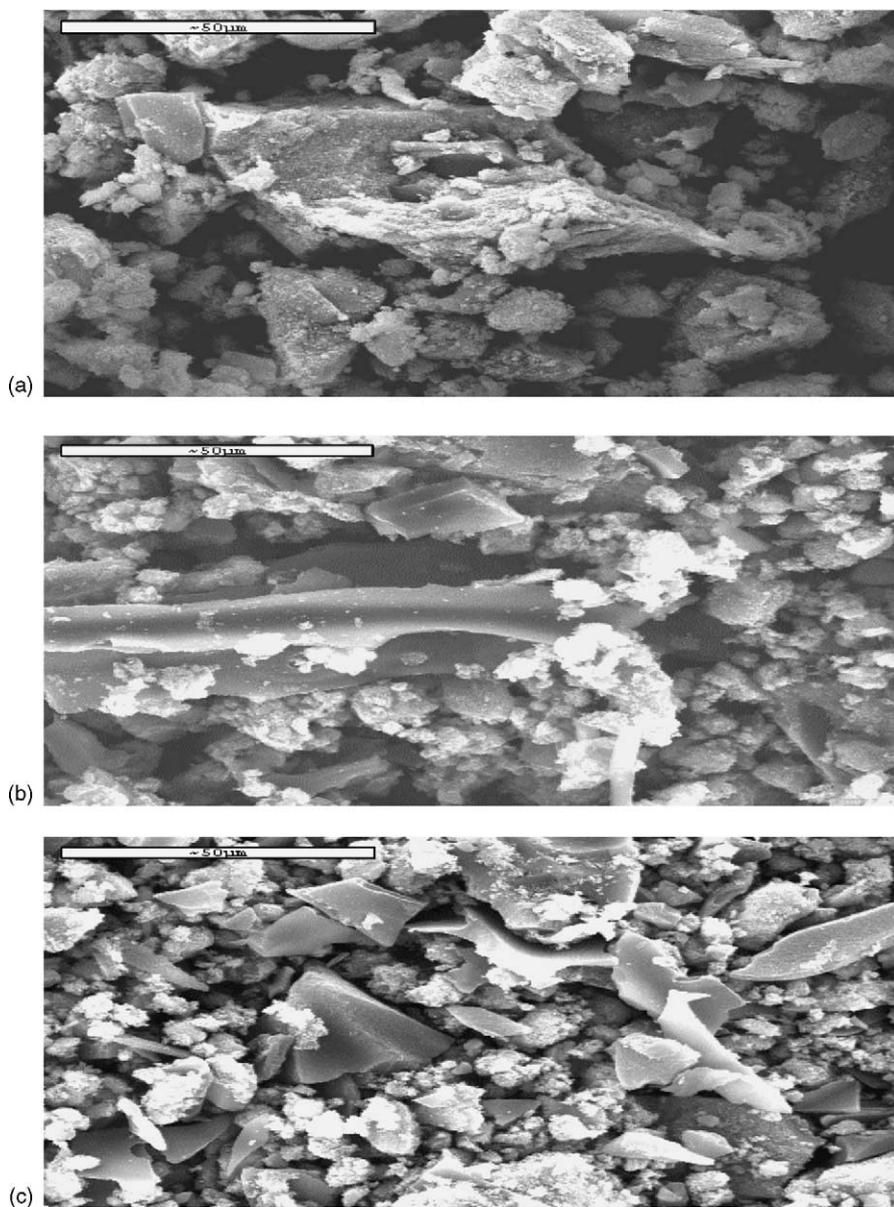


Fig. 8. Scanning electron micrograph image from the 13AC-TiO<sub>2</sub> (a), 23AC-TiO<sub>2</sub> (b) and 37AC-TiO<sub>2</sub> (c) catalysts.

application of sunlight photocatalysis at a high scale has been considered one of the most important inconveniences is the final catalyst separation [22]. In many cases, the adopted solution has been the catalyst support to the reactor walls with the consequent process efficiency reduction [23–26].

In this study, it has been observed that catalysts with the lowest AC contents decant very quickly with regard to the untreated TiO<sub>2</sub> and the catalysts with higher AC contents. Fig. 9 shows the results of a decantability comparative experiment. As Fig. 9 shows, while the catalysts 7AC-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub> are

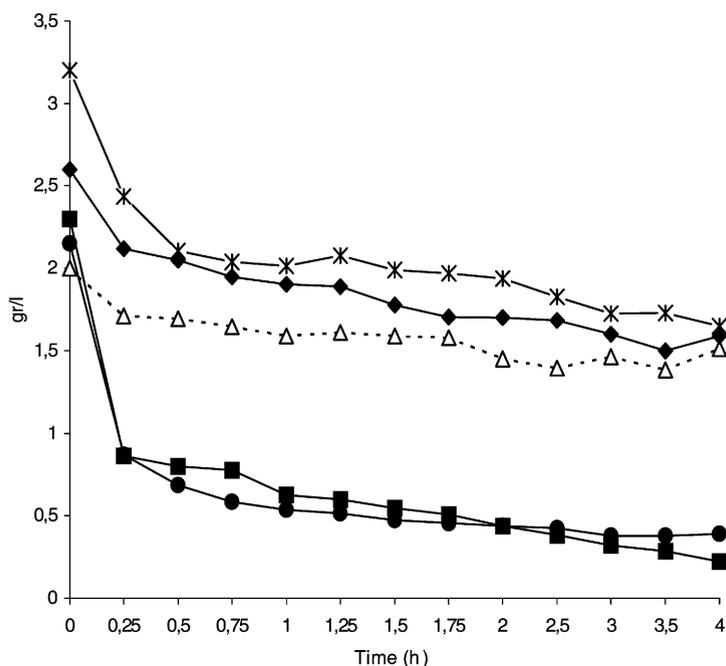


Fig. 9. Decantability study results: (△) bare-TiO<sub>2</sub>, (●) 7AC-TiO<sub>2</sub>, (■) 13AC-TiO<sub>2</sub>, (◆) 23AC-TiO<sub>2</sub> and (✱) 37 AC-TiO<sub>2</sub>.

almost completely decanted after 4 h the other catalysts still remain suspended. TEM and SEM study showed that these catalysts are formed by more dense aggregates that justify their higher decantability.

## 7. Conclusions

These results have shown that in the catalysts with AC content lower or equal to 13% in weight TiO<sub>2</sub> particles do not form conglomerates, but get adsorbed on the AC particles surface. These way AC particles do not agglomerate giving a homogeneous distribution of the particles. This regular TiO<sub>2</sub> distribution on AC particles forming layers, may be yielding charge transference between AC and TiO<sub>2</sub> that give a TiO<sub>2</sub> colour change from white to blue, the acidification of surfacial hydroxylic groups and a change in the TiO<sub>2</sub> UV absorption spectrum, that consequently enhances the catalyst ability to absorb more visible light. Also, catalysts with low AC contents can be easily separated from water simply by decantation.

Oppositely, in the catalysts with larger AC contents the particles size distribution is more heterogeneous since bigger and smaller particles than those observed in the above mentioned catalysts are present. In these catalysts, TiO<sub>2</sub> particles do not disperse on the AC particles surface, but tend to form conglomerates as AC particles do. In addition, catalysts with higher AC contents decant much slowly in comparison with those with low AC contents.

With the goal of improving our knowledge about TiO<sub>2</sub> and AC particle interphase interaction in the catalysts with lower AC contents new studies by using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray absorption near-edge structure (XANES), electron energy loss spectroscopy (EELS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are in progress.

## Acknowledgements

We are grateful to Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias),

University of Las Palmas de Gran Canaria Research Foundation (Fundación Universitaria de Las Palmas) and the Spanish Ministry of Education and Culture for their financial support.

## References

- [1] R. Vogel, K. Pohl, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 241.
- [2] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, M. Giersig, R. Vogel, H. Weller, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2514.
- [3] D.W. Bahnemann, E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991.
- [4] O.M. Alfano, M.I. Cabrera, A.E. Cassano, *J. Catal.* 172 (1997) 370.
- [5] K.E. O'Shea, E. Pernas, J. Saiers, *Langmuir* 15 (1999) 2071.
- [6] T. Kasuga, M. Hiramoto, M. Hirano, A. Hoson, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 607.
- [7] M. Toba, F. Niwa, S. Mizukami, T. Sano, K. Maeda, A. Annala, V. Kampa, *J. Mol. Catal.* 277 (1994) 91.
- [8] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986.
- [9] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
- [10] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986.
- [11] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 281.
- [12] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Water Res.* 32 (1998) 2607.
- [13] M. Sheintuch, Y. Matatov-Meytal, *Catal. Today* 53 (1999) 73.
- [14] J. Hermann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 255.
- [15] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 427.
- [16] V. Brezová, M. Jankovicová, M. Soldán, A. Blazková, S. Rehakova, I. Surina, M. Ceppan, B. Havilínová, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 83 (1994) 69.
- [17] D. Bochemann, R. Goslich, D. Bahnemann, *JOTA AP 300, AbschlySBidr* 1990.
- [18] I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11064.
- [19] S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 363.
- [20] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Langmuir* 15 (1999) 2402.
- [21] B.J. Aronson, C.F. Blandford, A. Stein, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2842.
- [22] R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann, *Water Sci. Tech.* 35 (1997) 137.
- [23] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A* 91 (1995) 137.
- [24] M. Murabayashi, K. Itoh, S. Suzuki, K. Kawashima, R. Masuda, *Proc. Electrochem. Soc.* 93 (18) (1993) 131.
- [25] R. Mathews, S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A* 64 (1992) 231.
- [26] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219.



## TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support Part II. Photoreactivity and FTIR study

J. Araña<sup>a,\*</sup>, J.M. Doña-Rodríguez<sup>a</sup>, E. Tello Rendón<sup>a</sup>, C. Garriga i Cabo<sup>a</sup>,  
O. González-Díaz<sup>a</sup>, J.A. Herrera-Melián<sup>a</sup>, J. Pérez-Peña<sup>a</sup>, G. Colón<sup>b</sup>, J.A. Navío<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro Instrumental para el Desarrollo de la Investigación Aplicada (CIDIA), Parque Científico y Tecnológico,  
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, Spain

Received 4 July 2002; received in revised form 12 December 2002; accepted 19 January 2003

### Abstract

It has been demonstrated that the modification of the TiO<sub>2</sub> acid–base properties by the presence of activated carbon (AC) considerably modify the interaction of some molecules with the catalyst surface and hence its photocatalytic characteristics.

FTIR studies have shown that while phenol interacts with TiO<sub>2</sub> yielding a phenoxide, in the catalyst low AC containing catalysts mixtures the surfacial hydroxylic groups are inserted in the aromatic ring in the symmetric position to the –OH group. Additionally, the 4-aminophenol study shows that the molecule interacts with the TiO<sub>2</sub> surface by means of the amino group, while in the catalyst containing AC the interaction takes place through the hydroxylic group. These results have confirmed the catalyst acid–base properties changes determined by the characterisation studies already performed. Also, it has been observed that catalysts with the lowest AC content show better catalytic behaviour than the untreated TiO<sub>2</sub> and those with higher AC load. Another interesting result is the efficiency of these catalysts under solar irradiation.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Activated carbon; FTIR; Photoreactivity

### 1. Introduction

The importance of adsorption processes in the photocatalytic degradation mechanisms has been stressed in many studies carried out by many researchers in the last years [1–4]. Some authors have indicated that the degradation reaction can take place some nanometers far from the photocatalytic surface [5,6]. This means that the degradation can also occur when the substrate is adsorbed onto an inert surface. It has been also in-

dicated that the use of an inert substrate having an intermediate adsorption constant increments the catalyst reactivity [7]. Our research group prepared catalysts by mixing TiO<sub>2</sub> and activated carbon (AC) at different proportions. Characterisation studies have shown changes in colour, acid–base properties and UV spectrum suggesting the existence of a real change in the TiO<sub>2</sub> properties [8].

With the goal of achieving a better understanding of the catalytic behaviour of the obtained catalysts different organic molecules having a phenol group, such as phenol, salicylic acid and 4-aminophenol have been chosen in order to study their photocatalytic degradation and interaction with the catalysts surfaces by

\* Corresponding author. Tel.: +34-928-45-72-99;

fax: +34-928-45-73-01.

E-mail address: [jaranaesp@hotmail.com](mailto:jaranaesp@hotmail.com) (J. Araña).

means of FTIR analyses. Also, comparative studies by using solar and UV light have been carried out in an attempt to determine if the visible spectrum absorption increment observed in these catalysts yields an increment in the organics degradation rate.

## 2. Experimental

### 2.1. Experimental conditions

The following experimental conditions were applied for all experiments: 250 ml glass vessels reactors, 100 ppm phenol, salicylic acid, 4-aminophenol or *p*-nitrophenol (according to the experiment). TiO<sub>2</sub> concentration was 2 g l<sup>-1</sup> and the proportional AC concentration was used for the different catalysts. Suspensions of the catalysts and the organics were continuously stirred and air-bubbled (100 ml min<sup>-1</sup>). Also, before switching the UV-lamp on the suspensions were air-bubbled and stirred for 1 h in order to favour the organic chemisorption onto the catalyst surface. For FTIR measurements catalysts were impregnated with a saturated water solution of the organic to be analysed and placed after 15 min between a CaF<sub>2</sub> windows for spectra acquisition.

### 2.2. Equipments

Remaining phenol, salicylic acid, 4-aminophenol and reaction intermediates concentrations at different reaction times were HPLC measured by using a reverse phase column (C18) Zorbax ODS 5μ (Jones chromatography) and a 0.2 M phosphoric acid mobile phase, using an UV detector (λ = 210 nm). Total organic carbon (TOC), total carbon (TC) and inorganic carbon (IC) were measured by using a TOC Shimadzu 5000-A. *p*-Nitrophenol was directly determined by UV-Vis spectrophotometry (λ = 400 nm) in samples at pH higher than 10 [9].

For FTIR experiments a FTIR spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used [8].

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the degradation kinetic curves of phenol, salicylic acid and *p*-aminophenol water solutions

as TOC concentration reduction. Adsorption experiments were conducted in the dark with suspensions of the organics and the catalysts. During the first hour the organic concentration was reduced in a 10–20% approximately, depending on the catalyst and molecule used. After this time the concentration of the organics did not diminished. According to these results, samples were initially made 100 ppm in the selected organic compound, but the initial concentrations were considered those measured when the lamp was turned on, after 1 h on stirring of the suspension in the dark, because of the contaminant adsorption on the catalyst surface (*n*<sub>0</sub>). As other authors did, the apparent kinetic constant was selected to compare the catalytic behaviour of the different catalysts and substances [10].

When phenol, 4-aminophenol and salicylic acid were applied as initial molecules, the TOC reduction apparent constants for catalysts 7AC-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub> are larger than those for catalysts bare-TiO<sub>2</sub> and 23AC-TiO<sub>2</sub> (Table 1).

Improvements of the TiO<sub>2</sub> catalytic behaviour up to 2.5 times at degrading phenol and 4-chlorophenol when TiO<sub>2</sub>-AC mixtures are used have already been described [10]. However, these catalysts can be efficient not only at reducing the initial reagent concentration, as shown by the previous results, but its degradation products too.

Similarly to others authors who studied phenol degradation by TiO<sub>2</sub>-AC mixture the compound degradation intermediates were analysed by HPLC. In agreement with those authors we have observed a considerably lower hydroquinone concentration when the AC-TiO<sub>2</sub> mixtures were applied. This was attributed to faster degradation with the AC-TiO<sub>2</sub> mixtures [10]. However, in the present study very similar TOC reduction constants have been obtained when using the

Table 1  
TOC apparent first-order rate constants from phenol, 4-aminophenol and salicylic acid photocatalytic degradation

Catalyst	$K_{app(phenol)}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_{app(4-aminophenol)}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_{app(salicylic\ acid\ O)}$ (min <sup>-1</sup> )
Bare-TiO <sub>2</sub>	3.1 (2.7)	0.6 (0.5)	7.8 (7.0)
7AC-TiO <sub>2</sub>	5.4 (5.1)	6.2 (6.3)	12.1 (11.9)
13AC-TiO <sub>2</sub>	4.6 (4.4)	4.2 (3.9)	9.5 (9.7)
23AC-TiO <sub>2</sub>	2.5 (2.2)	0.7 (0.7)	5.8 (5.4)

Results in parenthesis corresponds to essays done with re-use catalysts.

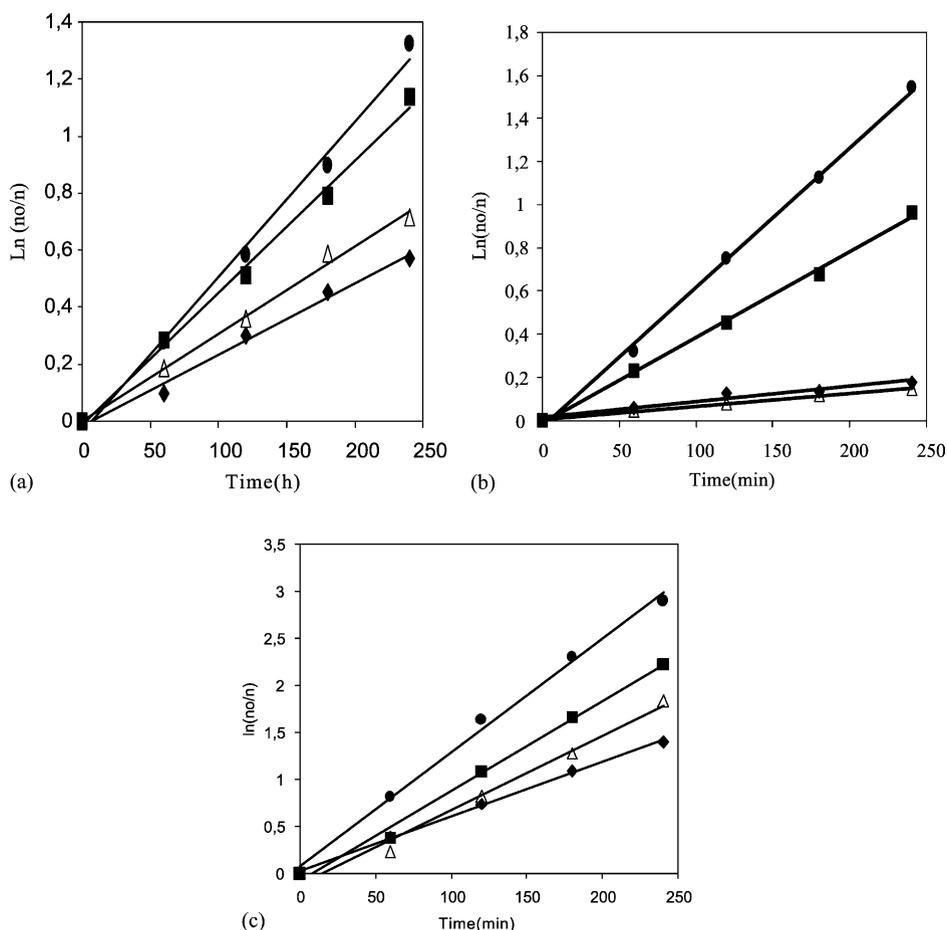


Fig. 1. Apparent first-order linear transform  $\ln(n_0/n) = f(t)$  of the TOC decrease kinetic curves during phenol (a); 4-aminophenol (b); and salicylic acid (c) degradation (see Section 2.1): ( $\Delta$ ) bare-TiO<sub>2</sub>; ( $\bullet$ ) 7AC-TiO<sub>2</sub>; ( $\blacksquare$ ) 13AC-TiO<sub>2</sub>; and ( $\blacklozenge$ ) 23AC-TiO<sub>2</sub>.

AC-TiO<sub>2</sub> catalysts and bare-TiO<sub>2</sub>. It must be also emphasised that though catechol was observed as phenol degradation intermediate when the catalyst bare-TiO<sub>2</sub> was applied, when the AC-TiO<sub>2</sub> catalysts were used it was not. These results suggest that the presence of AC really changes the TiO<sub>2</sub> catalytic behaviour, oppositely to what other authors consider to be just a “synergy effect” that increases the degradation apparent constant [10]. Additionally, characterisation studies of the catalysts showed certain changes that could affect their catalytic behaviour.

Additionally, it must be also stressed that the catalysts used in the above indicated degradation experiments, were filtered and reused in the degra-

dation of fresh samples of phenol, salicylic acid and 4-aminophenol under the same conditions (Table 1). The obtained results were very similar to those from the first experiments, indicating that the catalysts approximately showed the same initial activity.

With the goal of improving our understanding about the possible modifications of the molecules interactions with the catalyst surface that would give catalytic changes of TiO<sub>2</sub> the following FTIR studies have been carried out with the catalysts bare-TiO<sub>2</sub> and 13AC-TiO<sub>2</sub>. This last catalyst has been selected in order to compare it with the bare-TiO<sub>2</sub> because of its more homogeneous surface, according to the SEM and TEM results and particle size distribution. Also,

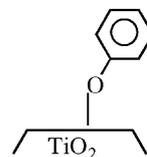
spectra from the interaction of these molecules with AC have been attempted but without any result.

### 3.1. FTIR study

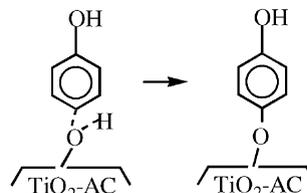
#### 3.1.1. Phenol

Fig. 2 shows the FTIR spectra obtained from the phenol interaction with the indicated catalysts in addition to the molecule reference spectrum. In the spectrum from the molecule interaction with the bare-TiO<sub>2</sub> catalyst the disappearance of the  $\delta$ OH vi-

bration can be clearly observed, in addition to the  $\nu$ CO and  $\nu$ C=C vibrations shifts. These changes in the phenol spectrum have been attributed to the formation of a phenoxo compound, as it has been described [11,12]:



Nonetheless, in the spectra from the phenol interaction with the catalyst 13AC-TiO<sub>2</sub> the  $\delta$ OH vibration does not disappear, contrary to this it seems that this band and that from the  $\nu$ C–O vibration tend to grow wider. Also, the intensity reduction and shift to higher wavenumbers of one of the  $\nu$ C=C vibrations (the one located at higher wavenumbers, 1627 cm<sup>-1</sup>) is observed. These changes are proper of symmetric substitutions in the aromatic ring. In addition to this, a new band at 1441 cm<sup>-1</sup> is observable. This band has also been noticed in FTIR studies carried out by our research group with hydroquinone and TiO<sub>2</sub>. As a conclusion it seems that the phenol interaction with these catalysts can be giving species like:



The formation of this kind of complexes with the catalyst surface has already been described for surfaces having acidic hydroxylic groups in the presence of molecules containing olefinic groups [13–15]. Oppositely, when the surfacial hydroxylic groups are alkaline this kind of complex is not formed [16]. These results agree with those obtained from FTIR studies of the hydroxylic groups in the region between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup>, by which it was determined that the acidic hydroxylic groups predominate in the catalyst with AC. Also, this kind of complex observed in the catalyst with AC could explain why only hydroquinone is observed as a reaction

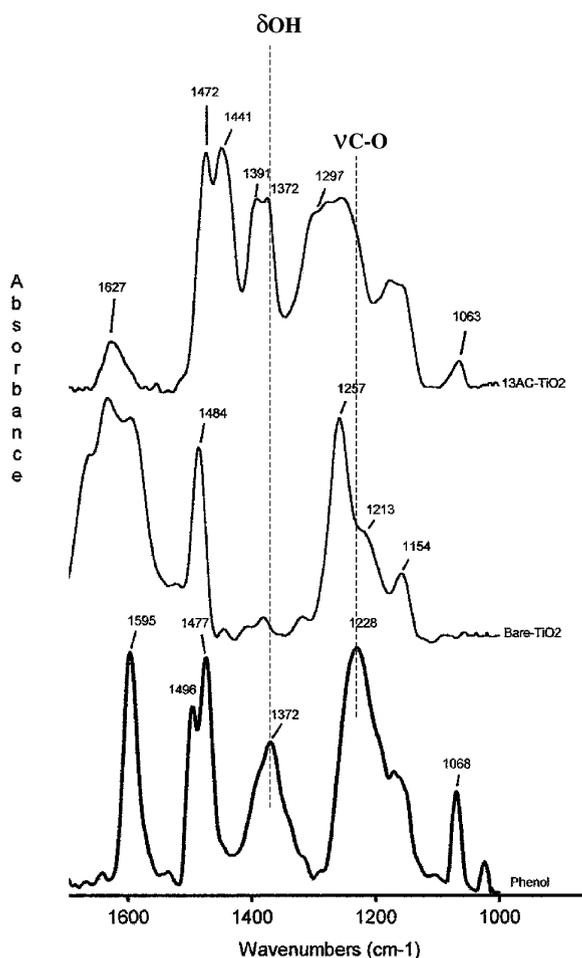


Fig. 2. IR spectra from the interaction of saturated phenol/H<sub>2</sub>O solution with the different catalysts. Phenol reference spectrum is also shown.

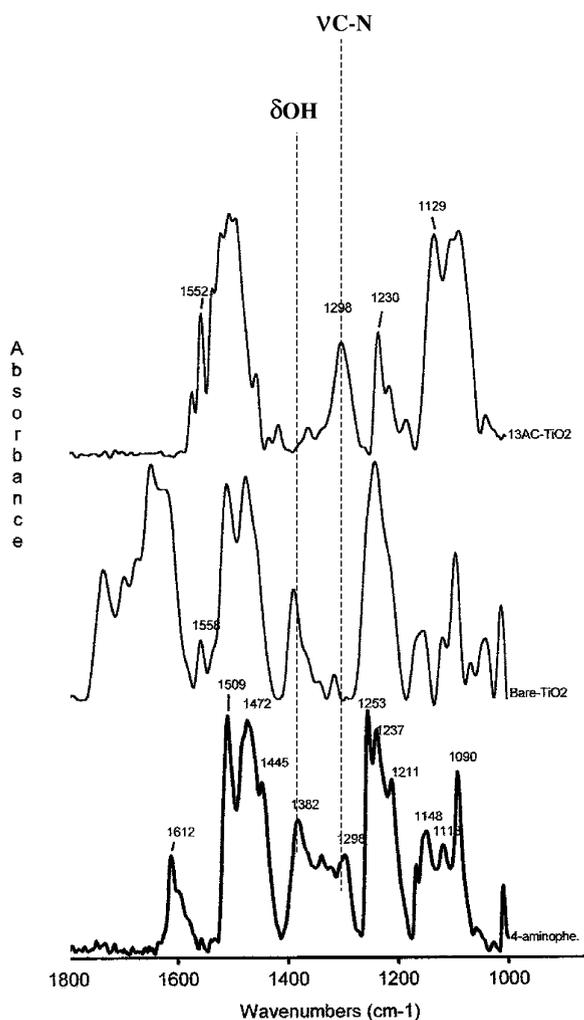


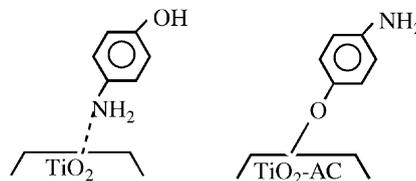
Fig. 3. IR spectra from the interaction of saturated *p*-aminophenol/ $\text{H}_2\text{O}$  solution with the different catalysts. 4-Aminophenol reference spectrum is also shown.

intermediate during the phenol degradation by these catalysts.

### 3.1.2. *p*-Aminophenol

Fig. 3 shows the FTIR spectra obtained from the *p*-aminophenol interaction with the catalysts bare- $\text{TiO}_2$  and 13AC- $\text{TiO}_2$ , and the molecule reference spectrum. In the *p*-aminophenol interaction with bare- $\text{TiO}_2$  spectrum the disappearance of the  $\nu\text{C-N}$  vibration is clearly observed. This is characteristic of

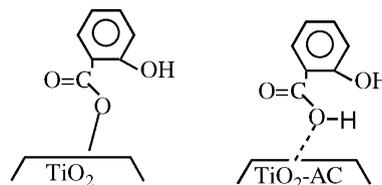
the formation of an aniline salt [11,12]. However, in this molecule interaction with the catalyst 13AC- $\text{TiO}_2$  catalyst spectrum this band remains and the  $\delta\text{OH}$  vibration bands disappears. Since the  $-\text{OH}$  group in the aminophenol is more alkaline than the  $-\text{NH}_2$  group, and the hydroxylic groups in the catalyst with AC seem to be more acidic than those in the bare- $\text{TiO}_2$ , it seems plausible to consider that the interaction in the AC catalysts takes place by means of the hydroxylic group. Consequently, the species present in these catalysts could be:



As it has been observed in the degradation studies, the molecule interaction with the AC- $\text{TiO}_2$  catalyst through the hydroxylic group seems to promote a faster degradation.

### 3.1.3. Salicylic acid

Fig. 4 shows the salicylic acid interaction with the catalyst and the molecule reference FTIR spectra. If the spectrum from the acid interaction with the bare- $\text{TiO}_2$  catalyst is compared with the reference spectrum the disappearance of the salicylic acid characteristic bands at 1295, 1439 and  $1664\text{ cm}^{-1}$  can be observed [17]. Also, a new band at  $1522\text{ cm}^{-1}$ , attributable to the formation of the corresponding salt is noticed. On the other hand, in the spectrum from the molecule interaction with the catalysts containing AC the  $\nu\text{C-O}$  and  $\delta\text{OH}$  vibrations are not present, however the band at  $1525\text{ cm}^{-1}$  is not observable and the  $\nu\text{C=O}$  at  $1652\text{ cm}^{-1}$  is visible but shifted from its original position. Taking into account these results the following possible coordinations can be found:



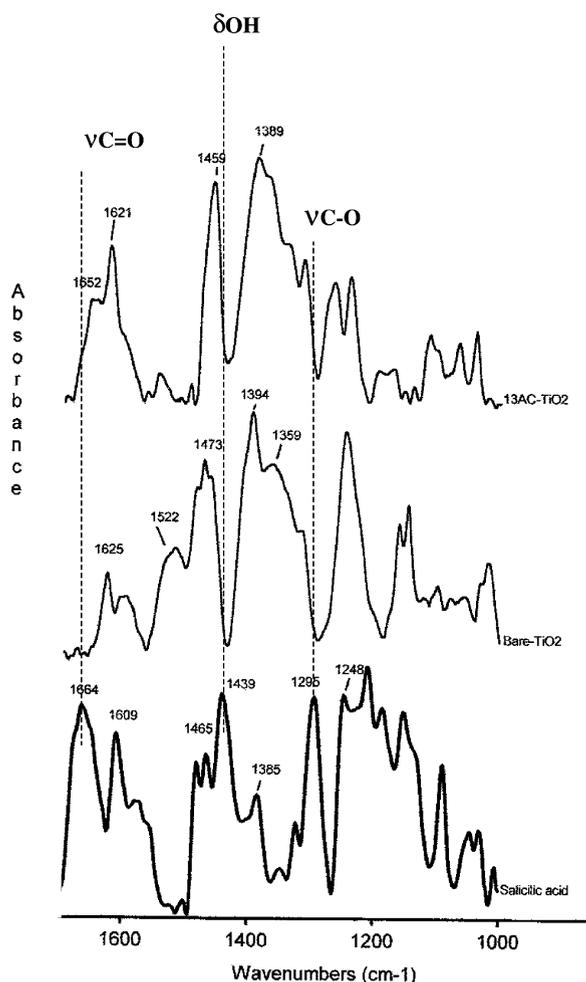


Fig. 4. IR spectra from the interaction of saturated salicylic acid/ $H_2O$  solution with the different catalysts. Salicylic acid reference spectrum is also shown.

In fact, the main difference seems to be the interaction intensity of the salicylic acid molecule with the catalyst surface, that seems to be stronger for the bare- $TiO_2$  than for AC- $TiO_2$  mixtures. This result agrees with the supposed stronger surface acidic character of the AC- $TiO_2$  mixtures that, obviously, should interact less strongly with an acidic group than a less acidic surface as that of bare- $TiO_2$ .

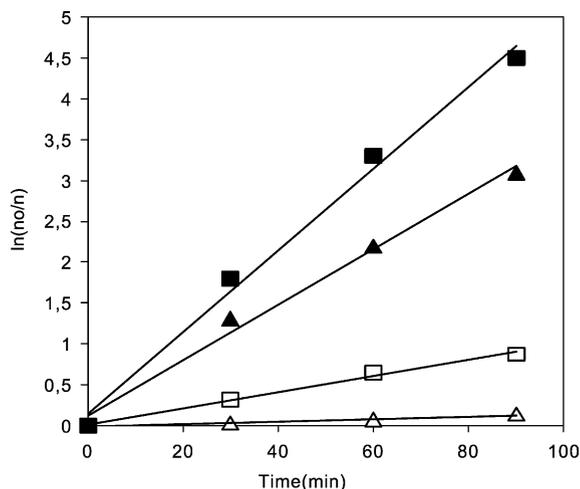


Fig. 5. Apparent first-order linear transform  $\ln(n_0/n) = f(t)$  of the *p*-nitrophenol concentration during its degradation (see Section 2.1). UV-light: (▲) bare- $TiO_2$ ; (■) 13AC- $TiO_2$ . Solar-light: (△) bare- $TiO_2$ ; (□) 13AC- $TiO_2$ .

#### 4. Comparison between solar and UV-lamp degradation

Another interesting feature of these catalysts is their ability to absorb closer-to-the-visible radiation, according to their UV-Vis spectra [8]. This is why a comparative study of the *p*-nitrophenol degradation apparent constants with the catalysts bare- $TiO_2$  and 13AC- $TiO_2$  has been carried out by employing sunlight and UV-light (Fig. 5). As can be observed the AC catalyst apparent constant (Table 2) during the solar degradation is six times higher than that of the bare- $TiO_2$  catalyst. Oppositely, the apparent constant of the catalyst with AC during the UV-lamp degradation is only 1.5 times higher.

Table 2

Apparent first-order rate constants of *p*-nitrophenol during its UV-light and solar-light degradation

Catalyst	$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )
Bare- $TiO_2$ (UV-light)	34.2
13AC- $TiO_2$ (UV-light)	50.3
Bare- $TiO_2$ (solar-light)	1.6
13AC- $TiO_2$ (solar-light)	9.9

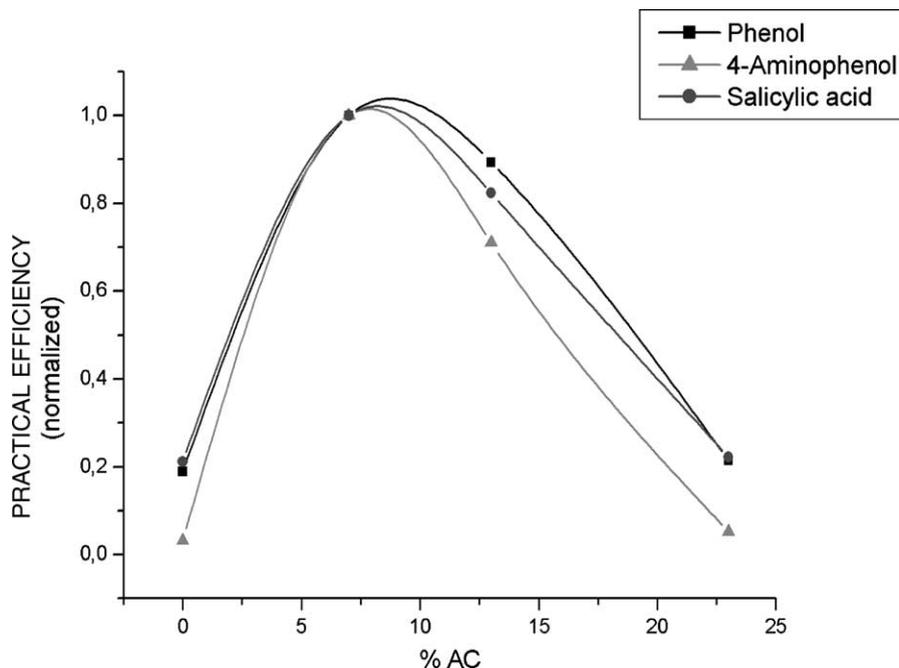


Fig. 6. Practical efficiency variation as AC content function, for the three test substances studied.

## 5. Conclusions

The results obtained in this study show that the AC not only increases the  $\text{TiO}_2$  surface area, acid–base properties and UV spectrum, but also modifies its catalytic behaviour. FTIR studies have shown that the different interaction of certain molecules such as salicylic acid or *p*-aminophenol with the surfaces of these AC containing catalysts improves the  $\text{TiO}_2$  catalytic efficiency.

In addition to this, it has been observed that the obtained catalysts have shown a considerably higher ability to make use of sunlight.

The catalysts 7AC- $\text{TiO}_2$  and 13AC- $\text{TiO}_2$ , in which characterisation studies have shown strong  $\text{TiO}_2$  and AC particles interactions, are also more efficient catalysts and more readily decantable. In fact, if we define a new concept, “the practical efficiency”, that can be expressed as

$$\frac{k_{\text{App}}^{\text{AC-TiO}_2}}{k_{\text{App}}^{\text{TiO}_2}} \times [\text{Decantation percent in 5 h}]$$

that combines both effects, decantability increase and faster mineralisation kinetic, we can study the dependence of this parameter on the mixture AC content. Fig. 6 shows this dependence, where the presence of maxima for the three substances studied is clear. These maxima appear for AC contents of ca. 8% (w/w) and correspond to the better compromise between good photoreactivity and fast decantability.

We think that these catalysts open new ways in the application of photocatalysis at real scale.

## Acknowledgements

We are grateful to Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias), University of Las Palmas de Gran Canaria Research Foundation (Fundación Universitaria de Las Palmas) and the Spanish Ministry of Education and Culture for their financial support. We also acknowledge the collaboration of Raúl González Hernández in the analysis.

## References

- [1] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
- [2] J. Haber, J.H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.* 67 (8–9) (1995) 1257.
- [3] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Tod.* 52 (1999) 165.
- [4] J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 1.
- [5] E. Pelizzetti, V. Carlin, V. Maurino, C. Minero, M. Dolci, A. Marchesini, *Soil Sci.* 150 (1990) 5230.
- [6] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
- [7] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986.
- [8] J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation.*
- [9] A.E. Greenberg, R.R. Trussell, L.S. Clesceri (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., APHA-AWWA-WPCF.
- [10] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *J. Catal.* 200 (2001) 10.
- [11] A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Wiley, Chichester, 1990.
- [12] A.A. Davydov, A.A. Budneva, *React. Kinet. Catal. Lett.* 20 (1982) 107.
- [13] A.A. Davydov, A.A. Efremov, F.B. Kaumov, K. Yu Adzhamov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 18 (1981) 29.
- [14] N.B. Colthup, L.H. Daly, Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, second ed., Academic Press, New York, 1975.
- [15] B.V. Liengme, W.K. Hall, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 3229.
- [16] T.A. Gorymova, A.A. Efremov, A.A. Davydov, *Kinet. Kata.* 21 (1980) 488.
- [17] D. Hadzi, N. Sheppard, *Proc. Reg. Soc. Ser. A* 216 (1953) 247.

## 5.5.- Conclusiones

1. Los catalizadores  $\text{TiO}_2$ -carbón activo sintetizados con un porcentaje en peso de este último más bajo o igual al 13 % no forman conglomerados pero sí se adsorben sobre las partículas de AC dando lugar a una distribución regular de las partículas de este semiconductor.
2. La interacción observada en estos últimos catalizadores provoca una transferencia de carga entre el  $\text{TiO}_2$  y el carbón activo que produce un cambio de color del semiconductor de blanco a azul, la acidificación superficial de los grupos hidroxílicos y cambios en el espectro de absorción UV que aumentan la capacidad de absorción en la radiación visible.
3. También estos sistemas con un menor contenido en carbón activo presentan una fácil separación del agua por simple decantación.
4. Los catalizadores con un contenido en CA mayor al 13 % presentan una distribución de tamaño de partícula más heterogénea. En estos sistemas las partículas de  $\text{TiO}_2$  no se dispersan en el CA y decantan más lentamente.
5. La interacción superficial del salicílico y p-aminofenol es diferente en el  $\text{TiO}_2$  que en los catalizadores 7AC- $\text{TiO}_2$  y 13AC- $\text{TiO}_2$  presentando estos últimos una mayor eficiencia fotocatalítica.
6. Se ha presentado el concepto “eficiencia práctica” definido como el cociente entre las constantes de velocidad aparente del  $\text{TiO}_2$ -AC y  $\text{TiO}_2$  multiplicado por el porcentaje de decantación en 5 horas con el objeto de correlacionar la fotoactividad con la decantabilidad de cada uno de los sistemas estudiados.

### **5.5.1.- Repercusiones científicas de estas publicaciones**

Estos manuscritos han sido citados en 44 publicaciones científicas diferentes [48-94] destacando distintos aspectos desarrollados en esta investigación:

- El efecto sinérgico observado [48, 67, 77].
- La decantabilidad de los catalizadores con menor contenido en carbón [48, 64].
- La caracterización superficial realizada [49, 74, 81].
- El tipo de interacción TiO<sub>2</sub>-CA determinada [51, 54, 79].
- Los cambios en las propiedades químico-físicas como consecuencia de la interacción TiO<sub>2</sub>-CA como cambios de acidez superficial, aislamiento de las partículas del semiconductor, etc. [50, 53, 54, 61, 62, 64,85].
- La capacidad de migración de las especies adsorbidas sobre el CA [54, 90].
- El aumento en la eficiencia fotocatalítica [60, 64, 65, 71, 82, 83, 89].
- Como referencia general en el momento de introducir los sistemas formados por mezclas de TiO<sub>2</sub>-CA [56-60, 62, 68, 69, 71, 76, 78, 80, 85, 90].
- Por último estos estudios también han servido para el diseño y desarrollo de nuevos trabajos de investigación llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [ 52, 63, 70, 84].

## 5.6.- Bibliografía

- 1.- V. Brezova, A. Blazkova, E. Borosova, M. Ceppan and R. Fiala, *J. Mol. Catal. A* 98, 109 (1995) 116.
- 2.- K. Chiang, R. Amal and T. Tran, *Ad. in Environ. Resear.*, 6 (2002) 471.
- 3.- A. María Domínguez, A. Zárate, R. Quijada and T. López, *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, 207 (2004) 155.
- 4.- Z. Yu-Hong and A. Reller, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4108.
- 5.- Y.-H. Zhang and A. Reller, *Mater. Scie. and Engin.: C*, 19 (2002) 323.
6. M. L. Poutsma, L. F. Elek, P. A. Ibaria, P.A. Risch and J. A. Rabo, *J. Catal* 52 (1978) 157.
7. F. Fajula, R. G. Anthony and J. H. Lunsfor, *J. Catal.* 73 (1982) 237.
- 8.- V. Ponec, in "Metal-Support and Metal-Additive Effect in Catalysis" B. Imelik et al (Editors) Elsevier (1982) 63.
- 9.- Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell and Y. Yermakov, *J. Catal.* 70 (1981) 287.
10. K. Guan, *Surface and Coatings Technol.* 191 (2005) 155.
11. I. N. Martyanov and K. J. Klabunde, *J. of Catal.* 225 (2004) 408.
12. S.-Z. Chen, P.-Y. Zhang, W.-P. Zhu, L. Chen and S.-M. Xu, *Appl. Surface Science*, 252 (2006) 7532.
13. B. Malinowka, J. Walndziewski, D. Robet, J.V. Weber, M. Stolarski. *Int. J. Photoenergy* 5 (2003) 147
14. N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.). *Photocatalysis, Fundamentals and Applications.* Wiley/Intescience, New York, 1989.
15. M.A. Fox, M.T. Dulay. *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
16. A.L. Linseglber, G. Lu, J.T.K. Yate. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
17. H. Chung, T. Yuchao, T. Hongxiao. *Catat. Today* 90 (2004) 325.
18. C-M. Wang, A. Heller, H. Gericher. *J. Am. CHem. Soc.* 139 (1992) 5230.
19. T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1706.
20. G. Nagomi, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3415.
21. C. Hu, Y. Tang, Z. Jiang, Z. Hao, H. Tang, P-K, *Appl. Catal. A: General* 253 (2003) 389-396.

22. B. Malinowka, J. Walndziewski, D. Robet, J.V. Weber, M. Stolarski, *App. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 441.
23. K. Chhor, J. F. Bocquet and C. Colbeau-Justin, *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 123.
24. A. Alvarez-Herrero, G. Ramos, F. del Monte, E. Bernabeu, D. Levy. *Thin Solid Films* 455 (2004) 356.
25. Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 281.
26. J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494.
27. K-Y. Jung, S-B. Park, *Materials Letters* 58 (2004) 2897.
28. K-Y. Jung, S-B. Park, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 127 (1999) 117.
29. K-Y. Jung, S-B. Park, *Appl. Catal., B: Environ.* 25 (2000) 249.
30. M. Anpo and M. Takeuchi, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 505.
31. M. Matsuoka and M. Anpo, *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 3, (2003) 225.
32. M.V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo and V. Murugesan *Chemosphere*, 63 (2006) 1014.
33. A. Bhattacharyya, S. Kawi and M.B. Ray, *Catal. Today*, 98, (2004) 431.
34. S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka and H. Tanaka, *Appl. Catal. B: Environmen.* 46, (2003) 453
35. T. Hisanaga and K. Tanaka, *J. of Hazar. Mater.*, 93, (2002) 331.
36. R. Chatti, S. S. Rayalu, N. Dubey, N. Labhsetwar and S. Devotta, *Solar Energy Mater.s and Solar Cells*, 91 (2007) 180.
37. <http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id66.htm>
38. F. Haque, E. Vaisman, C.H. Langford, A. Kantzas. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 169 (2005) 21.
39. C.H. Ao and S. C. Lee. *Chemical Engineering Science* -in press-.
40. P. Fu, Y. Luan, X. Dai., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 221 (2004) 81.
41. E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada. *J. Molec. Catal. A: Chem* -in press-.
42. M-S. Vohra, K. Tanaka. *Water Resear.* 37 (2003) 3992.

- 
43. T. Cordero, J.-M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato and J. Matos *Appl. Catal. B: Environ.*, 73, (2007) 227.
44. W. Wang, Cláudia G. Silva and J. L. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.*, 70 (2007) 470.
45. Y. Yu, J. C. Yu, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge and P.-K. Wong  
*Appl. Catal. B: Environ.*, 61 (2005) 1.
46. J. Matos, J. Laine and J. -M. Herrmann, *J. of Catal.* 200, (2001) 10.
47. J.-M. Herrmann and C. Guillard *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (2000) 417.
48. S.X. Liu, X.Y. Chen and X. Chen, A TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *J. of Hazar. Mater.* 143 (1-2) (2007) pp. 257-263
49. N. Sobana and M. Swaminathan, Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53 Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (8) (2007) pp. 727-734.
50. M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto and A.Linares-Solano, Photocatalytic oxidation of propene at low concentration *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (3-4) (2007) pp. 298-309.
51. J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, D. Uzcategui and J.L. Brito, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation , *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (1-4) (2007) pp. 461-469.
52. J.M. Doña, C. Garriga, J. Araña, J. Pérez, G. Colón, M. Macías, and J.A. Navio, The effect of dosage on the photocatalytic degradation of organic pollutants, *Research on Chemical Intermediates* 33 (3-5) (2007) pp. 351-358
53. H.S. Hilal, L.Z. Majjad, N. Zatar and A. El-Hamouz, Dye-effect in TiO<sub>2</sub> catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism *Solid State Sciences* 9 (1) (2007) pp. 9-15.
54. M.E. Rincón, M.E. Trujillo-Camacho, A.K. Cuentas-Gallegos and N. Casillas, Surface characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub> and carbon blacks composites by

- dye adsorption and photoelectrochemical studies *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (1-2) (2006) pp. 65-74.
- 55.** R. Yuan, J. Zheng and R. Guan, The changes in surface characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers after UV irradiation *International Journal of Nanoscience* 5 (6), art. no. 00538 (2006) pp. 927-934.
- 56.** S.Orlanducci, V. Sessa, M.L. Terranova, G.A. Battiston, S. Battiston and R. Gerbasi, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on single walled carbon nanotube arrays: Towards the assembly of organized C/TiO<sub>2</sub> nanosystems *Carbon* 44 (13),(2006) pp. 2839-2843.
- 57.** S.-X. Liu and C.-L. Sun, Preparation and performance of photocatalytic regenerationable activated carbon prepared via sol-gel TiO<sub>2</sub> *Journal of Environmental Sciences* 18 (3)(2006) pp. 557-561.
- 58.** S.X. Liu, X.Y. Chen and X. Chen, A novel high active TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalyst prepared by acid catalyzed hydrothermal method *Chinese Chemical Letters* 17 (4) (2006) pp. 529-532.
- 59.** Z. Kulesšius and E. Valatka, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of some TiO<sub>2</sub>/carbon composites *Polish Journal of Chemistry* 80 (2) (2006) pp. 335-344.
- 60.** X. Zhang, M. Zhou and L. Lei, Enhancing the concentration of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on the external surface of activated carbon by MOCVD *Materials Research Bulletin* 40 (11) (2005) pp. 1899-1904.
- 61.** M.E. Rincón, M.E. Trujillo-Camacho and A.K. Cuentas-Gallegos, Sol-gel titanium oxides sensitized by nanometric carbon blacks: Comparison with the optoelectronic and photocatalytic properties of physical mixtures *Catalysis Today* 107-108 (2005) pp. 606-611.
- 62.** Y. Gao and H. Liu, , Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-activated carbon immobilized on silicone rubber film *Materials Chemistry and Physics* 92 (2-3) (2005) pp. 604-608.
- 63.** J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, J.A. Melián H., E.T Rendón, O. González D., Role of Pd and Cu in gas-phase alcohols photocatalytic degradation with doped

- TiO<sub>2</sub> Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 174 (1) (2005) pp. 7-14.
64. H.K. Shon, S. Vigneswaran, H.H. Ngo and J.-H. Kim, Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter Water Research 39 (12) (2005) pp. 2549-2558.
65. X. Zhang, M. Zhou and L. Lei, Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD Carbon 43 (8) (2005) pp. 1700-1708
66. W. Wang, P. Serp, P. Kalck and J.L. Faria, Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method Appl. Catal. B: Environ. 56 (4) (2005) pp. 305-312.
67. E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez and W. Estrada, Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon, J. of Mol. Catal. A: Chem. 228 (1-2 SPEC. ISS.)(2005), pp. 293-298.
68. R. Yuan, J. Zheng, R. Guan and Y. Zhao, Surface characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 254 (1-3) (2005) pp. 131-136.
69. R.-S. Yuan, J.-T. Zheng, R.-B. Guan and Y.-H. Liu, Immobilization of TiO<sub>2</sub> on microporous activated carbon fibers and their photodegradation performance for phenol Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials 20 (1) (2005) pp. 45-50
70. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> Appl. Catal. B: Environ. 53 (4)(2004) pp. 221-232.
71. G.Colón, M.C. Hidalgo, M. Macías and J.A. Navío, Enhancement of TiO<sub>2</sub>/C photocatalytic activity by sulfate promotion Applied Catalysis A: General 259 (2) (2004) pp. 235-243.
72. O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry 32 (1-2) (2004) pp. 33-177,

73. T. Cordero, J.-M Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> on H-type activated carbons *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (3) (2007) pp. 227-235.
74. N. Sobana and M. Swaminathan, Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53 *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (8) (2007) pp. 727-734
75. W. Wang, C.G. Silva and J.L. Faria, Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/activated-carbon composite catalysts *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (1-4), (2007) pp. 470-478.
76. B. Tryba, M. Inagaki, M. Toyoda and A.W. Morawski, FTIR studies of the surface of TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> and Fe-C-TiO<sub>2</sub> photocatalysts in phenol oxidation via the photo-fenton process *J. of Advan. Oxid. Technol.* 10 (1) (2007), pp. 25-30.
77. C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria, Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 181 (2-3) (2006), pp. 314-324.
78. A.W. Morawski, M. Janus, B. Tryba, M. Inagaki and K. Kalucki, TiO<sub>2</sub>-anatase modified by carbon as the photocatalyst under visible light *Comptes Rendus Chimie* 9 (5-6) (2006), pp. 800
79. M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda and A.W. Morawski, Carbon-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst by ethanol carbonisation *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (3-4), (2006) pp. 272-276.
80. Z. Kulešius and E. Valatka, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of some TiO<sub>2</sub>/carbon composites *Polish, J. of Chem.* 80 (2), (2006) pp. 335-344.
81. Y. Yu, J.C. Yu, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (1-2), (2005) pp. 1-11.
82. Y. Gao and H. Liu, Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-activated carbon immobilized on silicone rubber film *Mater. Chem. and Phys.* 92 (2-3) (2005), pp. 604-608.

83. Y. Yu, J.C. Yu, J.-G Yu, Y.-C. Kwok, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, P.-K. Wong, Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes, *Appl. Catal. A: Gen.* 289 (2)(2005), pp. 186-196.
84. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, J.A. Herrera Melián, E. Tello Rendón, O. González Díaz, Role of Pd and Cu in gas-phase alcohols photocatalytic degradation with doped TiO<sub>2</sub>, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 174 (1),(2005) pp. 7-14.
85. A.A Nada, M.H. Barakat, H.A. Hamed, N.R. Mohamed and T.N. Veziroglu, Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Intern. J. of Hydrogen Energy* 30 (7) (2005), pp. 687-691
86. C. Shifu and C. Gengyu, Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO<sub>2</sub> • SiO<sub>2</sub>/beads by sunlight, *Solar Energy* 79 (1),(2005) pp. 1-9,
87. W. Wang, P. Serp, P. Kalck and J.L. Faria, Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 235 (1-2),(2005) pp. 194-199.
88. M Aoyagi and M. Funaoka, An application of the excited states of lignophenol derived from native lignin in forest carbon resources *Kobunshi Ronbunshu* 62 (6) (2005) pp. 283-290.
89. M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno and F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> *Catal. Today* 101 (3-4 SPEC. ISS.) (2005) pp. 187-193.
90. E.Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez and W. Estrada, Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon *J. of Mol. Catal. A: Chemical* 228 (1-2 SPEC. ISS.),(2005) pp. 293-298.
91. M. Janus, B. Tryba, M. Inagaki and A.W. Morawski, New preparation of a carbon-TiO<sub>2</sub> photocatalyst by carbonization of n-hexane deposited on TiO<sub>2</sub> *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (1)(2004) pp. 61-67.

# **6. OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS FOTOCATALÍTICOS MEDIANTE PROCESOS DE DOSIFICACIÓN**



## 6. Optimización de los tratamientos fotocatalíticos mediante procesos de dosificación

### 6.1.- Introducción

Para llevar a cabo una aplicación industrial directa del  $\text{TiO}_2$  es deseable una larga actividad catalítica del mismo en el tiempo. Sin embargo, ha sido probado que este semiconductor aunque se presenta como muy activo en la foto-oxidación de diferentes compuestos orgánicos termina desactivándose por la acumulación de contaminantes entre otros aspectos [1]. Así distintos estudios han mostrado cómo la presencia de determinados iones metálicos inhiben la actividad fotocatalítica del catalizador por competición por los centros de adsorción. De esta forma Oliver et al. [2] han demostrado que el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  disminuyen la degradación del ion amonio por que compiten por los centros activos.

También se ha observado que determinados intermedios de reacción con mayor afinidad por los centros de adsorción puede dar lugar a la desactivación del catalizador. Así por ejemplo, Papadam et al. [3] han observado que la reacción de determinadas especies de cromo con intermedios de degradación de tintes dan lugar a complejos que envenenan al catalizador. De hecho muchos autores argumentan que la desactivación de los catalizadores puede ocurrir por las dos siguientes razones [4, 5]:

- Los centros activos superficiales son ocupados por intermedios menos reactivos que actúan como venenos.
- Los grupos hidroxilos superficiales son consumidos

Del mismo modo, Zhong et al. [6] han indicado que la descomposición de compuestos orgánicos volátiles está dificultada por la desactivación del fotocatalizador por algunos de los intermedios de reacción. Por su parte, Méndez et al. [7] describen procesos de desactivación en la superficie del catalizador debido a

la acumulación de intermedios cuya degradación fotocatalítica es lenta. También se ha indicado que intermedios, tales como benzaldehído o ácido benzoico, procedentes de la degradación de determinados compuestos aromáticos actúan como venenos del fotocatalizador bloqueando los centros activos [8], así como otros compuestos aromáticos presentes en la mezcla de reacción [9-13]. En este sentido algunos investigadores han propuesto la combinación de los tratamientos fotocatalíticos con ozono justamente para eliminar especies inactivas que envenenan el catalizador [14].

El cambio de la distribución superficial que conlleva la desactivación del catalizador ha sido reportada por Fujishima et al. [15, 16] que observan como determinados intermedios con carácter hidrofílico como fenol, alcoholes, aldehídos y ácidos orgánicos interaccionan mediante puentes de hidrógeno con la superficie del  $\text{TiO}_2$  provocando un cambio en la afinidad hidrofílica de la superficie que lo desactiva.

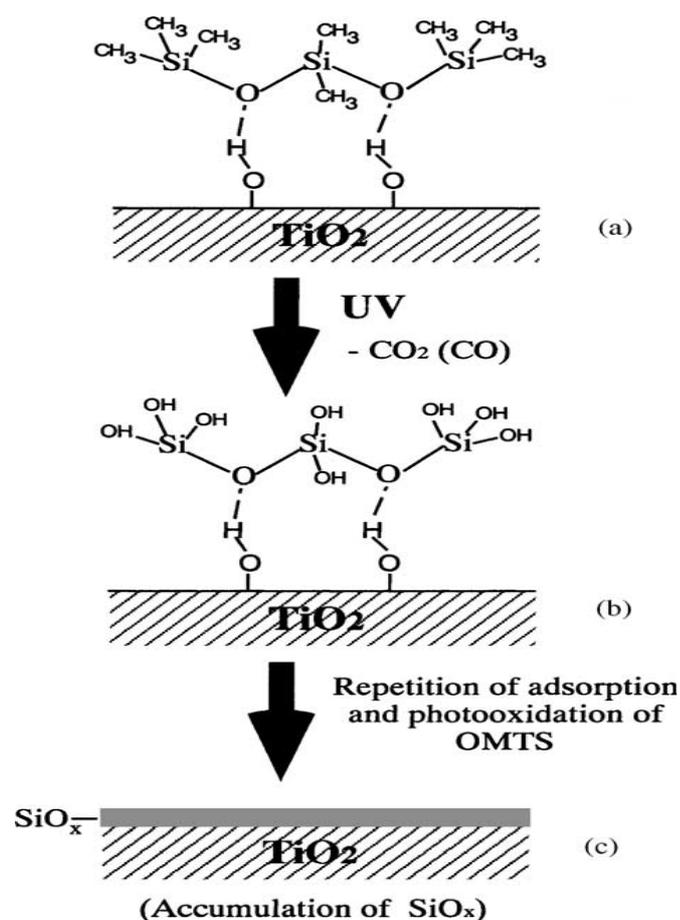
Por su parte, Ao et al. [17-19] también han indicado que una alta concentración del contaminante junto con una relativamente baja concentración del catalizador favorece el envenenamiento del catalizador. En cambio, lo contrario, es decir alta concentración de catalizador y baja de los reactivos favorece el proceso fotocatalítico. También otros autores ofrecen resultados que ponen de manifiesto la alteración de la superficie del catalizador a altas concentraciones de los reactivos (concentraciones más altas de 100 ppm) [20, 21]. Así por ejemplo, Nakajima et al. [22] observan la desactivación del catalizador en la degradación fotocatalítica del tolueno cuando pasa de una concentración 17 a 28 ppm en las condiciones en que estos autores realizaron los estudios.

Semejantes resultados se han observado en los procesos de degradación de aceites pesados en los que se indican procesos de desactivación por la deposición de especies inactivas en los poros de la superficie del catalizador que restringen la difusión de las diferentes especies [23]

De hecho este efecto de desactivación por la acumulación de intermedios ha sido ampliamente referenciado que tiene lugar en los tratamientos fotocatalíticos en

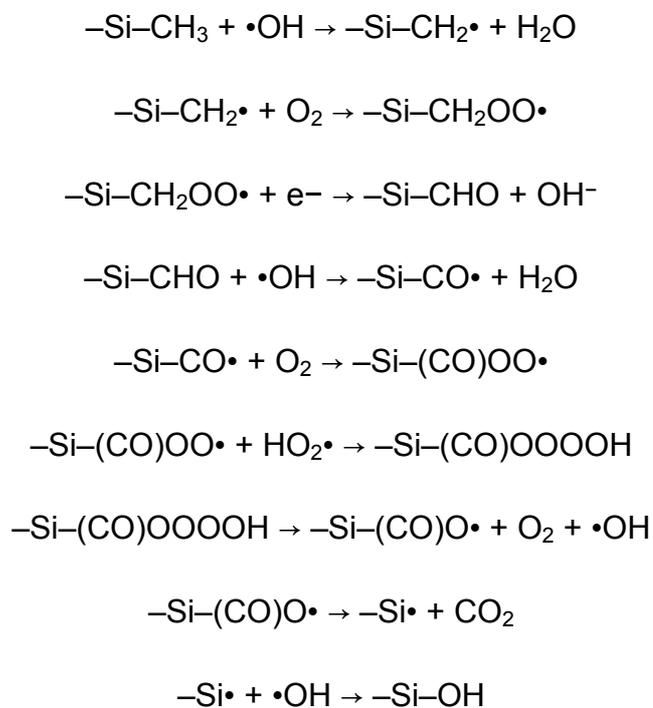
fase gaseosa [24]. Así Peral et al. [25] detectan la desactivación del catalizador durante la degradación del 1-butanol. Sauer et al. [26] por su parte indican la posibilidad de que la inactividad del catalizador que ellos observan se deba a la acumulación de contaminantes en la superficie del catalizador. Alberici et al. [27] indican que especies inorgánicas tales como amonio o nitratos generados durante la degradación fotocatalítica de propilamina y dietilamina desactivan el catalizador. De hecho algunos [28] estudios han sido enfocados a estrategias para evitar estos fenómenos que ralentizan el proceso

Ren-De Sun et al. [29] han propuesto un claro mecanismo que demuestra como alguno de los productos de degradación envenenan los centros activos de forma que las especies activas fotogeneradas (tales como  $\cdot\text{OH}$  ó  $\text{O}_2\cdot^-$ ) no pueden alcanzar la superficie para participar en la degradación.



**Figura 6.1.** Esquema de la desactivación del TiO<sub>2</sub> por especies SiO<sub>x</sub> provenientes de la degradación fotocatalítica del octametiltrisiloxano [29].

El esquema de reacciones que conforman el mecanismo de la desactivación propuesto por estos autores es el siguiente:



Algunos autores han llegado incluso a cuantificar el fenómeno de desactivación mediante la ecuación [30]

$$\frac{K}{K_0} = \frac{1}{1 + t^b}$$

donde  $t$  es el tiempo de uso del catalizador,  $K_0$  es la constante de velocidad inicial obtenida de un catalizador fresco,  $K$  la constante de velocidad observada a un tiempo  $t$  y  $b$  es un parámetro experimental ajustable que directamente depende de la naturaleza del substrato oxidado. De esta forma estos autores han indicado que el etanol da lugar a la desactivación más rápidamente que el acetaldehído.

## 6.2.- Objetivos de los procesos de dosificación

Uno de los principales problemas que presenta la aplicación de los métodos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas residuales son los relativos a la desactivación del catalizador mediante el bloqueo de los centros activos por intermedios y reactivos, más afines por dichos centros, pero con velocidades de degradación menores.

En estudios previos realizados por el grupo F.E.A.M con altas concentraciones de fenol (Araña et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 1–10) se evaluaron tanto los procesos de saturación de la superficie del catalizador como los posteriores tratamientos del mismo para su reactivación. También se han realizado estudios con diferentes moléculas en los que se ha observado una máxima velocidad de degradación a una determinada concentración. Por encima de esta concentración la velocidad se reduce por procesos de saturación de la superficie mientras que, a concentraciones inferiores, la velocidad se reduce debido probablemente a problemas de difusión de radicales y moléculas adsorbidas.

Los estudios previamente realizados soportando el TiO<sub>2</sub> sobre carbón activo con objeto de evitar los problemas de saturación de la superficie no han proporcionado los resultados esperados en este sentido, debido probablemente a que la mayoría de los nuevos centros de adsorción no se encuentren lo suficientemente cerca de los centros fotoactivos para provocar la degradación.

Por ello en el presente capítulo se abordan nuevas estrategias para el tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas con altas concentraciones de compuestos orgánicos. De esta forma se plantean los siguientes objetivos:

- ***Optimizar la degradación fotocatalítica de tres compuestos aromáticos fenólicos (fenol, ácido salicílico y p-aminofenol) mediante procesos de dosificación determinando la dosis óptima para alcanzar la mayor velocidad.***

Como se ha indicado anteriormente parece existir una concentración adecuada de cada compuesto en la que se alcanza la máxima velocidad de degradación fotocatalítica. En esta concentración es probablemente donde se obtiene la mejor distribución superficial de reactivos adsorbidos respecto a los centros fotoactivos del catalizador y donde las interferencias con los intermedios son menores. Por tanto, otro objetivo sería:

- ***Determinar para cada compuesto (fenol, aminofenol y ácido salicílico) la dosis adecuada para obtener la máxima mineralización utilizando para estos estudios el TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 y el catalizador CA-TiO<sub>2</sub> con un 13 % de carbón activo sintetizado y caracterizado en el capítulo 4.***

En el trabajo experimental se han utilizado TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 y el catalizador formado por mezclas de este último y carbón activo que mejor rendimiento fotocatalítico ha mostrado en los estudios previos.

### **6.3.- Resultados y discusión**

Los resultados y la discusión correspondiente de los mismos se muestran en las siguientes publicaciones: *Global Research Network 3 (2002) 15-22* y *Research on Chemical Intermediates 33 (3-5) (2007) 351-358*.

## THE EFFECT OF DOSAGE ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS

*J. M. Doña<sup>a,\*</sup>, C. Garriga<sup>a</sup>, J. Araña<sup>a</sup>, J. Pérez<sup>a</sup>, G. Colón<sup>b</sup>, M. Macías<sup>b</sup> and J. A. Navío<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> CIDIA-FEAM (Unidad Asociada al ICMSE-CSIC). Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Campus Universitario de Tafira. 35017 Las Palmas. Spain.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla. Spain

### **ABSTRACT**

The heterogeneous photocatalytic degradation of many organic pollutants such as phenol and phenol derivatives may be optimised if the catalyst surface saturation and the appearance and accumulation of non-photocatalytically degradable intermediates is avoided. It has been shown that under certain concentration thresholds the highest degradation efficiencies are achieved. Over these concentrations, degradation rates become constant owing to the limited catalyst surface.

By the dosage of the contaminant, currently in an aqueous solution, the process may be optimised, thus avoiding the formation of inert intermediates which may be more toxic than the parental compound.

The effect of dosage on the photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives, such as salicylic acid and 4-aminophenol has been studied. Comparatively notably higher efficiencies have been obtained compared to those of the high initial single dose experiments (non dosage), for which high initial concentrations of the organics resulted in the catalysts poisoning. Degussa P-25 and its combination with 13 % w/w activated carbon, namely AC-TiO<sub>2</sub>, have been used as catalysts.

Almost complete degradations are achieved at low dosage rates (1-2 pmm/min). At higher dosage rates, different processes such as catalyst poisoning predominate, resulting in lower degradation efficiencies.

Keywords: photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, activated carbon, phenol, dosage processes.

## **INTRODUCTION**

Phenol and derivatives are very important compounds for industry as they participate in many chemical reactions such as transformation processes or the obtaining of many other substances [1, 2].

Due to phenol high toxicity considerable effort has been devoted to eliminating it from industrial wastewaters [3-8]. As an alternative, heterogeneous photocatalysis provides good phenol and many derivatives degradation [9-11].

TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis has reduced mean total organic carbon (TOC) by about 60 % for phenol concentrations lower than 0,1 g L<sup>-1</sup> [11-18]. Most variables controlling phenol and phenol derivatives photocatalytic degradation (pH, catalyst concentration, substrate concentration, substrate-catalyst interactions...) have been widely studied [19-22] and we have previously optimized the conditions to improve process efficiency for the substrate and catalysts used in this study [21, 22]. Quite different degradation mechanisms have been observed for phenol and its derivatives depending on their initial concentration [13].

Generally speaking, photocatalytic degradation processes are controlled by oxidising radicals, which are photogenerated on the catalyst surface or in the bulk solution. Hydroxyl radicals, ·OH, with their high oxidising potential and eventually peroxide radicals, O<sub>2</sub><sup>-·</sup>, that enhance ·OH radical formation in water, are the most interesting species in organic pollutant photocatalytic degradation.

Two different mechanisms may be suggested for ·OH radical processes:

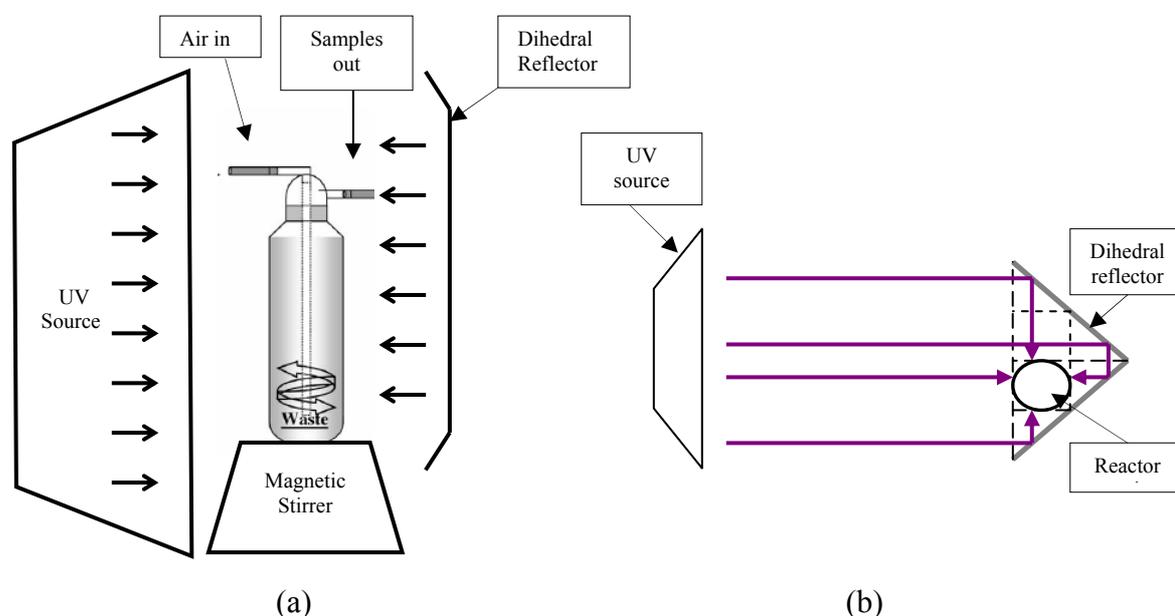
- i) at low pollutant concentrations, the process is determined by the photogenerated e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> couples, which generate radicals that complete organic photodegradation,
- ii) at high pollutant concentrations, radical concentration does not determine the process, but the available catalyst surface area. In this case, many molecules remain in solution and, as observed for phenol, non-photocatalytically degradable intermediates may be produced that occupy, or permanently block the catalyst active centres.

Consequently, the application of a dosage method that avoids high pollutant concentrations to control the photo-oxidation reaction offers a plausible alternative. Thus, the highest degradable concentration will be progressively added, according to the surface active centre concentration, so that catalyst saturation or poisoning and the formation of non-photoactive intermediates that hamper the target pollutant degradation, are avoided or reduced.

## EXPERIMENTAL

A 250 mL Pirex vessel was used as a reactor. Initial photocatalytic suspension was  $2 \text{ g L}^{-1}$  Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  in 200 mL of solution at pH 5. This pH and catalyst concentration were selected because of the generally better results obtained in  $\text{TiO}_2$ -photocatalysis [18, 20-24]. The same experimental conditions were used for AC- $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  combination with 13 % w/w activated carbon).

A 60 W UV-lamp (Solarium Philips HP 175) equipped with four 15 W Philips Cleo fluorescent tubes, with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum centred at 365 nm) and a dihedral reflector were used to homogeneously irradiate the reactor. **Scheme 1** illustrates the photocatalytic assemblage.



**Scheme 1.** Lateral view of the UV-lamp and reflector assemblage (a) and top view of the reactor-reflector assemblage and the radiation path (b).

Air was injected in the reactor vessel (10 ml/min) by a small air pump. In this way, the suspension become saturated with  $\text{O}_2$  to favour the  $\cdot\text{OH}$  radical formation.

The amount of phenol, salicylic acid and 4-aminophenol expressed as total organic carbon (TOC) added at a certain time is calculated through:

$$\frac{C_d \times V_d \times n_d}{V_T} + C_0$$

Where:

- $C_0$  is the initial concentration in  $\text{mg L}^{-1}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  for initial high single dose experiments and  $0 \text{ mg L}^{-1}$  for the dosage experiments)
- $C_d$  is the concentration of the added dose in  $\text{mg L}^{-1} \text{ dose}^{-1}$  ( $\text{ppm dose}^{-1}$ ),  $0 \text{ mg L}^{-1} \text{ dose}^{-1}$  for the initial high single dose experiments.
- $n_d$  is the number of doses added at a certain time;
- $V_d$  is the added volume in L;
- $V_T$  is the overall reactor volume in L.

Doses were added every 5 minutes and every 15 minutes, just before a new dose addition, samples were taken, filtered with  $0.45 \mu\text{m}$  pore syringe filters and analysed. The overall reactor volume remains constant along the experiment, since additions compensate extracted sample volumes for TOC analysis. TOC was determined by a 5000-A Shimadzu TOC analyser.

The organics degradation for single initial high single dose experiments was also attempted under the same experimental conditions, but starting with a 100 ppm TOC solution of each contaminant.

Two different catalysts were compared, Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  and a catalyst obtained by mixing the former with activated carbon at 13 % w/w of the carbon (AC- $\text{TiO}_2$ ). The AC- $\text{TiO}_2$  preparation process implies only the suspension of both materials ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25 + Aldrich Activated Carbon) together under stirring and illumination, during 1 hour, in order to promote the formation of AC- $\text{TiO}_2$  aggregates and impurities desorption and photocatalytic oxidation.

The  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 and Aldrich AC main characteristics are summarized in **table 1**:

**Table 1.**

MATERIAL	CRYSTALLINE STRUCTURE	SPECIFIC SURFACE ( $\text{m}_2/\text{gr.}$ )	AGGREGATES AVERAGE SIZE (SUSPENDED IN $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\mu\text{m}$ )
<b><math>\text{TiO}_2</math> DEGUSSA P 25</b>	80% ANATASE + 20% RUTILE	$\approx 50$	$\approx 3$
<b>AC ALDRICH</b>	MICROCRYSTALLINE/ AMORPHOUS	$\approx 640$	$\approx 30$

This catalyst offers the typical P-25 features, in addition to (21, 22):

1. Higher specific surface that is exactly the result of the addition of the TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and Aldrich AC respective specific surfaces, according with the relative amount of each material (130 m<sup>2</sup>/gr. for the 13% w/w activated carbon containing catalyst used in this study).
2. The activated carbon adsorbing ability.
3. The formation of AC-TiO<sub>2</sub> aggregates of around 6 μm of average size that produces a considerably faster catalyst decantation than bare TiO<sub>2</sub>.

According to this, higher efficiencies may be obtained with AC-TiO<sub>2</sub>, or at least differences in the degradation of some organics. To select the proper carbon concentration, previous studies on AC-TiO<sub>2</sub> degradation efficiency and decantability were considered [21, 22]. These studies show that low carbon concentrations, about 7-13 % are enough to conveniently modify the catalyst surface features.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

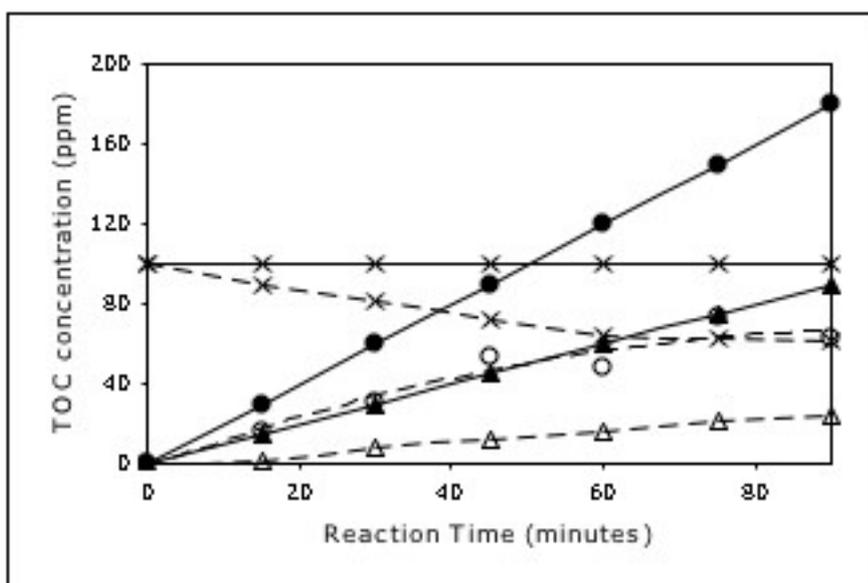
### *Phenol degradation*

**Figure 1a** shows TOC concentration vs. reaction time for phenol degradation. Results indicate that high initial single 0,1 g L<sup>-1</sup> phenol dose degradation is very slow. Only a 40 % TOC reduction is achieved, and the catalyst becomes inactivated after 60 min. This may be explained by considering that the elevated organic concentration on the catalyst surface yields the formation of non-photoactive adsorbed intermediates which are progressively accumulated and are probably able to poison the catalyst surface. As a result, degradation becomes slower. This fact has already been proved by previous FTIR analyses [17]. Intermediates such as phenolates, formiates, orthoformiates and carbonates were detected as adsorbed on the catalyst surface.

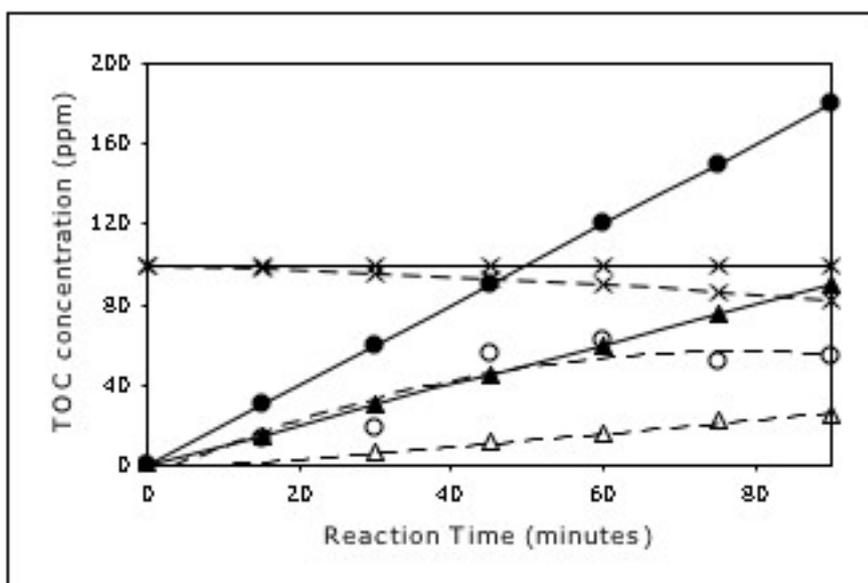
Moreover, TOC results from **Figure 1a** shows that with 1 ppm/min dosage, the added concentration almost achieves 0.1 g L<sup>-1</sup>. However, remaining TOC concentrations in solution are much lower than in the experiments using single initial 0.1 g L<sup>-1</sup> dose. Consequently, dosage increases phenol degradation efficiently. A cleaner catalyst surface, lower

probabilities for active centres blockage and formation of non-photoactive intermediates may explain these results.

Furthermore, low dosage produces almost complete degradations, as shown in **Figure 1a**. An incrementing dosage rate implies higher organic concentrations and the accumulation of poisoning intermediates.



**Figure 1 a.** Phenol TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using P-25, by high initial single dose experiments (×) and dosage at 2 ppm/min (●,o) and 1 ppm/min (▲,Δ).



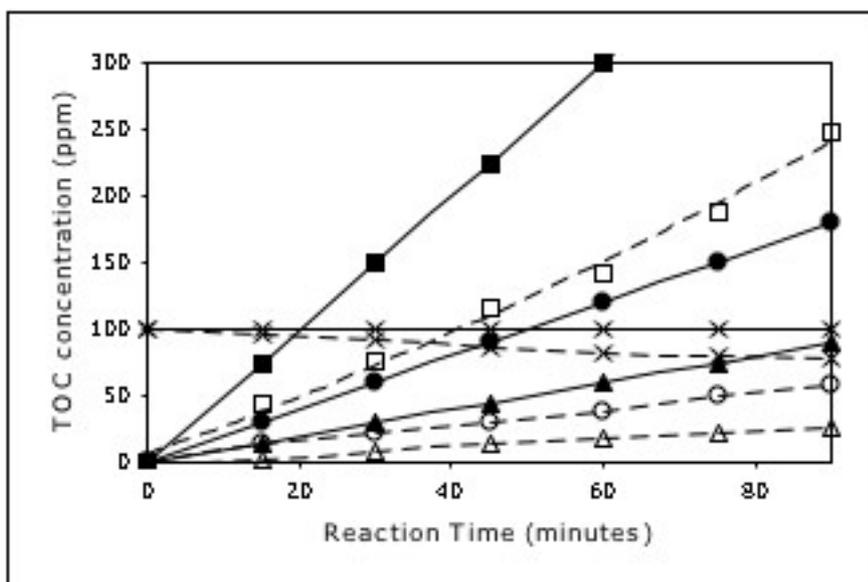
**Figure 1 b.** Phenol TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using AC-TiO<sub>2</sub>, by high initial single dose experiments (×) and dosage at 2 ppm/min (●,○) and 1 ppm/min (▲,△).

In previous studies [21-22], AC-TiO<sub>2</sub> showed a slightly higher efficiency for phenol degradation with respect to P-25, probably due to a different phenol adsorption pattern given the more acidic character of AC-TiO<sub>2</sub>. However, in these dosage experiments no significant difference is observed between these two catalysts as it can be observed in **Figure 1b**. This may be due to the fact that at high concentrations the degradation limiting factor is the available catalyst surface active sites concentration. Hence, the catalyst surface features are very important as they determine the reaction mechanism. On the contrary, at low concentrations the catalyst surface is not saturated and so determinant. Thus, catalyst surface features and molecule-surface interactions affect degradation rate at a lower extent, being mainly determined by the production of ·OH radicals.

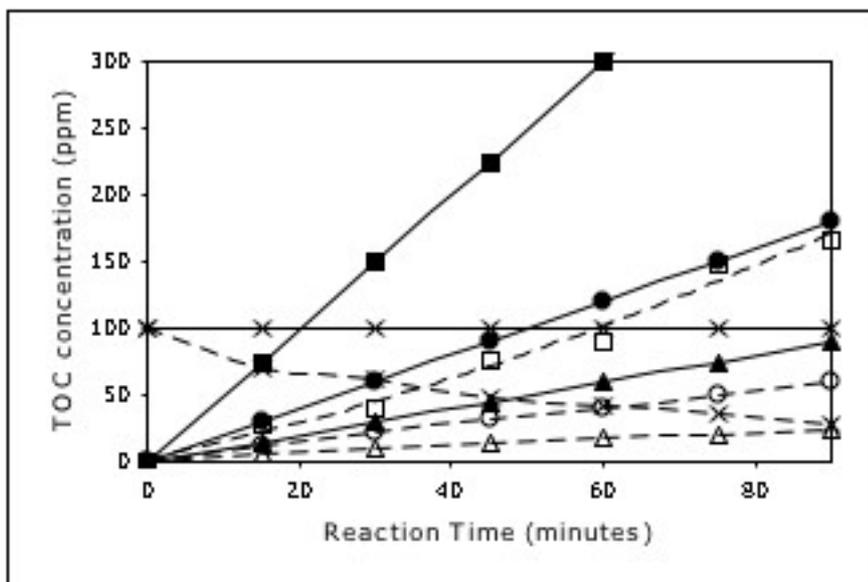
#### Salicylic acid degradation

As observed with phenol, salicylic acid degradation by dosage achieves higher degradations (Figures 2a and 2b). Low dosage rates (1-2 ppm/min) are highly efficient since degradations are almost immediate. Nevertheless, at higher dosage rates polyaromatic-like intermediates, similar to those identified in initial high single dose experiments [16, 17], are observed. It seems evident that these organics cause the catalyst poisoning and degradation rate reduction. These intermediates are not found at 1-2 ppm/min dosage rates.

Differently from the observed with phenol, salicylic acid degradation is improved by AC-TiO<sub>2</sub> (Figure 2b). This may be explained by a weaker interaction with AC-TiO<sub>2</sub> surface which comprises more acid centres than TiO<sub>2</sub> [22]. As a result of the AC-TiO<sub>2</sub> more acidic surface, salicylic acid interaction is weaker than with P-25 surface. FTIR studies reveal the formation of a true chemical bonding between the acid molecules and P-25 surface, yielding a salicylate [22].



**Figure 2 a.** Salicylic acid TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using P-25, by high initial single dose experiments (×) and dosage at 5 ppm/min (■,□), 2 ppm/min (●,○) and 1 ppm/min (▲,△).



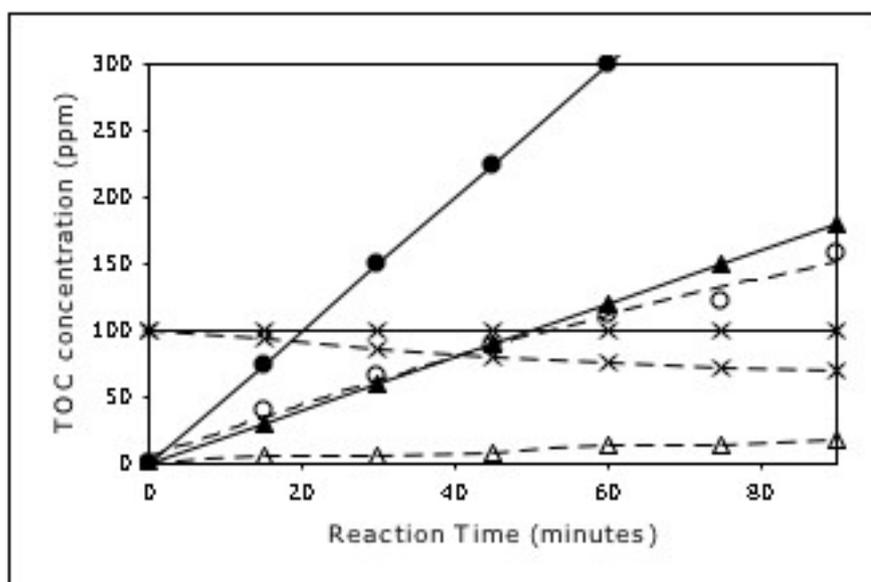
**Figure 2 b.** Salicylic acid TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using AC-TiO<sub>2</sub>, by direct degradation (×) and dosage at 5 ppm/min (■,□), 2 ppm/min (●,○) and 1 ppm/min (▲,△).

The improvement obtained with AC-TiO<sub>2</sub> becomes evident for the concentrated solution (0,1 g L<sup>-1</sup>) and at 5 ppm/min dosage rate. Under these conditions the available catalyst surface is the key factor. Again, the same explanation given above for phenol on the limited effect of the catalyst surface at low concentrations and the opposite effect at high concentrations, may be applied in this case

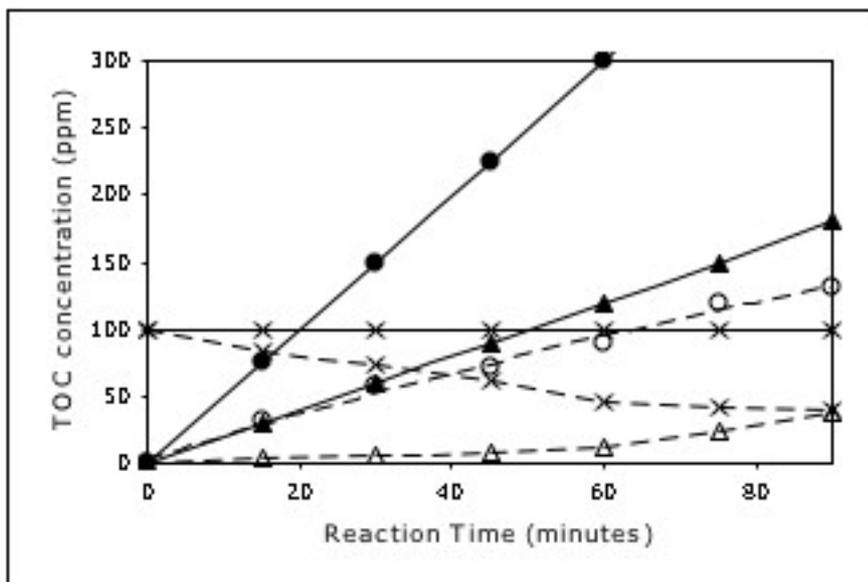
#### 4-Aminophenol degradation

Dosage improves phenol and salicylic acid degradations. 4-Aminophenol is not an exception, as shown by Figures 3a and 3b. Indeed, for this compound, dosage is particularly effective with both catalysts. At 2 ppm/min, degradation is almost instantaneous.

Despite similar degradation rates being obtained with both catalysts, FTIR studies show different organic-catalyst surface interactions [22], due to different catalysts acidic-basic features. In addition to this, 4-aminophenol comprises a -NH<sub>2</sub> group and the comparatively more basic -OH group. These different interactions imply different degradation mechanisms, though according to the obtained results, at low dosage they are equally efficient.



**Figure 3 a.** 4-Aminophenol TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using P-25 by high initial single dose experiments (×) and dosage at 5 ppm/min (●,○) and 2 ppm/min (▲,△).



**Figure 3 b.** 4-Aminophenol TOC added (full lines and symbols) and remaining (dotted lines and empty symbols) after photocatalytic degradation for experiments using AC-TiO<sub>2</sub>, by high initial single dose experiments (×) and dosage at 5 ppm/min (●,○) and 2 ppm/min (▲,△).

## CONCLUSIONS

Dosage of the organic wastes concentrated solution avoids high organic concentrations that produce undesired interactions between the organics and their intermediates. These interactions yield non photocatalytically degradable compounds and the catalyst may become poisoned as a consequence of active centres blocking by strongly adsorbed non degradable molecules.

From a practical point of view, the optimum dosage rate is the one that achieves complete mineralization at similar rates to the applied dosage rate. For phenol, salicylic acid and 4-aminophenol, the highest degradations are achieved at 1, 2 and 2 ppm/min, respectively. At these dosage rates, mineralization is fast and catalysts are not poisoned.

At low organic concentrations, the limiting factor is the concentration, not the available catalyst surface active sites. This is why no significant differences between TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> catalysts are observed. Higher dosage rates imply higher parental and/or intermediate compounds concentrations onto or close to the catalyst surface. Thus, more possible interactions yielding non-photoactive species able to poison the catalyst may be expected.

Adding activated carbon to P-25 not only favours the pollutant molecules adsorption on the catalyst surface. A new catalyst, with different surface features results. AC-TiO<sub>2</sub> surface-

organics interactions are different from those with P-25 surface. AC-TiO<sub>2</sub> improves pollutants degradation enhancing the catalyst decantability, thus saving time and making the subsequent treated water filtration easier.

Obviously, differences between these catalysts are more important when degradation is controlled by the available catalyst surface active sites. This is what happens at high pollutant concentrations and this is why better degradations are obtained with AC-TiO<sub>2</sub> at high concentrations or high dosage rate. In the case of compounds comprising acid groups, for instance, salicylic acid, the more acidic AC-TiO<sub>2</sub> surface favours weak adsorptions. Accordingly, reaction products are more quickly released to the solution. In P-25, adsorption is stronger and the subsequent product release slower.

Dosage experiments with real wastes are in progress. Preliminary results are similar to those obtained in this study.

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (Coordinated Research Projects CTQ2004-05734-C02-01, CTQ2004-05734-C02-02 and Researcher contract through the Spanish “Ramon y Cajal” Program 2003) and to the Education Council of the Canaries Regional Government for further funding (Research Project PI2003/050). Also, we acknowledge Dr. David Shea from the University of “Las Palmas de Gran Canaria”/Faculty of Translation and Interpreting.

### **REFERENCES**

1. V. Auguliaro, E. Davì, L. Palmisano, M. Schiavello and A. Sclafani, Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion, *Appl. Catal.*, **65**, 101--116 (1990).
2. D. Chen, A.K. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environmental*, **23**, 143--157 (1999).
3. J. Villaseñor, P. Reyes and G. Pecchi, Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts, *Cat. Today*, **76**, 121--131 (2002).

4. H. Chung, W. Yizhong and T. Hongxiao, Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere*, **41**, 1205--1209 (2000).
5. J. Grzechulska and A. Waldemar-Morawski, Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO<sub>2</sub> bed for removal of phenol from water, *Appl. Catal. B: Environmental*, **46**, 415--419 (2003).
6. G. Colón, M. C. Hidalgo and J. A. Navío, Photocatalytic behaviour of sulphated TiO<sub>2</sub> for phenol degradation, *Appl. Catal. B: Environmental*, **45**, 39--50 (2003).
7. S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco and C. Pulgarin, Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO<sub>2</sub> suspensions, *Appl. Catal. B: Environmental*, **43**, 293--301 (2003).
8. G. Colón, M. C. Hidalgo, M. Macías, J. A. Navío and J. M. Doña, Influence of residual carbon on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/C samples for phenol oxidation, *Appl. Catal. B: Environmental*, **43**, 163--173 (2003).
9. D. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert and R. Goslich, Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catal. Today*, **58**, 199--230 (2000).
10. a) J. Blanco Gálvez and S. Malato Rodríguez, *Tecnología de Fotocatálisis Solar*. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería, CIEMAT (1996); b) M. Schiavello (Ed.) *Heterogeneous Photocatalysis*. Wiley, Chichester (1997).
11. A. Fujisima, T.N. Rao and D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 1--21 (2000).
12. A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral and X. Doménech, TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Environmental*, **30**, 359--373 (2001).
13. J. Peral, J. Casado and J. Doménech, Light-induced oxidation of phenol over ZnO powder, *J. Photochem. And Photobiol. A: Chem.*, **44**, 209--217 (1988).

14. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015--2028 (1985).
15. J.A. Herrera Melián, J.M. Doña Rodríguez, A. Viera Suárez. E. Tello Rendón, C. Valdés do Campo, J. Araña Mesa and J. Pérez Peña, Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability, *Water Res.*, **34**, 3967--3976 (2000).
16. J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, C. Valdés do Campo, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, and J. Pérez Peña, Highly concentrated phenolic wastewater treatment by heterogeneous and homogeneous photocatalysis: mechanism study by FTIR-ATR, *Water Science and Technology*, **44**, 229--236 (2001).
17. K. Wang, Y. Hsieh, M. Chou and C. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environmental*, **21** 1--8 (1999).
18. E. Leyva, E. Moctezuma, M. G. Ruiz and L. Torres-Martínez. Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO–Li<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today*, **40**, 367--376 (1998).
19. J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, C. Valdés do Campo, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña, High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use, *Appl. Catal. B: Environmental*, **30**, 1--10 (2001).
20. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, **53**, 115--129 (1999).
21. 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 and J.A. Navío, TiO<sub>2</sub> activation by

- using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study, *Appl. Cat. B: Environmental*, **44**, 161--172 (2003).
22. 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 and J.A. Navío, TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Cat. B: Environmental*, **44**, 153--160 (2003).
23. N. Serpone and A. Salinaro, Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested Protocol, *Pure & Appl. Chem.*, **71**, 303--320 (1999).
24. A. Salinaro, A.V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V.K. Ryabchuk and N. Serpone, Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: experimental determination of quantum yields, *Pure & Appl. Chem.*, **71**, 321--336 (1999).

## 6.4.- Conclusiones

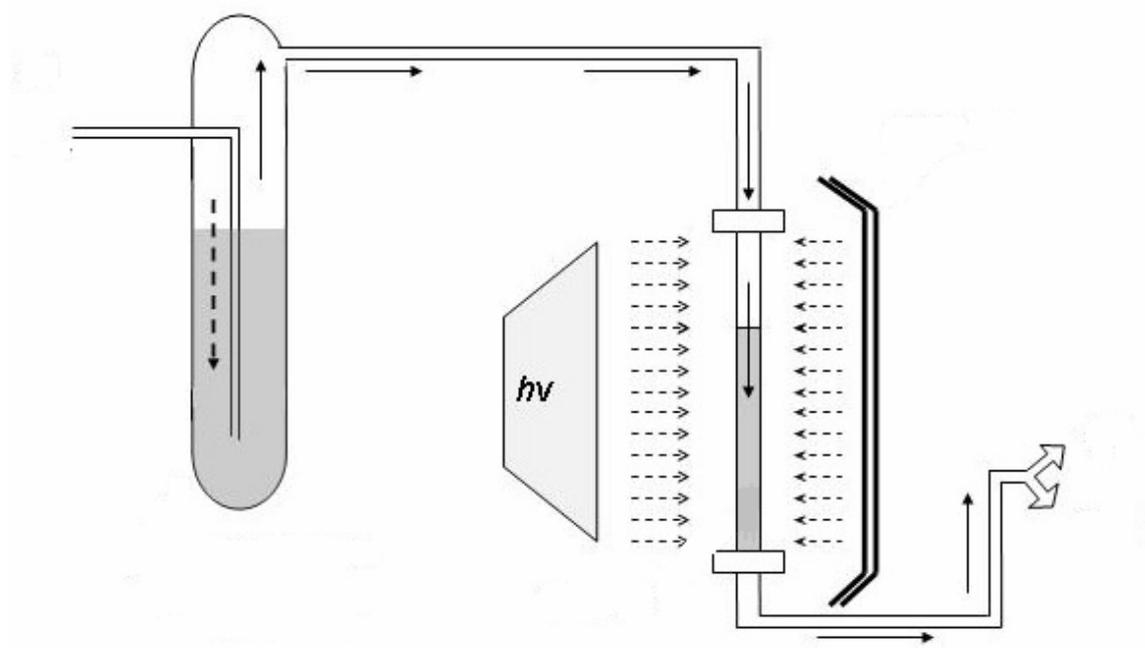
1. La dosificación es un método eficiente para aumentar la velocidad de degradación fotocatalítica del fenol, ácido salicílico y p-aminofenol.
2. La dosis óptima para la degradación fotocatalítica del fenol y ácido salicílico es de 5 ppm/min mientras que para el p-aminofenol es de 8 ppm/min.
3. Durante la degradación fotocatalítica del fenol y ácido salicílico mediante dosificación se han observado etapas de aceleración y desaceleración que se atribuyen a procesos de activación y desactivación debido a la presencia de intermedios de reacción.
4. La degradación fotocatalítica de estos compuestos en concentraciones superiores a 100 ppm da lugar a la desactivación parcial del catalizador debido probablemente al bloqueo parcial o total de los centros activos.
5. Los procesos de dosificación pueden ser una solución real para el tratamiento de residuos con alta concentración.

## **6.5.- Bibliografía**

1. M.L. Sauer, D.F. Ollis, *J. Catal.* 163 (1996) 215.
2. O. Kröcher and M. Elsener, *Appl. Catal. B: Environ.*, In Press, (2007).
3. T. Papadam, N. P. Xekoukoulotakis, I. Poullos and D. Mantzavinos, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 186 ( 2007) 308.
4. C. Xie, Z.L. Xu, Q.J. Yang, N. Li, D.F. Zhao, D.B. Wang, Y.G. Du, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 217 ( 2004) 19.
5. G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E.G. Lopez, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 1.
6. J. Zhong, J. Wang, L. Tao, M. Gong, L. Zhimin and Y. Chen, *J. of Hazar. Mater.* 139 ( 2007) 323.
- 7 R. Méndez-Román, N. Cardona-Martnez, *Catal. Today* 40 (1998) 353.
8. G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marta, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003) 105
9. M.M. Ameen, G.B. Raupp, *J. Catal.* 184 (1999) 112.
10. L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J.D. Freihaut, *J. Catal.* 196 (2000) 253.
11. M.C. Blount, J.L. Falconer, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 39.
12. H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 215.
- 13 G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 53 (1999) 695.
14. J. Jeong, K. Sekiguchi, W. Lee and K. Sakam, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, Volume 169, Issue 3, 5 February 2005, Pages 279.
15. Wen Wang and Young Ku, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 47.
16. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (6) (2000) 1.
17. Huogen Yu, S.C. Lee, Jiaguo Yu and C.H. Ao, *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, Volume 246, Issues 1-2, 1 March 2006, Pages 206.
18. C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 191.
19. C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, *Appl. Catal. B: Environ* 42 (2003) 119.

20. O. Hennezel, D.F. Ollis, *J. Catal.* 167 (1997) 118.
21. R.M. Alberici, W.F. Jardim, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 55.
22. A. Nakajima, H. Obata, Y. Kameshima and K. Okada, *Catal. Comm.*, 6 (2005) 716.
23. M. S. Rana, J. Ancheyta and P. Rayo, *Catalysis Today*, 109 (2005) 24.
24. C. Chiu-Ping Chang, J. Jong-Nan Chen, M. Lu and H. Yang *Chemosphere*, 58, (2005) 1071.
25. J. Peral and D.F. Ollis, *J. Catal.* 136 (1992) 554.
26. M.L. Sauer and D.F., Ollis, *J. Catal.* 163 (1996) 215.
27. R.M. Alberici, M.C. Canela, M.N. Eberlin and W.F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 389.
28. E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech and J. Peral, *Catal. Today* 76 (2002) 259.
29. R. Sun, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 154 (2003) 203.
- 30.- E. Piera, J. A. Ayllón, X. Doménech and J. Peral  $\text{TiO}_2$ , *Catal. Today* 76 (2002) 259.

# 7. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA EN FASE GASEOSA



## **7. Estudios de degradación fotocatalítica en fase gaseosa**

### **7.1.- Introducción**

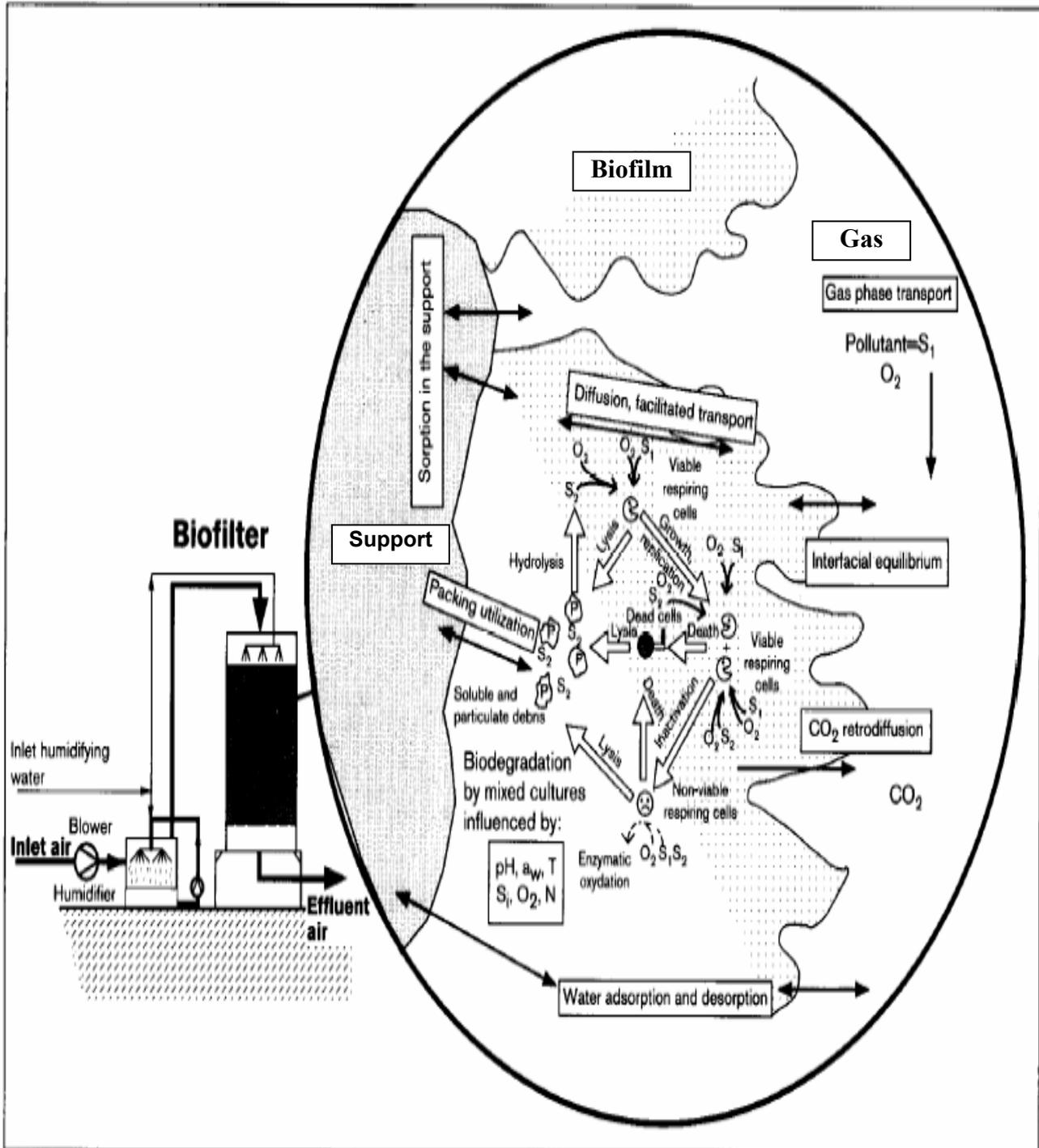
En las últimas décadas ha habido una preocupación creciente por controlar y tratar las emisiones gaseosas producidas en los distintos procesos industriales o cotidianos debidos a la actividad del hombre. Entre estas emisiones se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs) que son liberados a la atmósfera, principalmente, en diferentes procesos de combustión de gasolina, madera, carbón o gas natural. También muchos de ellos son emitidos cuando se usan como disolventes como el tolueno, xileno o percloroetileno. Estos compuestos liberados a la atmósfera contribuyen a la formación de ozono troposférico. En grandes cantidades, este ozono empobrece la calidad del aire, resultando nocivo para el medio ambiente, carcinogénico y tóxico para la reproducción y la salud humana. También, la exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, los riñones y el sistema nervioso central.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de los diferentes procesos industriales es regulado por el "Clean Air Act" de 1990 que ha creado fuertes incentivos para investigar en este campo. También con objeto de controlar estas emisiones, se han desarrollado distintas normativas, entre ellas la Directiva 13/1999 de la Unión Europea, que establece las medidas y limitaciones de las emisiones de COVs. Por ello se han desarrollado amplias y variadas técnicas para el tratamiento de estos contaminantes.

### **7.2.- Eliminación de COVs mediante biofiltros**

Uno de los métodos más estudiados y aplicados para el tratamiento y eliminación de COVs son el uso de biofiltros. Estos sistemas de biofiltración están adquiriendo recientemente, mucha atención como técnica para el tratamiento de residuos gaseosos debido principalmente a su bajo costo [1]. Un biofiltro consiste en una columna empacada de material orgánico en la cual es introducida una película

de microorganismos. Cuando una corriente de aire pasa a través del reactor, los contaminantes transmiten al biofiltro donde son biodegradados a agua o dióxido de carbono. En la Figura 7.1 se muestra el proceso que siguen los contaminantes gaseosos en un biofiltro.



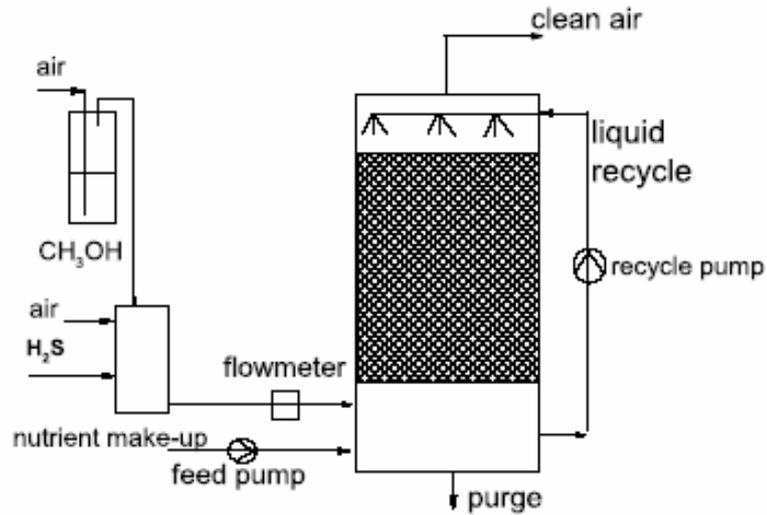
**Figura 7.1.** Esquema del proceso de biofiltración [2]. N nutrientes (N, P, K),  $S_1$  sustratos primarios (gases tóxicos),  $S_2$  intermedios de reacción.

Estos sistemas se caracterizan por la reducida necesidad de energía comparados con otros ya que eliminan los contaminantes por simple transferencia de un medio a otro. Kastner et al. [3] han indicado que bajo las condiciones adecuadas estos sistemas son más efectivos que los tratamientos no biológicos. Sin embargo, estos procesos tienen algunos inconvenientes. Así muchas de las emisiones orgánicas o inorgánicas emitidas a la atmósfera contienen gases que pueden ser altamente tóxicos para los microorganismos que actúan en éstos. También algunas de las reacciones que tienen lugar en el proceso pueden modificar el pH del sistema lo cual inhibe la acción microbacteriana. De hecho la mayoría de las bacterias heterotróficas conocidas tienden a consumir los compuestos orgánicos volátiles a pH neutro y son inhibidas por ejemplo por la reducción de este último en la degradación del H<sub>2</sub>S.

Otro de los problemas que se han observado en estos sistemas es el llevar a cabo de forma efectiva el transporte de los contaminantes gaseosos a los organismos que residen en el biofiltro y que son responsables de la degradación [4].

También, Chagnot et al. [5] han observado que en estos sistemas la reducción de monóxido de nitrógeno requiere una preconcentración sobre carbón activo seguido a continuación de una etapa de desorción térmica para que sean efectivos.

Con objeto de optimizar estos sistemas se están llevando a cabo numerosos estudios realizando algunas modificaciones para eliminar estos inconvenientes [6-9]. Por ejemplo Jin et al. [10] han conseguido reducir de forma importante concentraciones de metanol en fase gaseosa en sistemas con pH reducido (Figura 7.2).



**Figura 7.2.** Esquema de un biofiltro [10].

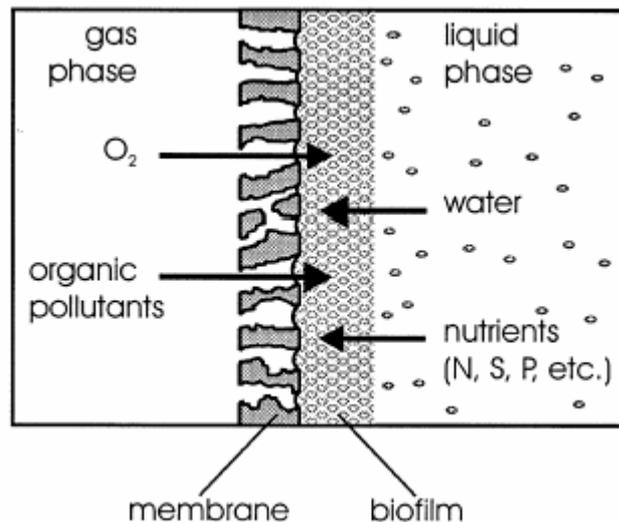
Algunos de estos sistemas se están implantando ya en determinadas empresas industriales (Figura 7.3).



**Figura 7.3.** Reactores de biofiltro para el tratamiento de emisiones de CS<sub>2</sub> en una planta de semillas [11].

### 7.3.- Eliminación de COVs mediante el uso de membranas

También algunos grupos están desarrollando reactores de membranas para el tratamiento biológico de gases tóxicos. En este tipo de sistemas los gases tóxicos del birreactor son transferidos mediante una membrana a la fase líquida donde microorganismos los degradan. De esta forma los birreactores de membrana combinan las ventajas de estas con la tecnología limpia de la purificación biológica del aire. Sin embargo, la estabilidad de estas membranas es uno de los factores limitantes de estas técnicas. En la Figura 7.4 se muestra una vista esquemática de un birreactor de membrana para el tratamiento de gases conteniendo membranas hidrofóbicas de microporos [12].



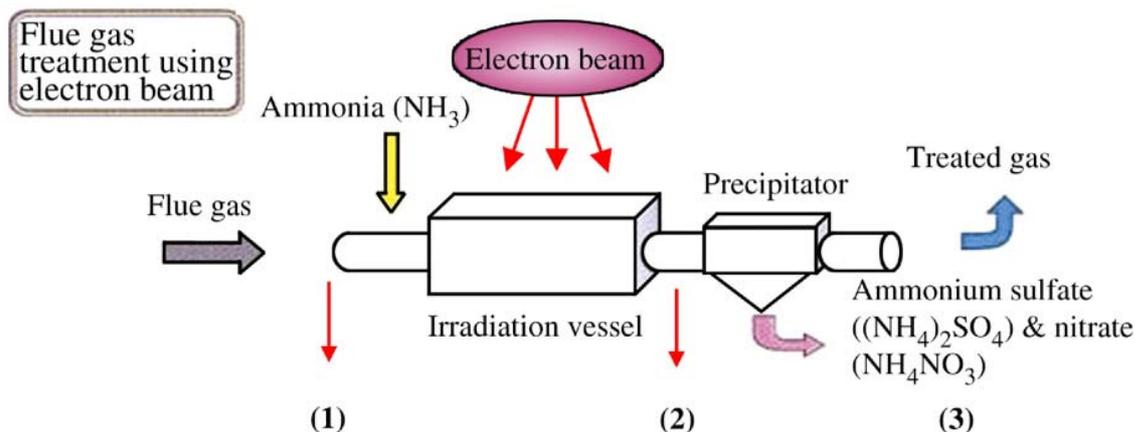
**Figura 7.4:** Esquema de funcionamiento de un biorreactor de membrana [12].

### 7.4.- Eliminación de COVs mediante fuentes de electrones

También en la última década distintos grupos de investigación están desarrollando y poniendo a punto otros métodos menos tradicionales. Así por ejemplo Callén et al. [13] están trabajando con tecnologías de haces de electrones

(EBT). Esta técnica se ha mostrado bastante eficiente para la eliminación de gases tóxicos como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y VOC [14-18].

Mediante este método un haz de electrones es generado por un acelerador de partículas y enviado hacia una ventana de titanio y aluminio donde reacciona con el flujo de gases tóxicos (Figura 7.5).

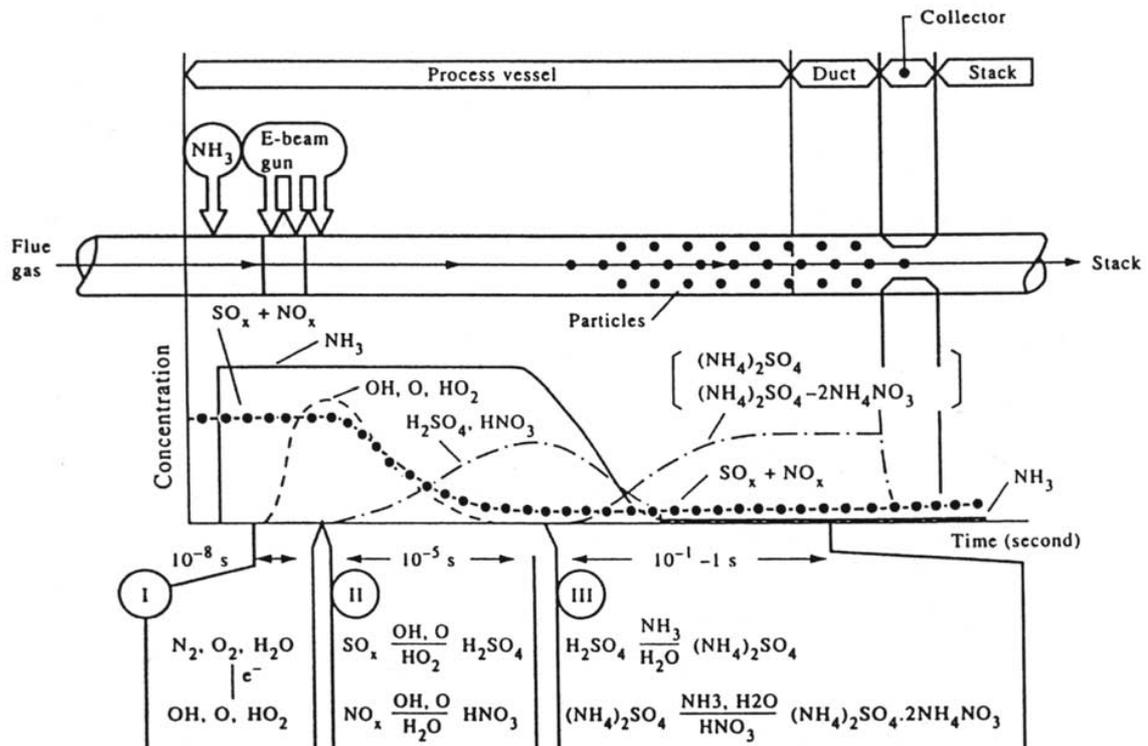


**Figura 7.5.** Esquema de la instalación de un haz de electrones (EB) [15].

La energía de los electrones es absorbida por los compuestos componentes del gas tóxico proporcionalmente a su fracción de masa. En estos sistemas sólo un 6 % de la energía absorbida es disipada en la excitación vibracional de las moléculas, mientras que la mayoría de la energía es consumida en la disociación e ionización de las moléculas y finalmente la formación de radicales libres OH·, N·, O·, H· y HO<sub>2</sub>·. Los contaminantes son buenos sumideros para estos radicales que finalmente los oxidan. Los gases son enfriados con un spray de agua y amoníaco siendo entonces sometido a la radiación de electrones de baja energía desde el acelerador [19].

Sin embargo, la eficiencia de esta técnica tampoco es del todo lo que se esperaba. De hecho en algunos estudios se ha observado que en el tratamiento de compuestos aromáticos los que contenían anillos de pequeño tamaño eran parcialmente eliminados mientras que los de mayor tamaño aumentaban [20, 21].

En la Figura 7.6 se muestra esquemáticamente el mecanismo de reacción de esta técnica.

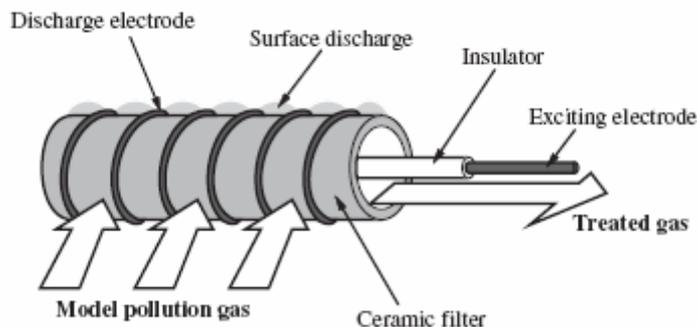


**Figura 7. 6.** Mecanismo de reacción del BEEN [19].

Muchas investigaciones han sido enfocadas a la reducción simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  de las fuentes gaseosas mediante procesos de emisión de electrones inducidos por plasmas. Sin embargo, el alto coste de esta técnica ha hecho que su aplicación sólo se haya podido llevar a cabo en unos pocos países. Por otra parte, los pequeños países consumen combustibles más baratos y por ello producen mayor concentración de estos contaminantes. Por esta razón muchos grupos de investigación como Cramariuc et al. [22] están enfocando sus estudios en abaratar el coste de estos procesos de degradación mediante haces de electrones.

Muy relacionada con esta técnica está el desarrollo de sistemas de electrodos para el tratamiento de estos gases con plasma no térmico. Así algunos estudios realizados con estos dispositivos indican que los contaminantes gaseosos pueden ser eliminados de la fase gaseosa mediante su reacción con radicales generados en

descargas gaseosas de plasma inducidas mediante procesos químicos (Figura 7.7) [23].



**Figura 7.7.** Esquema de un electrodo utilizado en SPCP (Surface Corona Discharge Induced Plasma Chemicals Process).

## 7.5.- Métodos más tradicionales para la eliminación de COVs

El método más tradicional para la eliminación de COVs es el uso de sólidos adsorbentes como piedra caliza o carbón activo, etc.[24], aunque algunos grupos están desarrollando e investigando nuevos materiales para actuar como adsorbentes como la modificación de minerales mediante tratamientos térmicos y con HCl [25, 26].

También se están llevando a cabo procesos de humidización del flujo de gas con sistemas de desulfuración [27] o de recirculación del flujo de gas para eliminar estos de los COVs [28]. En este sentido, por ejemplo, se han realizado algunos estudios que ponen de manifiesto el beneficio de la recirculación de los gases procedentes de la incineración de residuos [29].

Otro de los métodos tradicionales que se suelen utilizar son los procesos de reducción con catalizadores selectivos [30], precipitadores electrostáticos (ESPs) [31], fabricación de filtros o en algunos casos modificaciones de los procesos de combustión y otros tratamientos de post combustión.

Así por ejemplo se han desarrollado catalizadores convencionales como e. Pd/Rh/CeO<sub>2</sub> (TWC) para el control de las emisiones de vehículos de gasolina. Sin embargo, estos sistemas no parecen apropiados para otros tratamientos de incineración dado que en estos procesos se producen cenizas, metales pesados, compuestos orgánicos y gases ácidos que envenenan el catalizador [32]. En este sentido Wey et al. [33] han desarrollado un catalizador formado por aleaciones de Cu-Ce y soportado sobre carbón activado para la oxidación de SO<sub>2</sub> producido en procesos de incineración. Sin embargo, en estos sistemas también se han observado procesos de desactivación debido a la presencia de Pb en los gases efluentes.

## **7.6.- Eliminación de VOCs mediante técnicas fotocatalíticas**

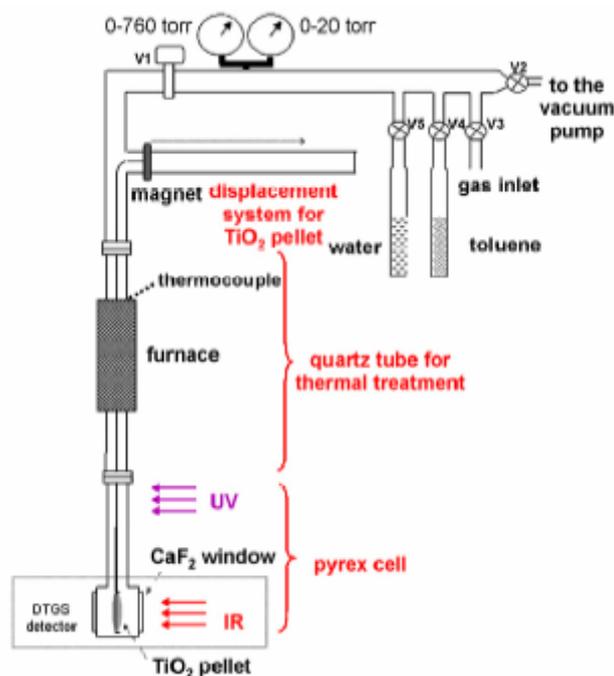
Desde principios de la presente década algunos estudios ya mostraban resultados prometedores para el tratamiento de estos gases mediante procesos de oxidación fotoquímica. Estos métodos han ido ganando significativa importancia y constituyen una posible alternativa para la eliminación de los COVs [34]. De esta forma, se ha podido probar que las propiedades de foto-oxidación del TiO<sub>2</sub> activado por radiación UV juega un importante papel en la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

En estos procesos fotocatalíticos, el diseño y puesta a punto de los reactores como la disposición del catalizador son factores que se han estudiado con diferentes resultados. Ibhaddon et al. [35] han realizado estudios teóricos y experimentales donde se han introducido modelos cinéticos y reacciones de fotooxidación en reactores fotocatalíticos empacados utilizando TiO<sub>2</sub> poroso y en los que han previsto degradaciones del 90 %.

Petit et al. [36] han abordado la degradación fotocatalítica de percloroetileno gaseoso en reactores con un flujo continuo. Estos estudios se realizaron en dos reactores diferentes: un reactor fotocatalítico tangencial donde el aire fluye tangencialmente sobre el catalizador (PTR) y dos reactores fotocatalíticos de filtros (PFR) donde el flujo de aire pasa a través del catalizador poroso. En estos sistemas

obtuvieron una dependencia lineal con la concentración de contaminante en el reactor PTR y una degradación despreciable en el reactor PFR. También observaron que la formación de radicales de cloruro es la primera etapa limitante que ralentiza la degradación.

Al igual que los demás procesos fotocatalíticos expuestos en la presente Tesis Doctoral el estudio y determinación de los mecanismos de degradación son también de considerable importancia en el tratamiento fotocatalítico de contaminantes gaseosos sobre todo para la optimización y diseño de reactores. Así por ejemplo Deveau et al. [37] han desarrollado reactores para el seguimiento del tratamiento fotocatalíticos de gases mediante espectroscopia FTIR utilizando el sistema de la Figura 7.8.

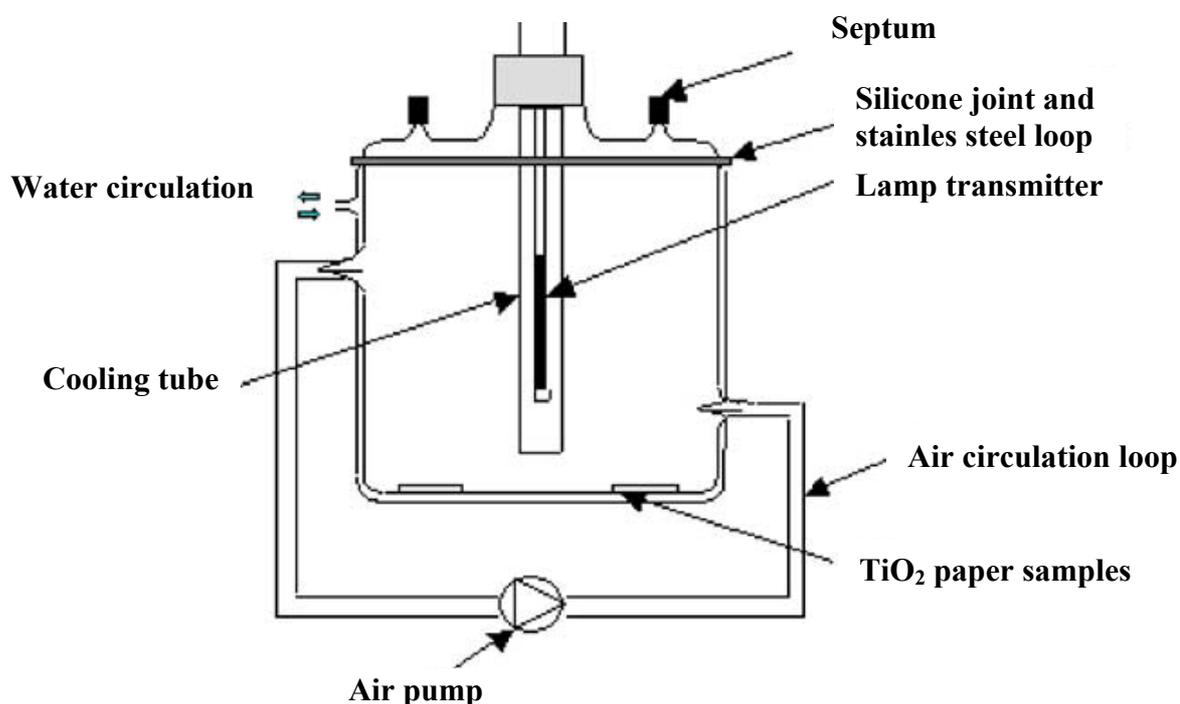


**Figura 7.8.** Sistema para el seguimiento por espectroscopia FTIR procesos fotocatalíticos en fase gaseosa [37].

Los estudios realizados por estos autores han mostrado que en este proceso primero tiene lugar la adsorción del contaminante sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , a continuación la desorción y/o fotodesorción de los reactivos y finalmente la desorción de los productos de degradación.

Como se ha indicado anteriormente uno de los principales problemas en estos procesos es la localización del catalizador en las paredes del reactor sin que éste modifique sus propiedades fotocatalíticas. De hecho, como se ha comentado ya en otros apartados de esta memoria el método de preparación del  $\text{TiO}_2$  y su estado físico son entre otros los parámetros más determinantes que influyen en la fotoeficiencia del mismo. En este sentido Keshmiri et al. [38] no han observado diferencias en la fotodegradación del tricloroetileno al fotodepositar el  $\text{TiO}_2$  en las paredes del reactor.

Otro de los aspectos que se ha estudiado en estos sistemas en cuanto al mecanismo de degradación es la competición por los centros activos. Raillard et al. [39] han mostrado que en el tratamiento fotocatalítico en fase gaseosa de acetona y 2-butanona la adsorción de estas moléculas está fuertemente afectada por la presencia de vapor de agua en los reactores en que realizaron estos estudios (Figura 7.9). Esta competencia influye directamente en la actividad.

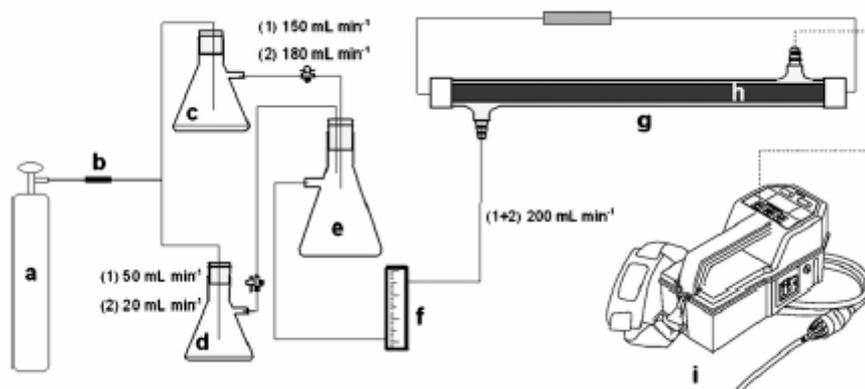


**Figura 7.9.** Reactor fotocatalítico tipo batch [39].

También Addamo et al. [40] observaron competición entre el agua y acetonitrilo por los centros de adsorción del fotocatalizador ( $\text{Ti}^{4+}$  y grupos hidroxilos) que influyen en el proceso de degradación de este compuesto en fase gaseosa. Por

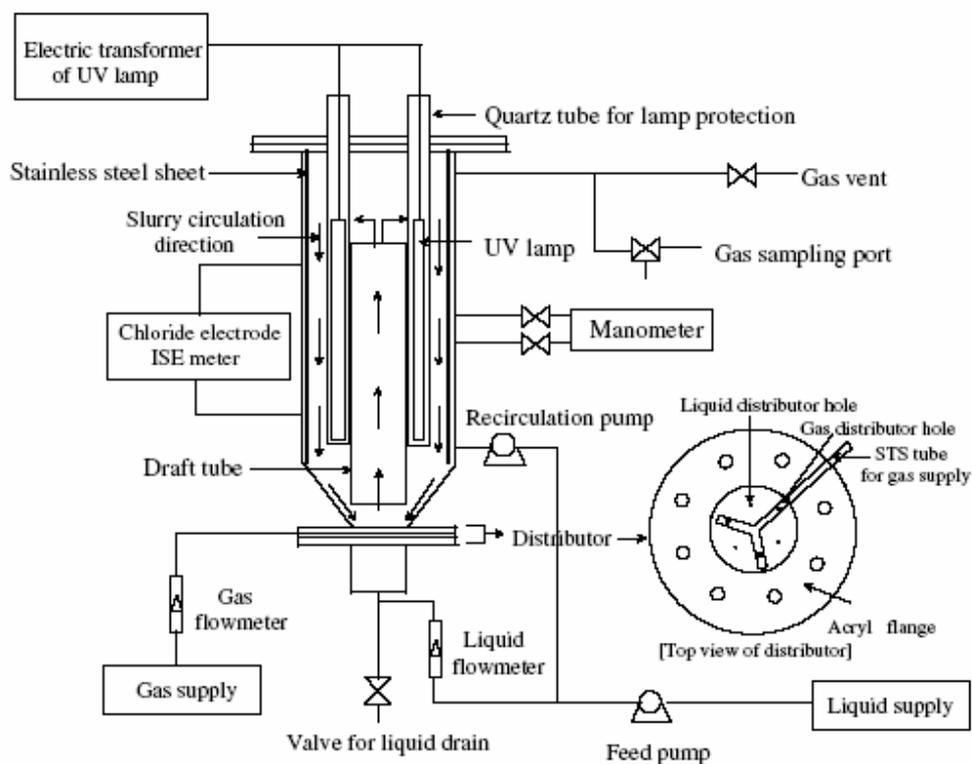
su parte, Raillard et al. [41] han observado que la forma de competir el agua por los centros de adsorción con el metil-etil-cetona depende de la forma de depositar el  $\text{TiO}_2$  (en polvo o película). Esta competición del agua por los centros activos también la han determinado otros autores siendo un factor limitante del procesos [42]. Sin embargo, Marci et al. [43] observan una importante disminución de la fotoactividad en la degradación de tolueno en ausencia de agua, lo que indica que las condiciones en estos sistemas deben de ser establecidas para obtener un óptimo rendimiento.

La forma depositar el catalizador en el reactor es otro de los aspectos estudiados. Zou et al. [44] depositaron  $\text{TiO}_2$  soportado en  $\text{SiO}_2$  en las paredes de un foto-reactor mediante el método de sol-gel para la degradación de tolueno y observaron que el aumento del área superficial con alta capacidad de adsorción en estos sistemas aumenta significativamente la eficiencia del proceso. En este sentido, se han propuesto también procesos para incorporar el  $\text{TiO}_2$  P-25 sobre polímeros de polidimetilsiloxane los cuales son resistentes a la degradación y que pueden favorecer la degradación de VOC en atmósferas confinadas [45] (Figura 7.10).



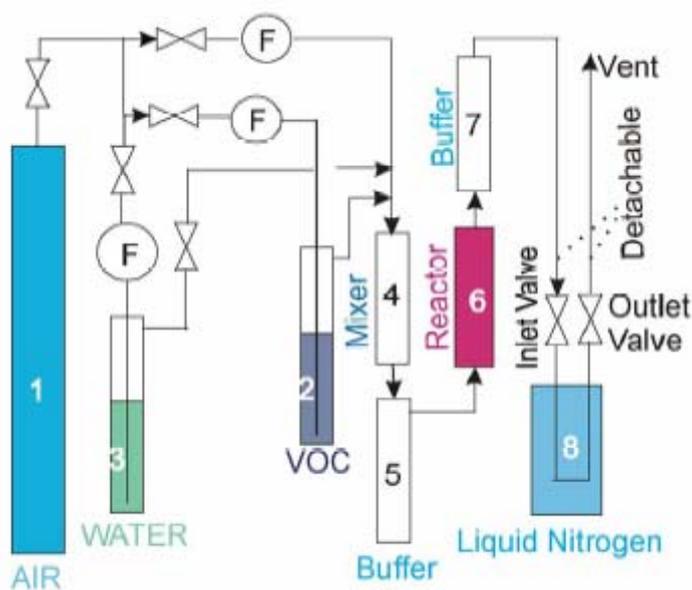
**Figura 7.10** Sistema experimental utilizado para la degradación de etanol: a) aire sintético, b) filtro de carbón activo granular, c) reservorio de agua, d) reservorio de etanol, e) trampa, f) medidor de flujo g) reactor fotocatalítico, h) lámpara i) detector.

También Zhang et al. [46] han presentado un nuevo catalizador soportando el carburo sobre  $\text{TiO}_2$  que parece tener una importante eficiencia en la degradación de gases diluidos. En cuanto a la eficiencia de estos sistemas, Jeon et al. [47] por ejemplo han indicado una eficiencia del 97 % en la eliminación de tricloroetileno en el sistema de la Figura 7.11.



**Figura 7.11.** Sistema para la eliminación de tricloroetileno [47].

Ye et al. [48] han degradado también con éxito aldehídos en el sistema de la Figura 7.12 y han indicado que los principales radicales que intervienen en estos procesos son el  $O\cdot$  y  $\cdot OH$ .



**Figura 7.12.** Sistema para la degradación de aldehídos [48].

Por otra parte, también se han observado procesos de desactivación del catalizador en estas reacciones fotocatalíticas en fase gaseosa. [49-52].

## **7.7.- Objetivos**

La revisión bibliográfica expuesta en el presente capítulo ha puesto de manifiesto que, aunque se han desarrollado numerosas técnicas con el objetivo de eliminar o controlar los COVs, todas ellas presentan importantes inconvenientes en su aplicación. En este sentido, las técnicas fotocatalíticas, están comenzando a despuntar como técnicas alternativas para esta aplicación específica. Sin embargo, en tratamiento de gases su aplicación ha estado prácticamente reducida a sistemas cerrados, es decir reactores tipo “batch”.

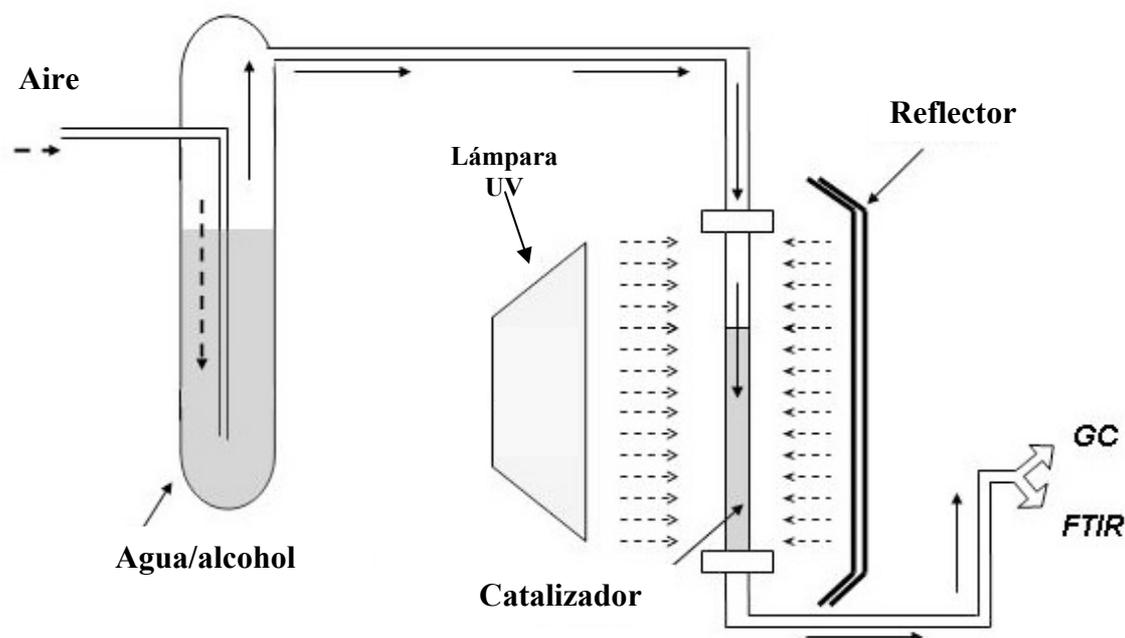
En el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se proponen nuevos catalizadores formados por mezclas de  $TiO_2$  con carbón activo con una alta área superficial y propiedades morfológicas y físicas diferentes a las de su precursor que pueden ser óptimas para los tratamientos en fase gaseosa. Ya vimos en el capítulo 6 que, mediante procesos de dosificación adecuados, se pueden llegar a obtener eficiencias mejores que en los estudios en batch.

Teniendo en cuenta estos antecedentes los objetivos marcados en este capítulo son los siguientes:

- ***Desarrollo, estudio y puesta a punto de nuevos reactores fotocatalíticos para el tratamiento de COVs en continuo.***
- ***Estudio comparativo de la eficiencia de estos nuevos sistemas con los catalizadores  $TiO_2$  Degussa P-25 y los soportados en carbón activo estudiados y caracterizados en el Capítulo 5.***

## 7.8.- Resultados y discusión

Las experiencias se han realizado con algunos alcoholes alifáticos (metanol, etanol, propanol y butanol) en fase gaseosa en un sistema en continuo. Este sistema consiste en un reactor que contiene la mezcla agua-alcohol que es continuamente aireada de forma que, por arrastre de vapor, los alcoholes son conducidos a un reactor cilíndrico de vidrio de 15 cm de longitud y 4 cm. de diámetro donde se encuentra localizado el catalizador:



Los gases de salida de este sistema han sido continuamente analizados mediante cromatografía de gases con detector FID. Estos análisis han sido posibles gracias a una válvula de inyección que conecta directamente el reactor con el cromatógrafo. También ha sido posible realizar el seguimiento de los intermedios de reacción mediante espectroscopía FTIR utilizando una cámara catalítica.

Los resultados y la discusión de estos estudios se muestran en el trabajo publicado en *Applied Catalysis B: Environmental* 53 (2004) 221-232 que se expone a continuación.

## FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>

J. Araña\*, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz,  
J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña

*Photocatalysis and Electrochemical Laboratory, Parque Científico y Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Tafira Campus, E-35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain*

Received 13 October 2003; received in revised form 31 January 2004; accepted 25 April 2004  
Available online 7 July 2004

### Abstract

In this paper the degradation of gaseous alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol) has been studied in a continuous reaction system. Methanol and ethanol, but not 1-propanol and 1-butanol, have caused the catalyst bare-TiO<sub>2</sub> to become deactivated. The catalyst containing activated carbon, AC-TiO<sub>2</sub>, has not shown almost deactivation in any experiment.

To explain this behaviour variation, a thorough FTIR study concerning the interaction of gaseous alcohols with the catalyst surface and the effect of light on the process was performed. Thus, the interaction of the different catalysts with the selected alcohols, the formed species and the hydroxyl group evolution under irradiation was studied.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* TiO<sub>2</sub>; Activated carbon (AC); Gas-phase; Alcohols; Photocatalysis; FTIR

### 1. Introduction

Ethanol is widely used as a solvent and fuel additive. Its emissions accounted for about 4% of anthropogenic emissions of VOCs in the UK in 1993 [1] and for about 6% in France in 1990 [2]. Cities, where reformulated ethanol-releasing gasoline is widely used (especially in large Brazilian cities, such as Sao Paulo, Rio de Janeiro or Porto Allegre where 17% of the vehicles are fueled by ethanol), exhibit very high ethanol concentrations from 12.1 to 414 ppb [3–5]. Other authors [6] have shown that industrial sources may significantly reduce ethanol concentrations in urban areas.

Global production of methanol amounts to 26 Mt yr<sup>-1</sup> [7]. Methanol can be produced from biomass and fossil fuels. Several studies suggest that methanol (or liquid biofuels) in combination with hydrogen may play an important role in the transportation sector under stringent CO<sub>2</sub> constraints.

Nonetheless, methanol has been recognized as a serious neurotoxin in humans [8]. Acute methanol poisoning in humans may lead to formic acidemia, metabolic acidosis, visual toxicity, coma and even death [9].

Other alcohols, such as propanol and butanol, are also considered highly toxic when inhaled [10].

Currently, the application of photocatalysis to gaseous waste treatment is raising considerable interest [11–14]. However, there are some unsolved problems such as the catalyst disposition to improve its interaction with pollutants and light, contact time, catalyst deactivation, etc. [15,16]. Furthermore, the presence of water is vital as an activator or deactivator of the process [17–19].

In previous studies, we have prepared new catalysts by mixing TiO<sub>2</sub> and activated carbon (AC) [20,21]. In these catalysts, perfect TiO<sub>2</sub> molecule distribution around those of activated carbon and a catalyst surface acidic–basic nature change have been observed. Accordingly, the obtained catalysts were found to be more acidic. These catalysts could be useful photocatalysts for treating residual gases, given their increased surface area and physical chemical properties.

To test these AC-TiO<sub>2</sub> systems, a comparative study of gaseous phase alcohol degradation, between TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>, was attempted.

\* Corresponding author. Tel.: +34 928 45 72 99;  
fax: +34 928 45 73 01.  
E-mail address: [jaranaesp@hotmail.com](mailto:jaranaesp@hotmail.com) (J. Araña).

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts preparation

TiO<sub>2</sub> was Degussa P-25 (80% anatase). Catalysts with activated carbon (640 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) were obtained by mixing TiO<sub>2</sub> with activated carbon (7% w/w) in an aqueous suspension, which was continuously stirred for 1 h. Subsequently, the mixture was filtered. The catalysts have been denoted as bare-TiO<sub>2</sub> for the untreated Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> for the catalysts with activated carbon. The physical characterisation of the latter compared with that of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> has been described in previous articles [20,21] and some of these results have been summarized in Table 1.

### 2.2. Experimental conditions

All the experiments were carried out in a continuous reaction device at 40 °C (Fig. 1). This system consists of a continuously aerated vessel containing 2:1 (v/v) water–alcohol solutions at pH 5. The obtained methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol fluxes were 11.3, 7.2, 4.2 and 3.3 μmol min<sup>-1</sup>, respectively. The resulting air, which contains water–alcohol vapours was introduced into a 15-cm-long, 4-mm-diameter cylindrical glass reactor containing the catalyst.

Only the exterior portion of the catalyst in contact with the inner wall of the reactor was exposed to the light and hence would be reactive. In order to compare their catalytic activities, the reactor was filled to the same 10 cm height with both catalysts. Thus, similar contact times are obtained. Catalyst masses introduced in the reactor were 0.23 g of bare-TiO<sub>2</sub> and 0.45 g of AC-TiO<sub>2</sub>. Considering this difference in catalyst mass and with comparative purposes, activity results in Figs. 2–4 are given as a function of the employed catalyst mass in grams. Pore size distribution in both catalysts

Table 1  
Surface area and particle diameter measurements of bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Particle diameter (μm)
Bare-TiO <sub>2</sub>	50	3
AC-TiO <sub>2</sub>	90	6

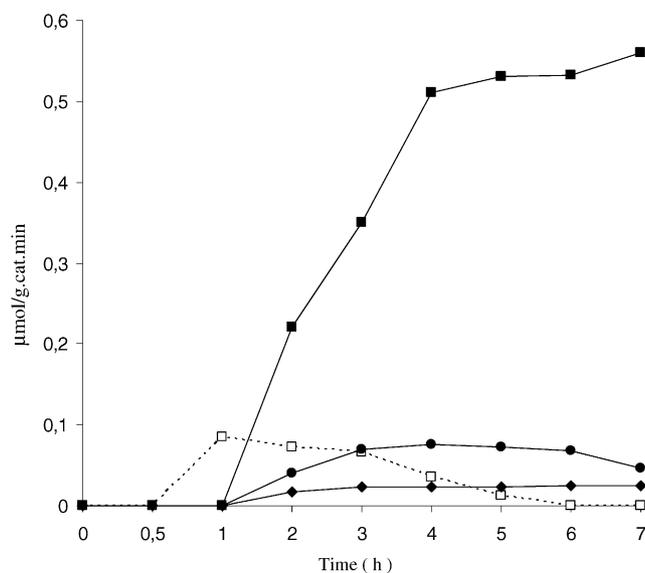
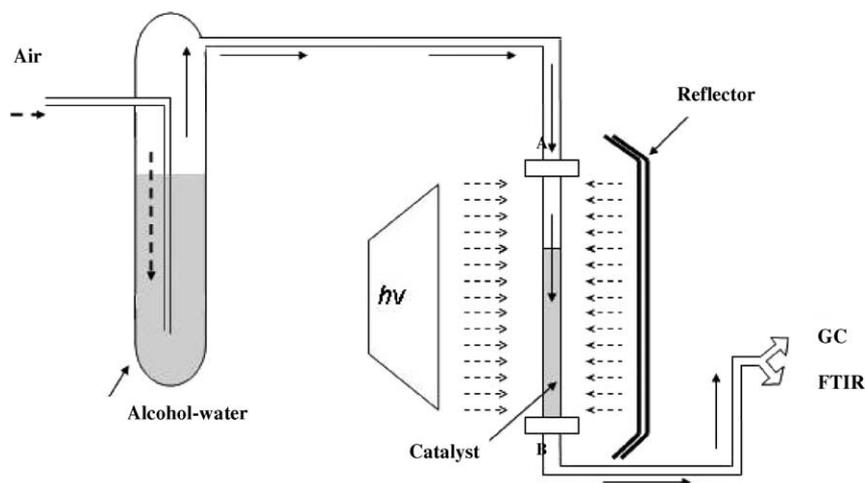


Fig. 2. Formic acid (●), acetic acid (◆) and acetaldehyde (□, ■) flow determined during methanol and ethanol photocatalytic degradation, respectively. Empty symbol (bare-TiO<sub>2</sub>) and full symbol (AC-TiO<sub>2</sub>).

is quite similar [20], so it has not been considered in the discussion of results.

A 60 W UV-lamp (Philips Cleo HB 071) was employed as UV light source. The incident flux photon was found to be  $1.26 \times 10^{-6}$  Einteins l<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> that was measured by the ferrioxalate actinometry method [22].



A, B = connection-disconnection valves

Fig. 1. In continuous reactor used in this study.

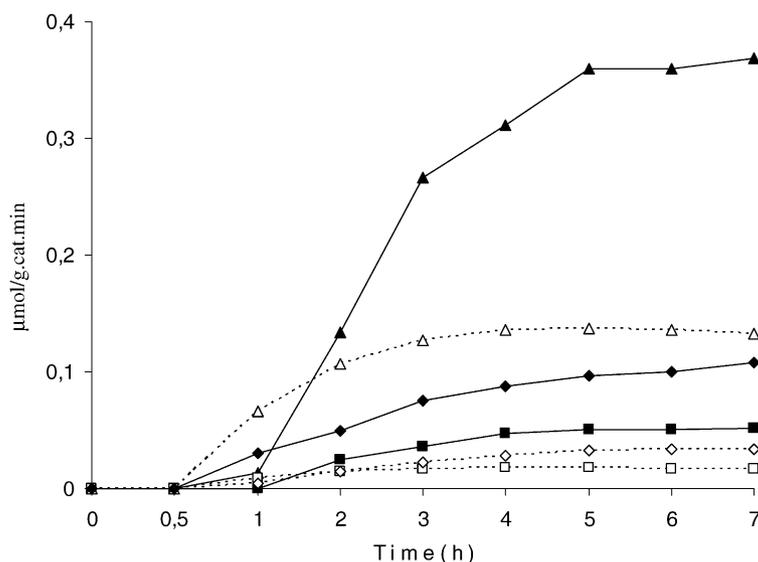


Fig. 3. 1-Propanal ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ), propanoic acid ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) and acetaldehyde ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) flow determined during 1-propanol photocatalytic degradation, respectively. Empty symbol (bare-TiO<sub>2</sub>) and full symbol (AC-TiO<sub>2</sub>).

### 2.3. Equipment

Reactor samples were continuously analysed using a gas chromatograph (GC Varian Star 3600) equipped with a gas injection valve, FID detector and a Mattson 3000 spectrophotometer equipped with a catalytic chamber (Collector Mattson/Genesis Thermo Spectra-Tech). FTIR studies in a cell with CaF<sub>2</sub> windows, where samples were located, were done in a FTIR spectrophotometer model RS/1 from UNICAM. Water reference spectrum was always subtracted from all spectra. Hydroxyl group region spectra (4000–2500 cm<sup>-1</sup>) are shown after subtracting the initial spectrum or the one obtained just before the corresponding irradiation period. Thus, their evolution is more clearly illustrated.

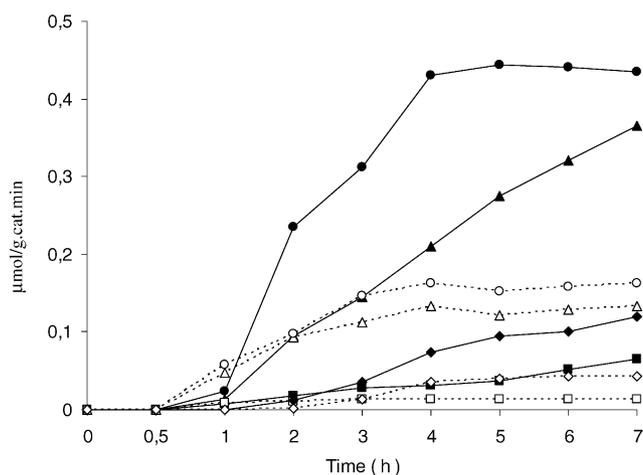


Fig. 4. 1-Butanal ( $\circ$ ,  $\bullet$ ), 1-propanal ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ), butanoic acid ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) and acetaldehyde ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) flow determined during 1-butanol photocatalytic degradation, respectively. Empty symbol (bare-TiO<sub>2</sub>) and full symbol (AC-TiO<sub>2</sub>).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Photocatalytic degradation studies

Alcohol degradation studies with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> have been developed using the system described in Fig. 1. These experiments have been performed over 7 h without interruption, and gas output has been analysed initially every half hour and subsequently every hour. The same experiments were carried out earlier, under identical conditions, over 7 h, but without irradiation to determine the effect of adsorption of both molecules on the catalyst surface. AC-TiO<sub>2</sub> shows a much stronger adsorption of alcohols molecules than bare-TiO<sub>2</sub>. It must be pointed out that after 1 h of reaction with bare-TiO<sub>2</sub> and 2 h with AC-TiO<sub>2</sub> no reduction in alcohols flow rates was observed due to adsorption. Figs. 2–4 show the intermediate compounds flow during irradiation. It must be also indicated that no CO<sub>2</sub> formation was observed from any of the studied alcohol degradation. CO<sub>2</sub> was determined using the catalytic chamber described in the experimental section.

### 3.2. Methanol degradation

During methanol degradation with AC-TiO<sub>2</sub> (Fig. 2), only formic acid at very low concentrations was detected as an intermediate. It has been also determined that formic acid flow is slightly reduced along reaction time. However, when using bare-TiO<sub>2</sub> no reaction intermediates or methanol concentration reduction in the flow has been observed.

### 3.3. Ethanol degradation

During ethanol degradation with bare-TiO<sub>2</sub> (Fig. 2), only acetaldehyde was determined as an intermediate at a

concentration that practically coincides with the reduced ethanol flow, considering its adsorption. In fact, other authors suggest that acetaldehyde reacts only when all the ethanol has been eliminated from the catalyst surface, since both molecules occupy the same active centers [23–25]. However, when AC-TiO<sub>2</sub> was used (Fig. 2), acetic acid, in addition to acetaldehyde, was detected, though at a much lower concentration than that of acetaldehyde. In this case, acetaldehyde and acetic acid stoichiometric concentrations in the output flow coincided with ethanol concentration reduction.

When using the catalyst bare-TiO<sub>2</sub>, acetaldehyde is detected for the first time after 1 h of reaction at a flow rate of 0.085 μmol min<sup>-1</sup>. However, after this time its flow starts to diminish and becomes nil after 6 h of reaction. Conversely, when AC-TiO<sub>2</sub> is used, acetaldehyde is observed after 2 h of reaction, the determined flow is significantly higher and remains constant along reaction time.

### 3.4. 1-Propanol degradation

Fig. 3 shows intermediate compound flows during 1-propanol photocatalytic degradation. The 1-propanol degradation by bare-TiO<sub>2</sub> did not result in catalyst deactivation. The determined intermediates were propanal, propanoic acid and acetaldehyde. Propanal flow is much higher than those of propanoic acid and acetaldehyde. However, their evolution is quite similar, increasing after the first half hour of reaction and becoming stable after 3 h. With AC-TiO<sub>2</sub> the same intermediates are obtained, but at significantly higher concentrations than those with bare-TiO<sub>2</sub>. It must also be pointed out that a higher propanoic acid flow was noted with this catalyst, compared with that of acetaldehyde. As in previous studies the mass balance shows that the sum of intermediates flow coincides with propanol flow reduction.

### 3.5. 1-Butanol degradation

Flows of intermediates (butanal, butanoic acid, propanal and acetaldehyde) from the butanol photocatalytic degradation are shown in Fig. 4. Similarly, to those observed with 1-propanol, bare-TiO<sub>2</sub> is not deactivated and after 3 h intermediates flow remains stable. Butanal and propanal flows are quite similar and higher than those of the other intermediates.

As observed with 1-propanol, intermediate flows in AC-TiO<sub>2</sub> are higher than those in bare-TiO<sub>2</sub>. Additionally, in AC-TiO<sub>2</sub>, propanal and butanoic acid flows progressively increase throughout reaction time, while that of butanal shows a subtle tendency to diminish after 5 h of reaction. In these studies, intermediate flows also coincide with that of butanol reduction.

In conclusion, these preliminary tests have shown that in ethanol and methanol photocatalytic degradations with bare-TiO<sub>2</sub>, the catalyst is quickly or progressively deacti-

ated. In propanol and butanol degradations, no deactivations are observed.

However, experiments with AC-TiO<sub>2</sub> do not result in any catalyst deactivation or activity reduction.

### 3.6. FTIR studies

Results from alcohol degradations have shown significant differences in the catalytic behaviour of bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>. We carried out some FTIR experiments to better understand the surface activity of the catalysts.

Catalysts were impregnated with alcohols by means of the system described in Fig. 1 for 2 h. Subsequently, catalysts were placed under a controlled atmosphere to a CaF<sub>2</sub> window cell. To do this, the system described in Fig. 1 was switched off in position B while gas flow was on. The catalysts were FTIR analysed in this way. Once the spectrum was obtained the cell was irradiated for 5–15 min and analysed by FTIR again. Thus, the adsorption of the selected molecules on the catalyst surface and their reaction under irradiation was studied. Some alcohols, such as methanol and ethanol, with their respective aldehydes, were also FTIR analysed to determine how the presence of aldehydes affected the alcohols' interaction with the catalyst surface.

### 3.7. Methanol FTIR studies

The interaction of methanol with bare-TiO<sub>2</sub> surface (Fig. 5(1-a)) does not produce important modifications of the alcohol spectrum (Table 2), but only a slight shift of some bands. However, when this sample is irradiated (Fig. 5(1-b)) methanol bands disappear and new bands at 1585 and 1357 cm<sup>-1</sup>, corresponding to vibrations ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) and ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) of bidentate formates, appear [26]. After irradiation, a considerable reduction of hydroxyl groups concentration, surficial in the region between 4000 and 3500 cm<sup>-1</sup> (Fig. 5(2)), was also observed. These surficial groups are often used to characterise the catalyst surface and its inert and active centres, as well [27–29].

When bare-TiO<sub>2</sub> was impregnated with the methanol–formaldehyde solution (Fig. 6a), in addition to those of methanol, new bands at 1604, 1444, 1116 and 1080 cm<sup>-1</sup> were observed and attributable to the presence of formaldehyde adsorbed on the catalyst surface. When this sample was irradiated (Fig. 6b), the presence of formates was again detected.

Curiously, the methanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> FTIR spectrum differs from that of bare-TiO<sub>2</sub> in the region between 1800 and 1100 cm<sup>-1</sup> (Fig. 7(1-a)). In this case, bands at 1550, 1430 and 1039 cm<sup>-1</sup> are observed, suggesting a different interaction compared with bare-TiO<sub>2</sub>.

When this sample was irradiated, the formation of formates was observed (1590 and 1360 cm<sup>-1</sup>) and a small intensity reduction of some previously present bands as well (Fig. 7(1-b)). No change was observed in the surficial OH groups bands (4000 and 3500 cm<sup>-1</sup>), indicating that these

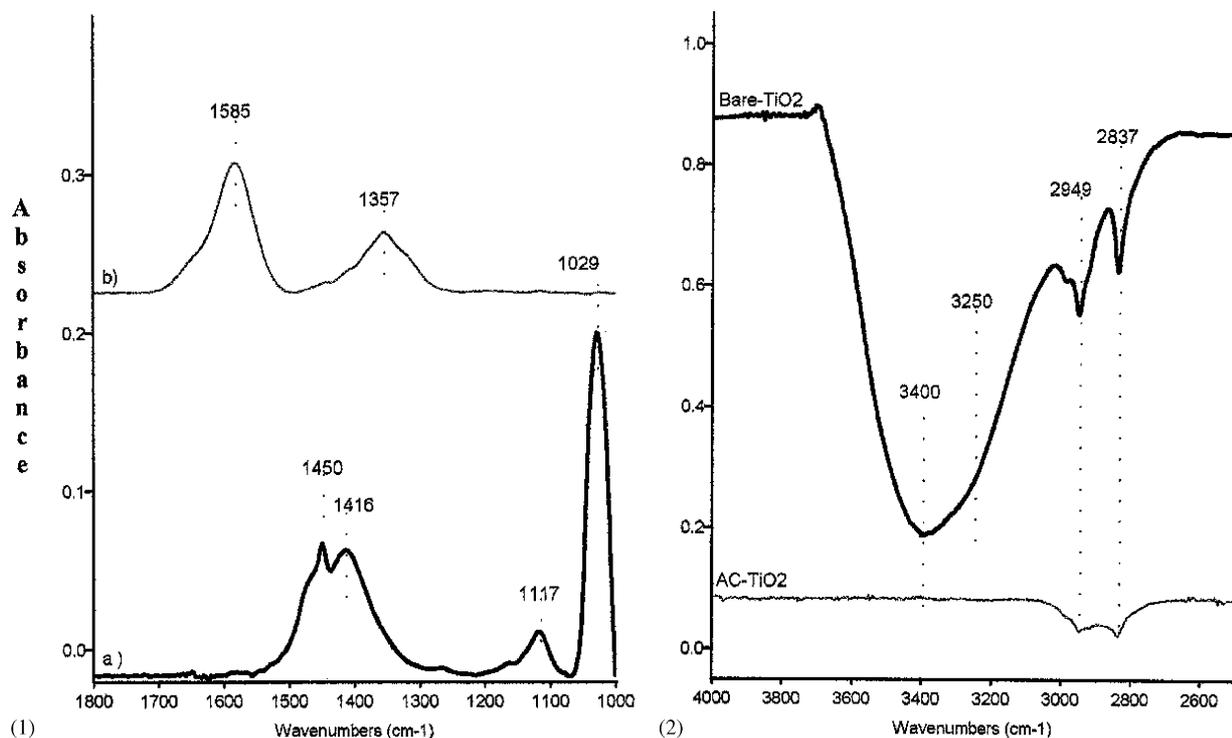


Fig. 5. (1) FTIR spectra from methanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min. (2) FTIR spectra in the hydroxyl group region of the methanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> under irradiation during 5 min. These spectra are shown after subtracting the spectra before irradiation.

groups are not involved in the reaction (Fig. 5(2)). In the experiment with methanol–formaldehyde, bands attributed to adsorbed formaldehyde by comparison with formaldehyde spectrum (Table 2) were observed (Fig. 7(2-a)). The irradiation of this sample resulted in the reduction of bands attributed to adsorbed formaldehyde and formates formation (Fig. 7(2-b)). Also, a new band at 1725 cm<sup>-1</sup> attributed to vibration  $\nu$ C=O of not-adsorbed formic acid is observed.

FTIR results from methanol and formaldehyde interactions with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> surfaces have shown significant differences between both catalysts. These results may indicate that methanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> pro-

duces, under irradiation, its oxidation to formates probably through  $\bullet$ OH radical reaction.

Consequently, the rapid formation of formates modifies the catalyst surficial features, as observed in the surficial OH distribution. This may explain the absence of methanol degradation by bare-TiO<sub>2</sub> observed during continuous studies. This catalyst was FTIR analysed after the photocatalytic degradation studies and the presence of formates was also found.

On the contrary, methanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> surface is different, since no fast formate appearance and no surficial hydroxyl group evolution are detected.

Table 2  
Vibration assignment of different alcohols and aldehydes

Assignment	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	Formaldehyde	Acetaldehyde	1-Propanal	1-Butanal
$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	2944	2980	2966	2960		3000	2978	2966
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>		2930	2941	2935	2977		2947	2940
$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	2833	2897	2881	2873	2913		2886	2879
$\nu_s$ CH <sub>2</sub>								
$\nu$ C=O					1650	1715	1733	1728
$\delta$ CH <sub>2</sub>		1474	1465	1465	1428			
$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	1450	1453	1458	1458		1428	1465	1465
$\delta$ OH	1420 + $\delta_s$ CH <sub>3</sub>	1421	1422	1422				
$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	1420 + $\delta$ OH	1381	1385	1378		1351	1382	1383
$\delta_s$ CH <sub>2</sub>				1433			1347	
CH <sub>2</sub> wag		1333						
$\nu$ C-O	1117	1090	1095	1071	1106	1110	1154	1150
	1030	1053	1068	1041	1059		1123	1121
			1050	1029			1093	

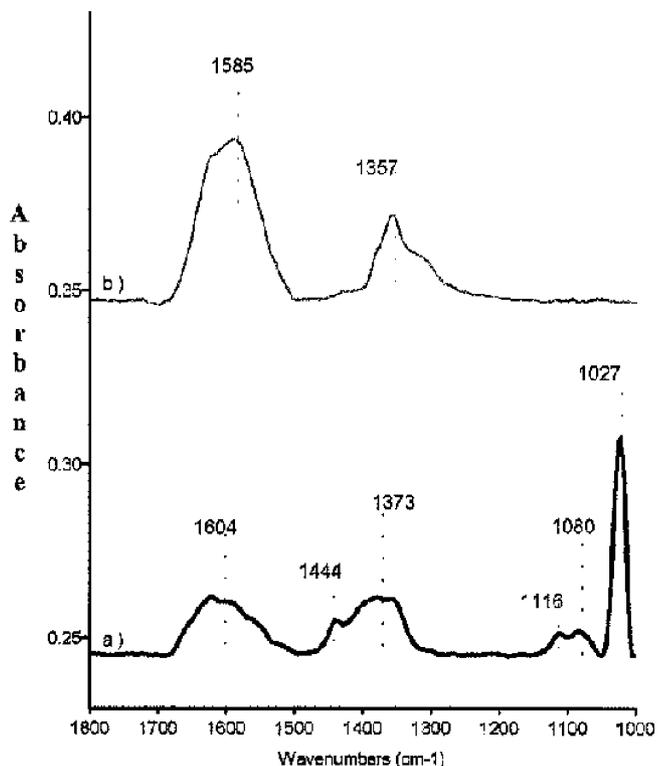


Fig. 6. FTIR spectra from methanol + formaldehyde interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min.

### 3.8. Ethanol FTIR studies

Fig. 8(1-a) shows the spectrum from ethanol interaction with the bare-TiO<sub>2</sub> catalyst surface. When comparing this spectrum with that of ethanol reference (Table 2), the disappearance of the bands attributed to the  $\delta$ OH (1421 cm<sup>-1</sup>) and CH<sub>2</sub> wag (1333 cm<sup>-1</sup>) vibrations is visible. This seems to indicate that ethanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> gives an etoxide. In fact, two forms of ethanol interaction with the catalyst surface have been indicated in the literature [30–33] by means of:

- (a) a hydrogen-bonded ethanol species, and
- (b) a surface-bound Ti-ethoxide.

When this catalyst was irradiated (Fig. 8(1-b)), adsorbed ethanol bands disappeared and new bands attributed to  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  and  $\nu_s(\text{COO}^-)$  vibration from bridged bidentate acetates (1575 and 1417 cm<sup>-1</sup>) and chelate bidentate acetates (1545 and 1439 cm<sup>-1</sup>) were formed [34,35].

Also, FTIR spectra have been obtained in the surficial OH group region (between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup>) after catalyst impregnation with ethanol and irradiation (Fig. 9). In this case, a subtle OH band intensity increment after irradiation has been observed. The determined OH concentration increment could be caused by means of the mechanism indicated in Scheme 1.

In the spectrum from bare-TiO<sub>2</sub> interaction with ethanol-acetaldehyde solution (Fig. 9a), the  $\delta$ OH vibration band disappearance cannot be clearly observed due to the presence

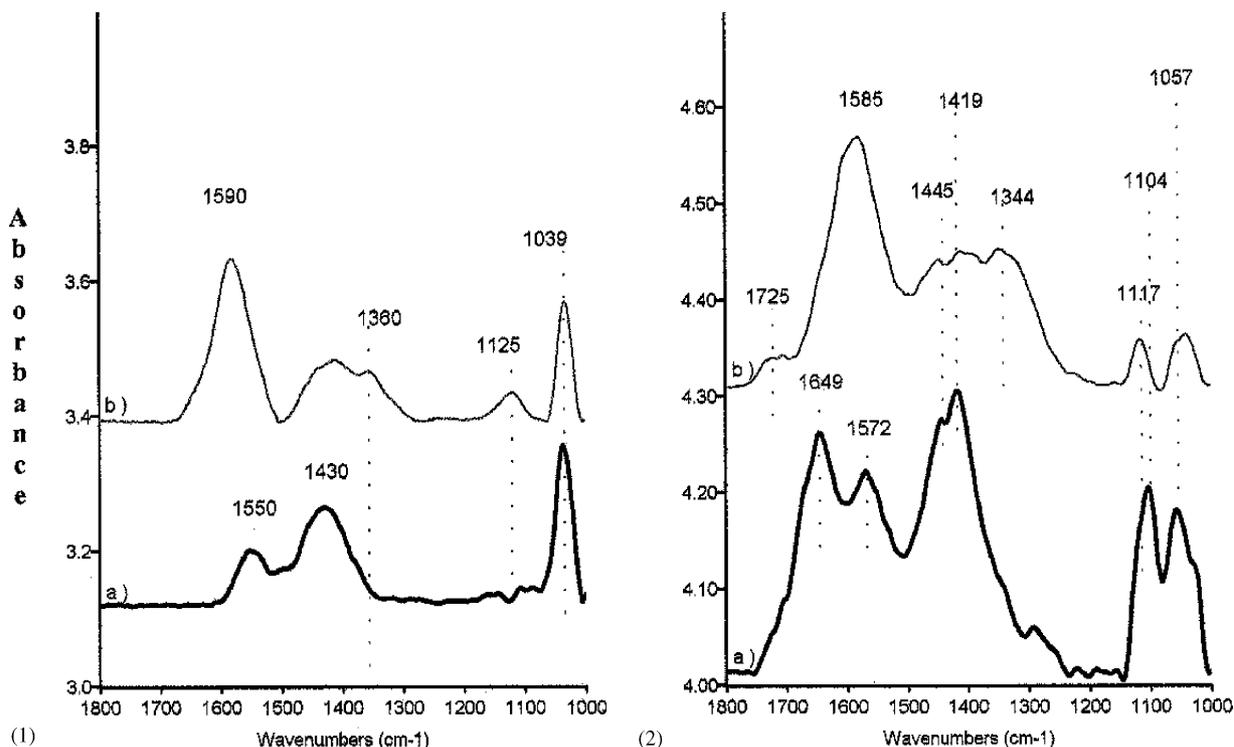


Fig. 7. FTIR spectra from methanol (1) and methanol + formaldehyde (2) interaction with AC-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min.

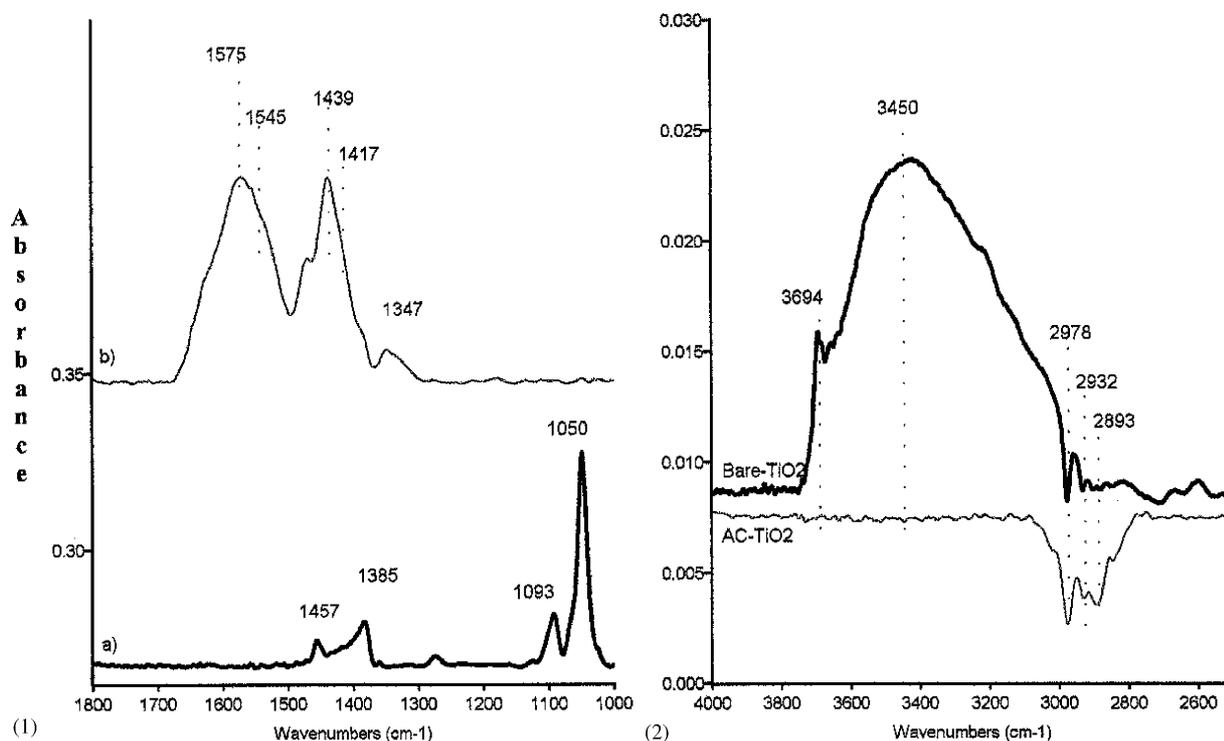
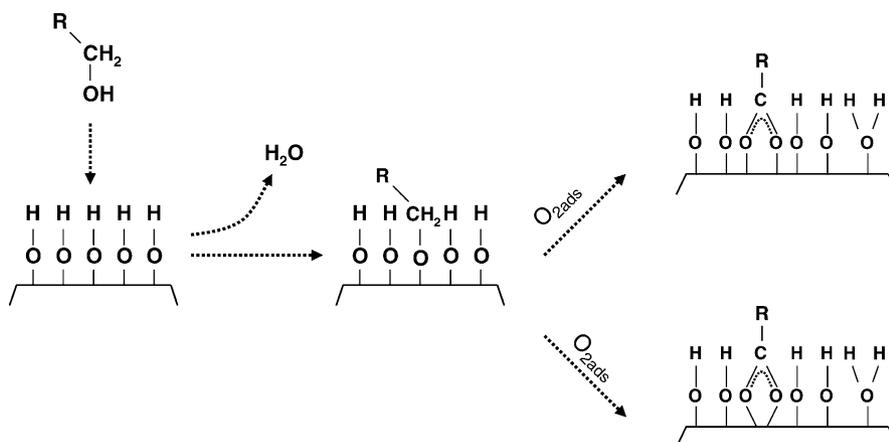


Fig. 8. (1) FTIR spectra from ethanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min. (2) FTIR spectra in the hydroxyl group region of the ethanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> under irradiation during 5 min. These spectra are shown after subtracting the spectra before irradiation.

of a new band at 1429 cm<sup>-1</sup>. This band and the one at 1660 cm<sup>-1</sup> could be attributable to the presence of adsorbed acetaldehyde molecules (Table 2). The νC=O vibration shift towards lower wave numbers is attributed to adsorption [36]. However, the CH<sub>2</sub> wag vibration band disappearance may prove ethoxide formation even in the presence of acetaldehyde. Acetaldehyde bands intensity and its subsequent concentration on the catalyst surface, are very low. The irradiation of this sample yields chelate bidentate acetates (bands at 1545 and 1439 cm<sup>-1</sup>, Fig. 9) [34,35]. In this case, the presence of acetaldehyde could slightly modify the distribution of the species present on the catalyst surface.

Also, FTIR studies have shown almost no modification of the surfacial OH groups in the process of acetate formation. This could indicate that they occupy the same active centers where ethanol molecules adsorb. In fact, the spectrum obtained from the catalyst after the degradation studies is similar to the one obtained after irradiating the sample with ethanol–acetaldehyde solution.

In the ethanol-AC-TiO<sub>2</sub> interaction spectrum (Fig. 10 (1-a)), the δOH (1424 cm<sup>-1</sup>) and the CH<sub>2</sub> wag (1316 cm<sup>-1</sup>) vibration bands do not disappear but are shifted to other wave numbers respect to ethanol reference spectrum (Table 2). The obtained spectrum from the ethanol–acetaldehyde



Scheme 1.

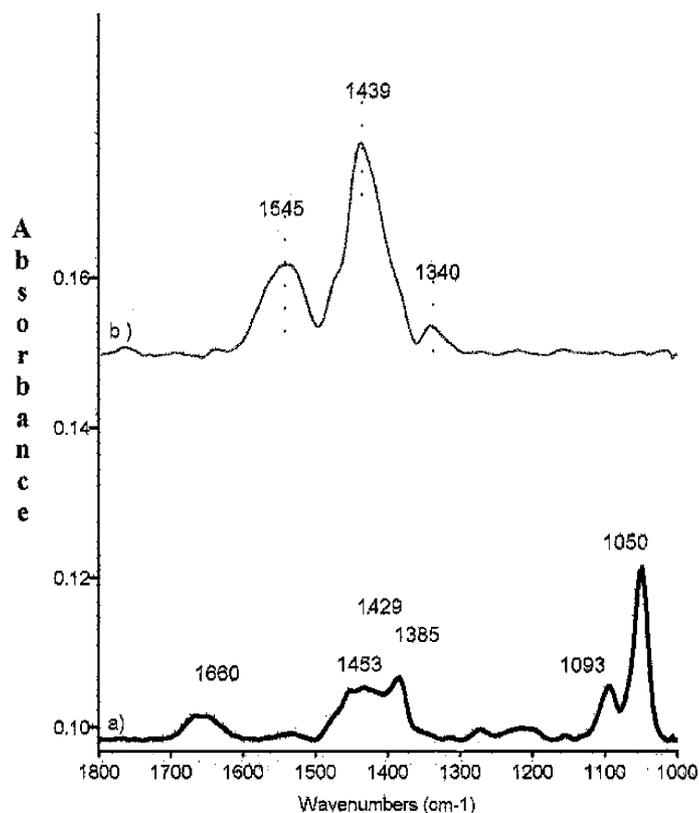


Fig. 9. FTIR spectra from ethanol + acetaldehyde interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min.

(Fig. 10(2-a)) interaction is quite similar to that from only ethanol, indicating that the presence of acetaldehyde hardly modifies the ethanol interaction with the catalyst surface.

When these samples were irradiated (Figs. 10(1-b) and 10(2-b)) the formation of the chelate bidentate acetate was observed. It must also be pointed out that adsorbed ethanol on the surface is still detectable (bands at 1093–1090 and 1053–1048 cm<sup>-1</sup>) and the lack of surfacial OH group modification between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup> is detected (Fig. 8(2)). In other words, the adsorbed ethanol onto the catalyst surface seems not to be so readily oxidised to acetates. It is also possible that in this catalyst active centers for acetate absorption are not the same as those for ethanol. However, in bare-TiO<sub>2</sub> the same active centers may be occupied by both compounds, thus explaining why acetates completely displace ethanol from the surface.

### 3.9. 1-Propanol FTIR studies

Fig. 11(1) shows the 1-propanol interaction spectrum with bare-TiO<sub>2</sub> surface. As observed with ethanol, 1-propanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> results in the  $\delta$ OH vibration band (1422 cm<sup>-1</sup>) disappearance (Table 2). When this catalyst is irradiated for 5 min, new bands at 1583, 1471, 1438, 1356 and 1200–1100 cm<sup>-1</sup> are observed. These

bands are attributed to propanal (Table 2) and carboxylate vibrations. Also, adsorbed propanol bands are reduced. At larger irradiation times (10 min), the intensity of these bands is increased and the intensity of 1-propanol bands is decreased. These last bands are not observed after 15 min of irradiation. In Fig. 11(2), the hydroxyl group evolution between 4000 and 2500 cm<sup>-1</sup> during this irradiation experiment is shown. During the first 10 min, hydroxyl group band intensities are strongly reduced. However, in the last irradiation period hydroxyl group bands do not change. At this time carboxylate formation is the main occurring process.

In the 1-propanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> surface (Fig. 12),  $\delta$ OH vibration band does not disappear, evidencing a different interaction from that with bare-TiO<sub>2</sub>. When the 1-propanol-impregnated catalyst is irradiated, in addition to propanal and carboxylates bands new bands at 1721 and 1696 cm<sup>-1</sup> are also observed. These last bands are attributed to the vibration  $\nu$ C=O of carboxylic acid or acetaldehyde not adsorbed. After longer irradiation times, these last bands' intensity and those attributed to carboxylate are increased. Interestingly, after these irradiation times low-intensity 1-propanol bands between 1100 and 1000 cm<sup>-1</sup> are still visible.

Hydroxyl group study in this catalyst during irradiation has not shown an important intensity decrease (Fig. 11(2)).

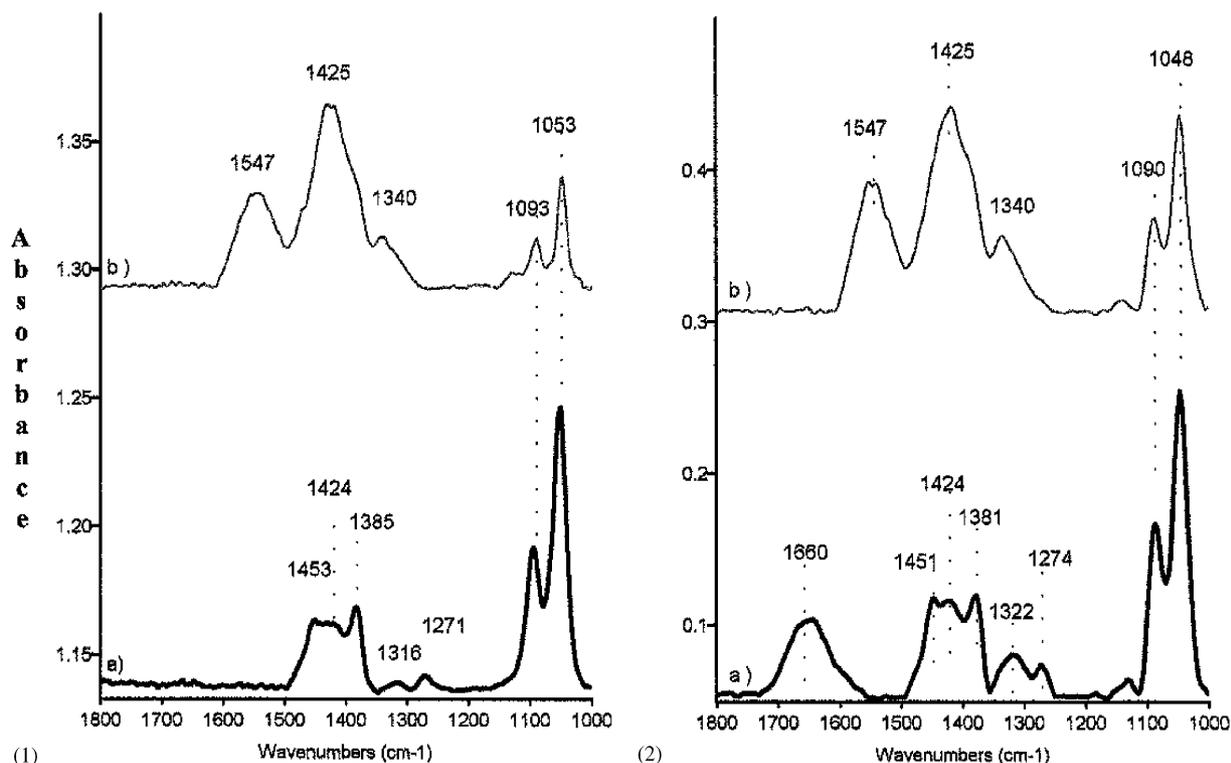


Fig. 10. FTIR spectra from ethanol (1) and ethanol + acetaldehyde (2) interaction with bare-AC-TiO<sub>2</sub> before (a) and after (b) irradiation for 5 min.

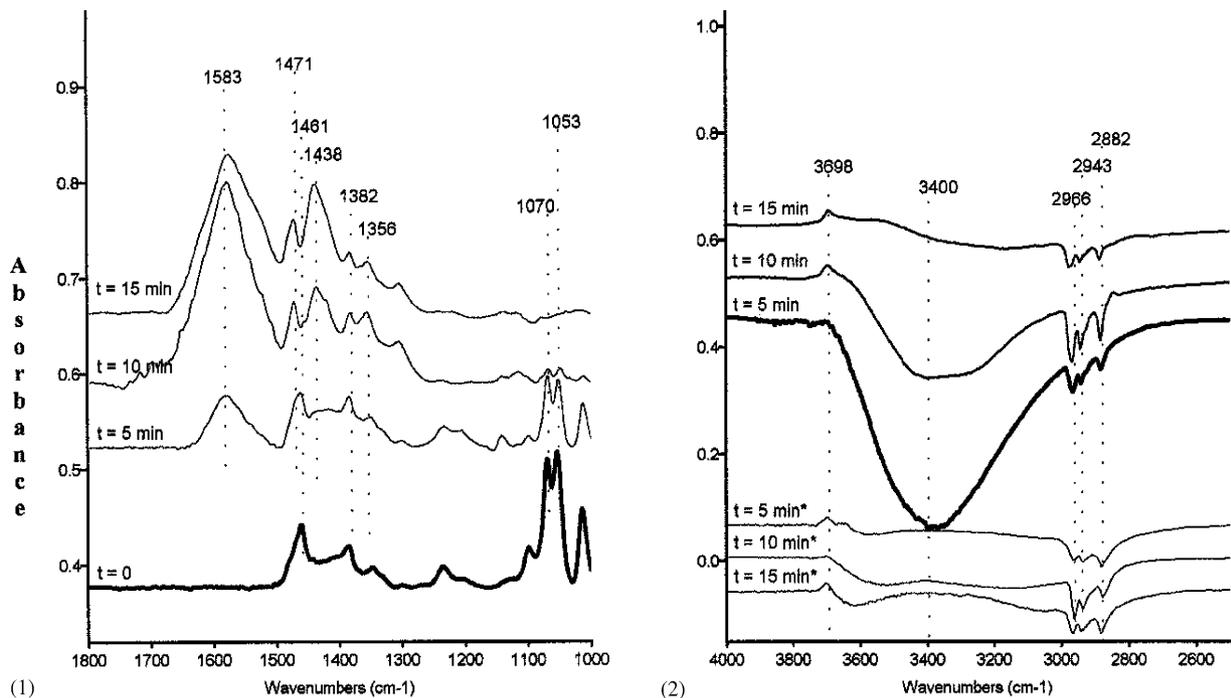


Fig. 11. (1) FTIR spectra from 1-propanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before and after irradiation during 5, 10 and 15 min. (2) FTIR spectra in the hydroxyl group region after 1-propanol interaction under irradiation during 5, 10 and 15 min with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>\*. These spectra are showed after subtraction of the initial spectrum or the one obtained just before corresponding irradiation period.

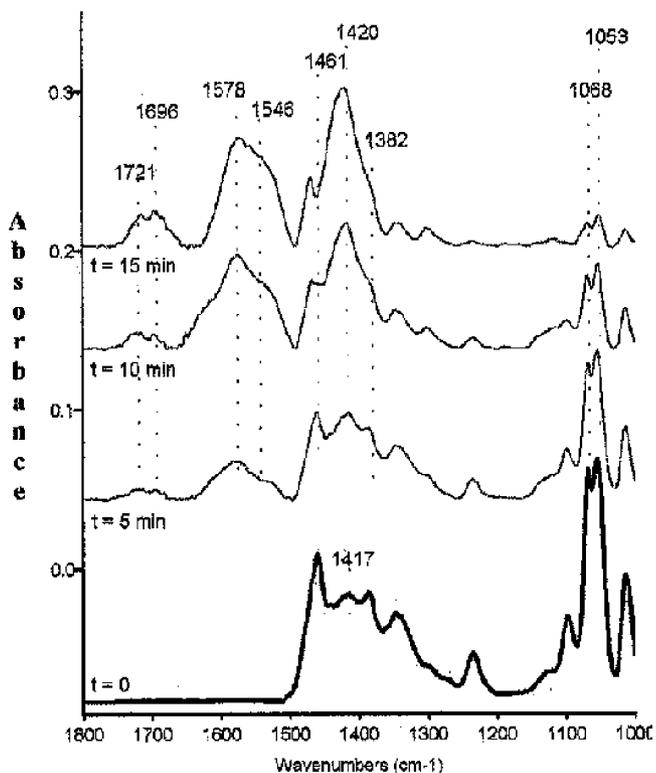


Fig. 12. FTIR spectra from 1-propanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> before and after irradiation during 5, 10 and 15 min.

### 3.10. 1-Butanol FTIR studies

Fig. 13(1) shows the spectrum from the 1-butanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> surface. As in previous studies with ethanol and 1-propanol, 1-butanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> results in the  $\delta$ OH band disappearance (1422 cm<sup>-1</sup> (Table 2)), indicating the formation of the corresponding alcoholate. When this catalyst is irradiated for 5 min, carboxylate band (1580–1545 and 1437–1416 cm<sup>-1</sup>) and the one corresponding to  $\nu$ C=O vibration (1716 cm<sup>-1</sup>) are observed. After 10 min of irradiation, carboxylates bands intensity increase and adsorbed butanol bands between 1200 and 1000 cm<sup>-1</sup> completely disappear. After 15 min, the spectra is dominated by carboxylate bands. Spectra from the hydroxyl group region (Fig. 13(2)) show a pattern between those from ethanol and propanol. Thus, during the first 5 min of irradiation these bands intensity decreases. After the following 5 min bands intensity slightly increases and during the last irradiation period, when carboxylates are formed, no evolution is observed in these bands.

As observed in the previous experiments, 1-butanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> surface (Fig. 14) does not provide the corresponding alcoholate, since  $\delta$ OH (1419 cm<sup>-1</sup>) vibration band does not disappear. AC-TiO<sub>2</sub> irradiation for 5 min yields a spectrum quite a similar to the one obtained with bare-TiO<sub>2</sub>. At longer irradiation times, all the previously indicated bands become progressively increased,

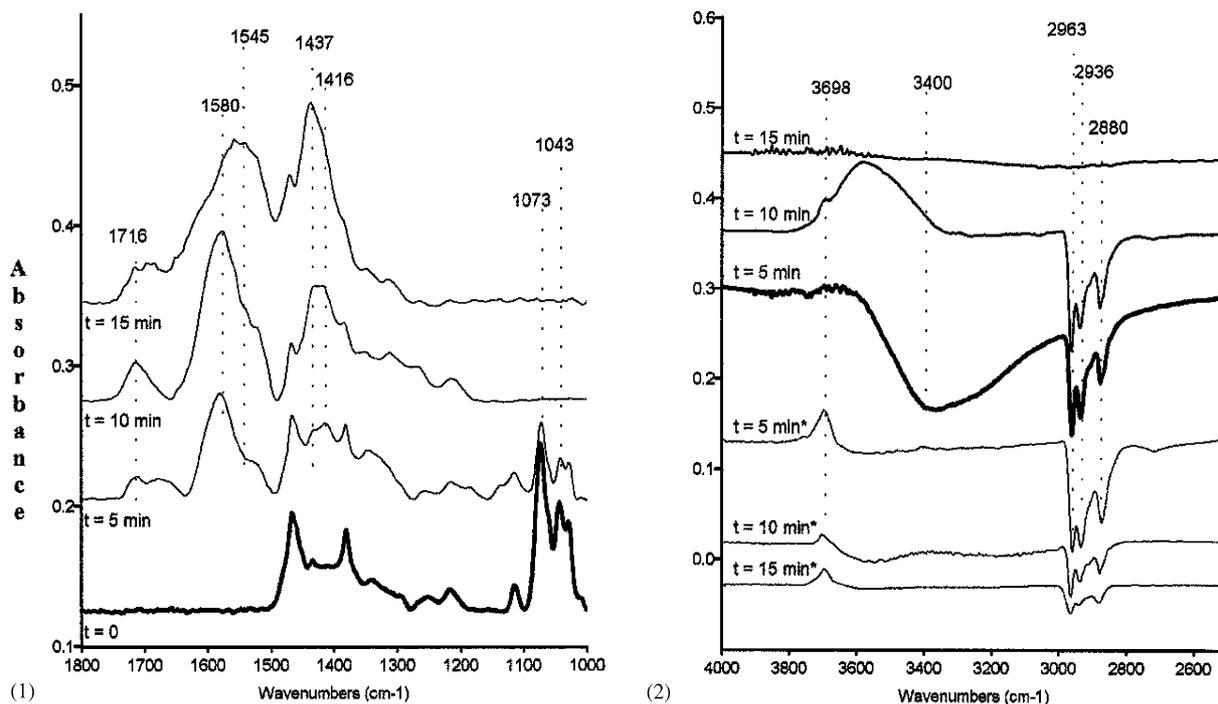


Fig. 13. (1) FTIR spectra from 1-butanol interaction with bare-TiO<sub>2</sub> before and after irradiation during 5, 10 and 15 min. (2) FTIR spectra in the hydroxyl group region after 1-butanol interaction under irradiation during 15 min with bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>\*. These spectra are showed after subtraction of the initial spectrum or the one obtained just before corresponding irradiation period.

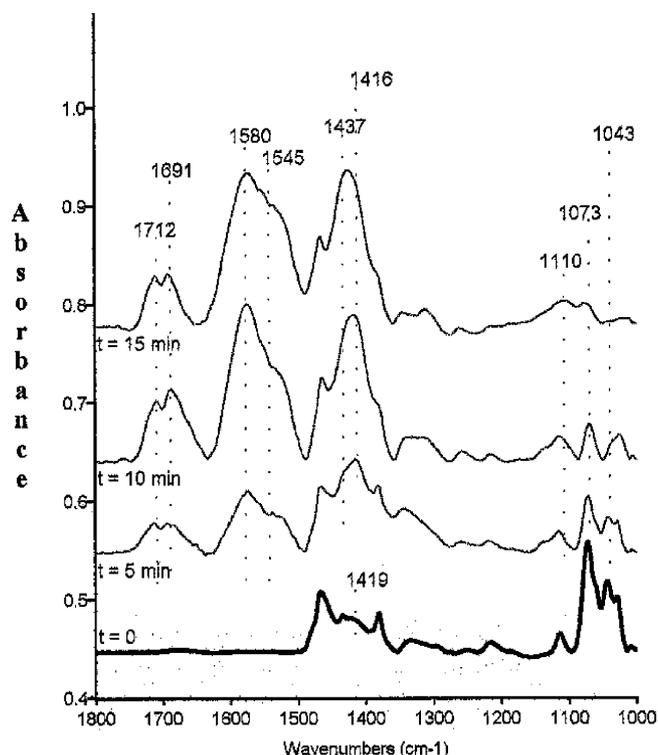


Fig. 14. FTIR spectra from 1-butanol interaction with AC-TiO<sub>2</sub> before and after irradiation during 5, 10 and 15 min.

with the exception of those from 1-butanol that are diminished. After 15 min of irradiation, 1-butanol bands in the 1200–1000 cm<sup>-1</sup> region are still observable.

Hydroxyl group spectra in this study are quite similar to the one from 1-propanol (Fig. 13(2)).

These catalysts were also analysed by FTIR after 1-propanol and 1-butanol degradation studies. In both cases, spectra are similar to those obtained after 5 min of irradiation.

Results from 1-propanol and 1-butanol FTIR studies are quite similar. A slow formation of carboxylates on bare-TiO<sub>2</sub> surface, during the first irradiation minutes, has been determined for both organics. This may explain why this catalyst is not deactivated during the noncontinuous degradation experiments, differently from those observed with ethanol. Additionally, the drastic hydroxyl group band reduction, especially during propanal formation suggests a degradation mechanism based on this group participation to give  $\cdot\text{OH}$  radicals, as described in the literature [37]. However, when carboxylate are formed, as observed with ethanol, no hydroxyl evolution was observed. This indicates a mechanism similar to the one described in Scheme 1.

FITR studies on the AC-TiO<sub>2</sub> catalyst suggest a different degradation mechanism. First of all, no alcoholate formation is observed with any of the studied alcohols. Hydroxyl group band distribution hardly changes during the catalyst irradiation, even when aldehydes were formed. Thus,

in this catalyst a mechanism based on hole reaction may be proposed [38]. In addition, the presence of free carboxylic acids deserves attention, since this indicates their low tendency to adsorb onto the catalyst surface, different from the ones observed with bare-TiO<sub>2</sub>. The catalyst surface acid–base features may be determining on these types of processes.

#### 4. Conclusions

Results from gas-phase ethanol and methanol degradation by bare-TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub> have shown that:

- Bare-TiO<sub>2</sub> does not degrade methanol in the continuous reactor used in this paper. This is due to the fast production of formates from the generated methoxide that poisons the active centers.
- Bare-TiO<sub>2</sub> shows a certain ability to degrade ethanol to acetaldehyde in the continuous system, but progressively diminishes its activity. We found that ethanol interaction with the catalyst surface yields ethoxides, which are readily oxidised to acetates being responsible for catalyst deactivation.
- On the contrary, 1-propanol and 1-butanol photocatalytic degradations with bare-TiO<sub>2</sub> does not result in the catalyst deactivation. FTIR studies have shown that the corresponding carboxylates are not so quickly formed. This may avoid the catalyst deactivation during continuous experiments.
- No deactivation has been observed in any of the continuous photocatalytic degradation studies with AC-TiO<sub>2</sub> and FTIR analysis has shown that:
  - alcoholates are not formed on the catalyst surface;
  - carboxylate are almost not formed, but if formed they seem not to displace the adsorbed alcohols; and
  - during catalyst irradiation, surface hydroxyl group band distribution remains almost unchanged.

These results suggest a different photocatalytic behaviour of AC-TiO<sub>2</sub> respect to bare-TiO<sub>2</sub>, which could favour gas compound treatment. However, to confirm these applications further experiments and different characterisation techniques—some of them in progress but beyond the scope of this manuscript—are required.

#### Acknowledgements

We are grateful to the Ministry of Science and Technology (Ministerio de Ciencia y Tecnología) for supporting us with the projects ref. BQU2001-3872-CO2-02 and Ramón y Cajal Program 2003, and to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for the project ref. PI2001/131. Also, we acknowledge Dr. David Shea of the

University of Las Palmas de Gran Canaria Faculty of Translation and Interpreting.

## References

- [1] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, *Atm. Env.* 30 (1996) 181.
- [2] CITEPA, Tentative d'estimation des émissions d'éthanol dans l'atmosphère en France en 1990. Etude documentaire 113, 1994.
- [3] E. Grosjean, R.A. Rasmussen, D. Grosjean, *Atm. Env.* 32 (1998) 3371.
- [4] P.A.P. Pereira, E.T.S. Santos, T.F. Ferreira, J.B. Andrade, *Talanta* 49 (1999) 245.
- [5] M. Colón, J.D. Pleil, T.A. Hartlage, M.L. Guardani, M.H. Martins, *Atm. Env.* 35 (2001) 4017.
- [6] J.T. Kelly, P.J. Callahan, J. Pleil, G.F. Evans, *Environ. Sci. Tech.* 27 (1993) 1146.
- [7] D. Hart, R. Foquet, A. Bauen, M. Leach, P. Pearson, D. Anderson, D. Hutchinson, *Metanol Supply and its Role in the Commercialisation of Fuel Cell Vehicles*. ETSU F/02/00142/REP, Imperial College, London, 1999.
- [8] K.E. McMartin, J.J. Ambre, T.R. Tephly, *Am. J. Med.* 68 (1980) 414.
- [9] S. Ingemansson, *Acta Ophthalmol.* 62 (1984) 15.
- [10] N. Irving Sax, R.J. Lewis (Eds.), *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- [11] D. Li, H. Haneda, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 160 (2003) 203.
- [12] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *J. Catal.* 219 (2003) 219.
- [13] G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 160 (2003) 105.
- [14] Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156 (2003) 189.
- [15] P. Ávila, B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Rebollar, R. Candal, *Catal. Tod.* 76 (2002) 271.
- [16] Ren-De Sun, T. Akira Nakajima, K. Watanaba, Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 154 (2003) 203.
- [17] G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Tod.* 53 (1999) 695.
- [18] G.P. Zanini, G.A. Argüello, *J. Mol. Catal. A Chem.* 159 (2000) 347. P.B..
- [19] K. Amama, M. Itoh, Murabayashi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 176 (2001) 165.
- [20] J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 161.
- [21] J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 153.
- [22] G. Gauglitz, S. Hubig, *Photochem* 17 (1981) 13.
- [23] M.L. Sauer, D.F. Ollis, *J. Catal.* 158 (1996) 570.
- [24] D.J. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, *J. Catal.* 173 (1998) 470.
- [25] E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral, *Catal. Today* 76 (2002) 259.
- [26] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián y, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 49.
- [27] M. Primet, P. Pichat, M. Mathieu, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1216.
- [28] G. Martra, *Appl. Catal. A Gener.* 200 (2000) 275.
- [29] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9842.
- [30] K.S. Kim, M.A. Barteau, W.E. Farneth, *Langmuir* 4 (1988) 533.
- [31] V.S. Lusvardi, M.A. Barteau, W.E. Farneth, *J. Catal.* 153 (1995) 41. V. S..
- [32] V.S. Lusvardi, M.A. Barteau, W.R. Dolinger, W.E. Farneth, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18183.
- [33] Y. Suda, T. Morimoto, M. Nagao, *Langmuir* 3 (1987) 99.
- [34] M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair, V.H. Grassian, *J. Catal.* 191 (2000) 138.
- [35] N. Nagao, Y. Suda, *Langmuir* 5 (1989) 42.
- [36] A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. Wiley, New York, 1990.
- [37] C. Wang, D.W. Bahneman, J. K. Dohrmann, *Water Sci. Tech.* 44 (5) (2001) 278.
- [38] S. Yamagata, S. Nakabayashi, K.M. Sancier, A. Fujishima, *Chem. Soc. Japan* 61 (1988) 3429.

## **7.9.- Conclusiones**

1. El TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 no degrada el metanol en fase gaseosas en los sistemas en continuo desarrollados en la presente Tesis Doctoral debido a que los formiatos generados por la oxidación de los grupos metoxi superficiales envenenan al catalizador.
2. El TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 presenta cierta capacidad para degradar el etanol en fase gaseosa a acetaldehído en estos sistemas en continuo. Sin embargo, se observa una progresiva desactivación del catalizador atribuida a la formación de acetatos.
3. El TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 degrada con relativa facilidad el 1-propanol y 1-butanol en fase gaseosa sin observar procesos de desactivación del catalizador debido principalmente a la más lenta formación de los correspondientes ácidos carboxílicos.
4. El catalizador AC-TiO<sub>2</sub> utilizado en estos estudios de degradación en fase gaseosa en continuo no presenta fenómenos de desactivación debido a :
  - Los alcoholatos correspondientes a los alcoholes estudiados no se forman en la superficie del catalizador.
  - Los carboxilatos correspondientes no se generan prácticamente y los formados no desplazan a las moléculas de los alcoholes adsorbidas.
  - La distribución superficial de los grupos hidroxilos no se modifica durante el procesos de irradiación.

### **7.9.1.- Repercusiones científicas de este manuscrito**

Este manuscrito ha sido citado en 14 publicaciones científicas diferentes [53-66] destacando distintos aspectos desarrollados en esta investigación:

- Como referencia general a la hora de introducir tratamientos de COVs en tratamientos fotocatalíticos [53, 65].
- Caracterización espectroscópica de las especies determinadas en estos procesos [54, 57,58]
- Estudios de interacción [55]
- El efecto sinérgico observado [56]
- El diseño y desarrollo de nuevos trabajos de investigación llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [59]
- Intermedios determinados en este proceso [61]

## **7.10.- Bibliografía**

1. J. A. Mendoza, Ó. J. Prado, M. C. Veiga and C. Kennes, *Water Research*, 38, (2004) 404.
2. M. A. Deshusses *Current Opinion in Biotechnology* 8 (1997) 335.
3. J. R. Kastner, D. N. Thompson and R. S. Cherry *Enzyme and Microbial Technology*, 24 (1999) 104.
4. J. Martha Miller and D. Grant Allen, *Chem. Engin. J.*, 113 (2005) 197.
5. E. Chagnot, S. Taba, G. Martin and J. F. Vicard *Process. Biochemistry* 33 (1998) 617.
6. D.E. Chitwood and J.S., *Devinny Water Environ. Res.* 73 (2001) 426.
7. C. Knes and M.C. Veiga, *Rev. Environ.Sci.Biotechnol.* 1 (2002)201.
8. D.E. Chitwood, J.S., *Devinny and Jr., F.E Reynolds., Environ. Prog.* 18 (1999) 212.
9. H.H.J. Cox and M.A., *Deshusses., Chem. Eng. J.* 87 (2002) 101.
10. Y. Jin, M. C. Veiga and C. Kennes, *Chemosphere*, 68, (2007) 1186.
11. J.W. Van Groenestijn and N.J.R. Kraakman, *Engin. J.* 113 (2005) 85.
12. W. Reij Martine, Jos T. F. Keurentjes and Sybe Hartmans *J. of Biotechnology* 59 (1998) 155-167).
13. M.S. Callén, M.T. de la Cruz, S. Marinov, R. Murillo, M. Stefanova and A.M. Mastral, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 251.
14. A.G. Chmielewski, E. Iller, Z. Zimek, M. Romanowski, K. Koperski, *Radiation Physics and Chemistry* 45 (1995) 1029.
15. M.S. Callén, M.T. de la Cruz, S. Marinov, R. Murillo, M. Stefanova and A.M. Mastral, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 251.
16. J.-C. Kim, *Radiation Physics and Chemistry* 65 (2002) 429.
17. J. Licki, A.G. Chmielewski, E. Iller, Z. Zimek, J. Mazurek, L. Sobolewski, *Applied Energy* 75 (2003) 145.
18. W. Zhangfa, *International Energy Agency (IEA) Coal Research/The Clean Coal Centre/Materials for FGD systems*, (2000).
19. J. Licki, A. G. Chmielewski, E. Iller, Z. Zimek, J. Mazurek and L. Sobolewski *Applied Energy*, 75 (2003) 145.

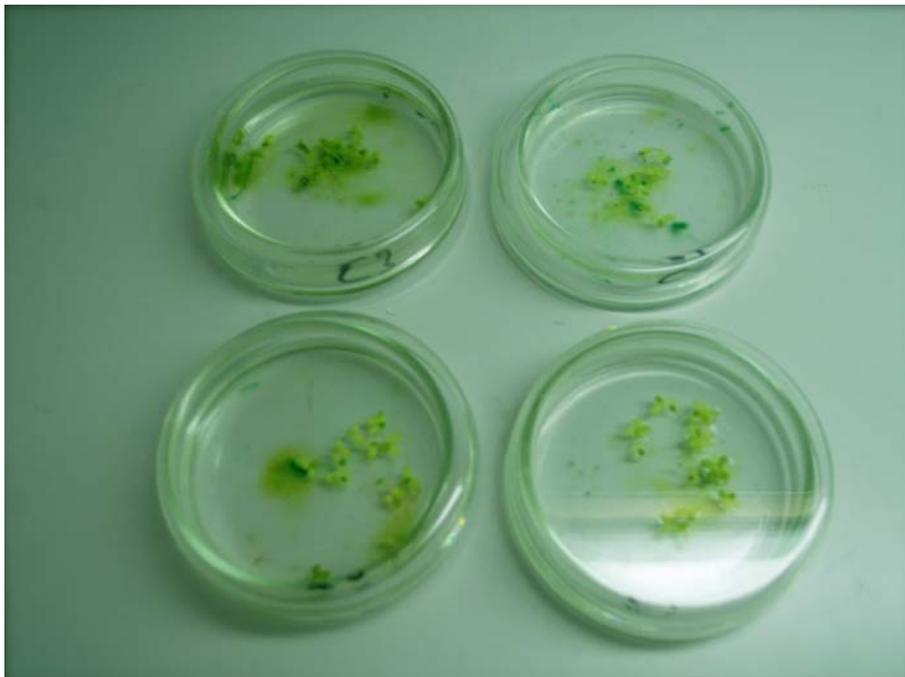
20. A.G. Chmielewski, Y.-X. Sun, J. Licki, S. Bulka, K. Kubica, Z. Zimek, *Radiation Physics and Chemistry* 67 (2003) 555.
21. A.G. Chmielewski, A. Ostapczuk, J. Licki, Consulting Meeting on Radiation Processing of Gaseous and Liquid Effluents, Sofia, Bulgaria, (2004) 55.
22. R. Cramariuc, Gh Marin, D. Martin, B. Cramariuc, I. Teodorescu, V. Munteanu and V. Ghiuta, *Radiation Physics and Chemistry* 57 (2000) 501.
23. N. Harada, T. Moriya, T. Matsuyama, H. Yamamoto and S. Hosokawa, *J. of Electrostatics* 65 (2007) 37.
24. W.Z. Khan, B.M. Gibbs, *Energy* 21 (2) (1996) 105.
25. J. L. Venaruzzo, C. Volzone, M. L. Rueda and J. Ortiga, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56 (2002) 73.
26. B.-C. Chiang, M. Y. Wey, C.-L. Yeh, *J. of Hazar. Mater.*, 101 (2003) 259.
27. T.-W. Chien, H. Chu, *J. of Hazar. Mater.* 80 (1–3) (2000) 43.
28. H. Teng, T.-S. Huang, *Fuel* 75 (2) (1996) 149.
29. G. Liuzzo, N. Verdone and M. Bravi *Waste Management* 27 (2007) 106.
30. G. Saracco, V. Specchia, *Applied Thermal Engineering* 18 (11) (1998) 1025.
31. R. Meij, B. te Winkel, *Fuel Processing Technology* 85 (6–7) (2004) 641.
32. J.-C. Chen, M.-Y. Wey, C.-L. Yeh and Y.-S. Liang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48, (2004) 25.
33. M. Y. Wey, C. H. Fu, H. H. Tseng and K. H. Chen, *Fuel*, 82 (2003) 2285.
34. J. Hong, *Separation and purification Technology* 19 (2000) 11.
35. A. O. Ibhaddon, I. M. Arabatzis, P. Falaras and D. Tsouklerix, *Chemical Engineering Journal* (2007) en prensa.
36. N. Petit, A. Bouzaza, D. Wolbert, P. Petit and J. Dussaud, *Catal. Today* (2007) en prensa.
37. P.-A. Deveau, F. Arzac, P.-X. Thivel, C. Ferronato, F. Delpech, J.-M. Chovelon, P. Kaluzny and C. Monnet, *J. of Hazar. Mater.* (2007) en prensa.
38. M. Keshmiri, T. Troczynski and M. Mohseni, *J. Hazard. Mat* B128 (2006) 130.
39. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec and J. Legrand, *J. Photochem. Photobil A: Chemis* 163 (2004) 425.
40. M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, M. Giulia Faga, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, G. Martra and L. Palmisano, *J. Catal.* 235 (2005) 209.

41. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec and J. Legrand, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 213.
42. M. Hegedüs and A. Dombi, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 151.
43. G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano and M. Schia, *J. Photochem Photob.* 160 (2003) 105.
44. L. Zou, Y. Luo, M. Hooper and E. Hu, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 959.
45. M. P. Paschoalino, J. Kiwi and W. F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ* 68 (2006) 68.
46. Q. Zhang, J. Liu, W. Wang and L. Jian, *Catal. Comun.* 7 (2006) 685.
47. J. Jeon, S. Kim, T. Lim and D. Lee, *Chemosphere* 60 (2005) 1162.
48. X. Ye, D. Chen, J. Gossage and K. Li., *J. Photochem. Photobi. A* 183 (2006) 35.
49. N. González-García, J. A. Ayllón, X. Doménech and J. Peral, *Appl. Catal. B Environ* 52 (2004) 69.
50. C. Chiu-Ping Chang, J. Jong-Nan Chen, M. Lu and H. Yang *Chemosphere*, 58, (2005) 1071.
51. J. Peral and D.F Ollis, *J. Catal.* 136 (1992) 554.
52. J. Steyn, G. Patrick, M. S. Scurrall, D. Hildebrandt, M. C. Raphulu and E. van der Lingen, *Catal. Today*, 122 (2007) 254.
  
53. F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J.-M. Herrmann, A. Rousseau and C. Guillard, Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge *Catalysis Today* 122 (1-2) (2007) pp. 186-194.
54. K. Vidya, V.S. Kamble, N.M. Gupta and P. Selvam, An in situ FT-IR study of photo-oxidation of alcohols over uranyl-anchored MCM-41: Possible reaction pathways *Journal of Catalysis* 247 (1) (2007) pp. 1-19.
55. J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, D. Uzcategui and J.L. Brito, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (1-4) (2007) pp. 461-469.
56. H.S. Hilal, L.Z. Majjad, N. Zaatar and A. El-Hamouz, Dye-effect in TiO<sub>2</sub> catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism *Solid State Sciences* 9 (1) (2007) pp. 9-15.

57. F. Hirose, M. Kurita, Y. Kimura and M. Niwano, Photocatalytic oxidation of natural organic adsorbates on anatase TiO<sub>2</sub> films observed by infrared adsorption spectroscopy with a multiple internal reflection geometry, *Applied Surface Science* 253 (4) (2006) pp. 1912-1916.
58. A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A.E.C. Palmqvist and L. Österlund, Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184 (1-2)(2006) pp. 125-134.
59. J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols *Applied Surface Science* 252 (23) (2006), pp. 8193-8202.
60. T. Naoyama, A. Inoue, K. Takei, M. Noda and M. Okuyama, Low-temperature preparation and characterization of (Pb,Ba)TiO<sub>3</sub> thin film by sol-gel and hydrothermal treatment *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 45 (9 B) (2006) pp. 7283-7287.
61. Y. Tao, C.-Y. Wu and D.W. Mazyck, Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration *Chemosphere* 65 (1) (2006) pp. 35-42.
62. T. Naoyama, Y. Sakioka, M. Noda and M. Okuyama, Preparation of (Pb,Ba)TiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films at low temperatures less than 210 degree by sol-gel-hydrothermal treatment *Ferroelectrics* 335,(2006) pp. 169-179.
63. V. Krishna, V.S. Kamble, N.M. Gupta and P. Selvam, Heterogeneous photocatalytic degradation of methanol over uranyl-anchored nanoporous MCM-41 and MCM-48 *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (6),(2006) pp. 1811-1814.
64. B. Ding, Y.-H. Liu, Z.-W. Li and S.-X. Zhang, An investigation on the photocatalytic oxidation of high concentration ethanol *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 34 (2) (2006) pp. 226-229.
65. F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau and C. Guillard, Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (1-2) (2005) pp. 58-68.

- 66.** T. Naoyama, Y. Sakioka, M. Noda, M. Okuyama and K. Saito, A low temperature preparation of BaTiO<sub>3</sub> thin film by sol-gel-hydrothermal treatment below 210°C Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers 44 (9 B) (2005) pp. 6873-6877.

# **8. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDAS**



## **8. Degradación fotocatalítica de pesticidas**

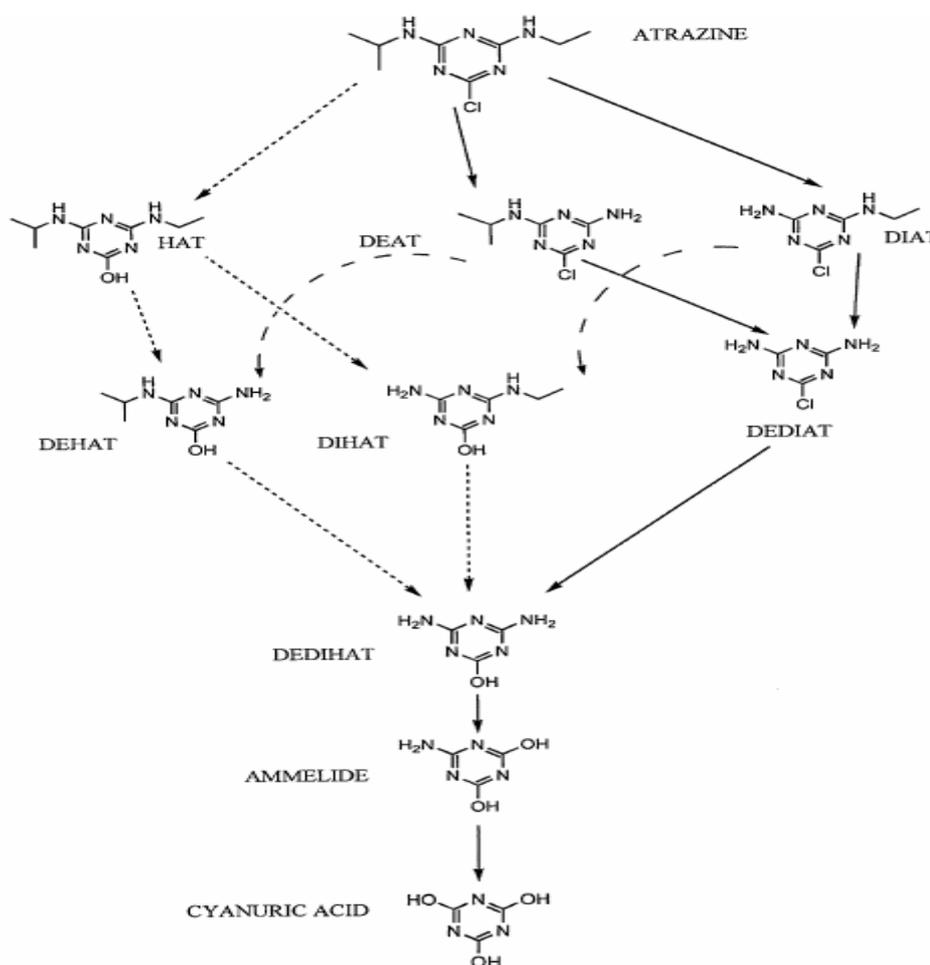
### **8. 1.- Introducción**

Se han realizado numerosos y variados estudios que muestran que existen distintas fuentes de contaminación de los medios acuáticos por medio de emisiones de pesticidas, como son los efluentes industriales, agrícolas o derrames químicos [1, 2]. Estos compuestos, aunque han contribuido a aumentar las producciones agrícolas, presentan un notorio efecto contaminante debido a su excesivo uso. Los pesticidas han sido utilizados desde la introducción del DDT durante la Segunda Guerra Mundial para diferentes propósitos. Así dentro de los productos químicos usados para el control de invertebrados se encuentran insecticidas, molusquicidas (para el control de caracoles y babosas) y nematocidas para el control de lombrices microscópicas. Por su parte, los vertebrados son controlados por medio de rodenticidas para eliminar a los roedores, los avicidas para repeler los pájaros y los piscicidas para matar los peces indeseables en estanques o granjas acuícolas. También se han desarrollado distintos tipos de herbicidas para controlar la proliferación de plantas indeseables o maleza, fungicidas contra hongos, los bactericidas contra las bacterias y los alguicidas contra las algas.

### **8.2.- Tratamientos biológicos-fotocatalíticos**

La toxicidad, estabilidad respecto a la descomposición natural y la persistencia en el medioambiente de estos compuestos ha dado lugar a que diferentes organismos internacionales promuevan procesos de regulación de estos vertidos [3]. Dentro de los diferentes procedimientos desarrollados en las últimas décadas los tratamientos biológicos mediante sistemas de lagunaje han adquirido mucho interés. Sin embargo, estos no parecen ser muy efectivos en la eliminación de pesticidas. Así se ha indicado que determinados disruptores endocrinos como 2,4 D Acido (2,4- Diclorofenoxi Acético). [4-7] o el 2,4-diclorofenol [8-11] son poco biodegradables por bacterias. Del mismo modo otros muchos estudios han

evindenciado la baja eficiencia de los procesos biológicos en la eliminación de pesticidas [12-18]. En cambio muchos de estos compuestos sí parecen ser fotocatalíticamente degradables [19, 20]. Sin embargo, esta última técnica tampoco parece ser eficiente por sí sola en muchos casos. De esta forma, se ha observado que otras muchas de estas moléculas necesitan tratamientos complementarios a los fotocatalíticos para completar la mineralización. Por ejemplo la atrazina que contiene en su esqueleto triazino no puede ser completamente mineralizable por tratamientos fotocatalíticos. Se ha observado que la fotodegradación de la atrazina se interrumpe en la etapa del ácido cianúrico que no puede ser degradado fotocatalíticamente [21-23]. En el esquema 8.1 se muestra el mecanismo de degradación.



**Esquema 8.1.** Pasos de la degradación de la atrazina con ozonización y fotocatalisis (→), fotólisis directa (·····) y ozonización fotocatalítica (----) [22].

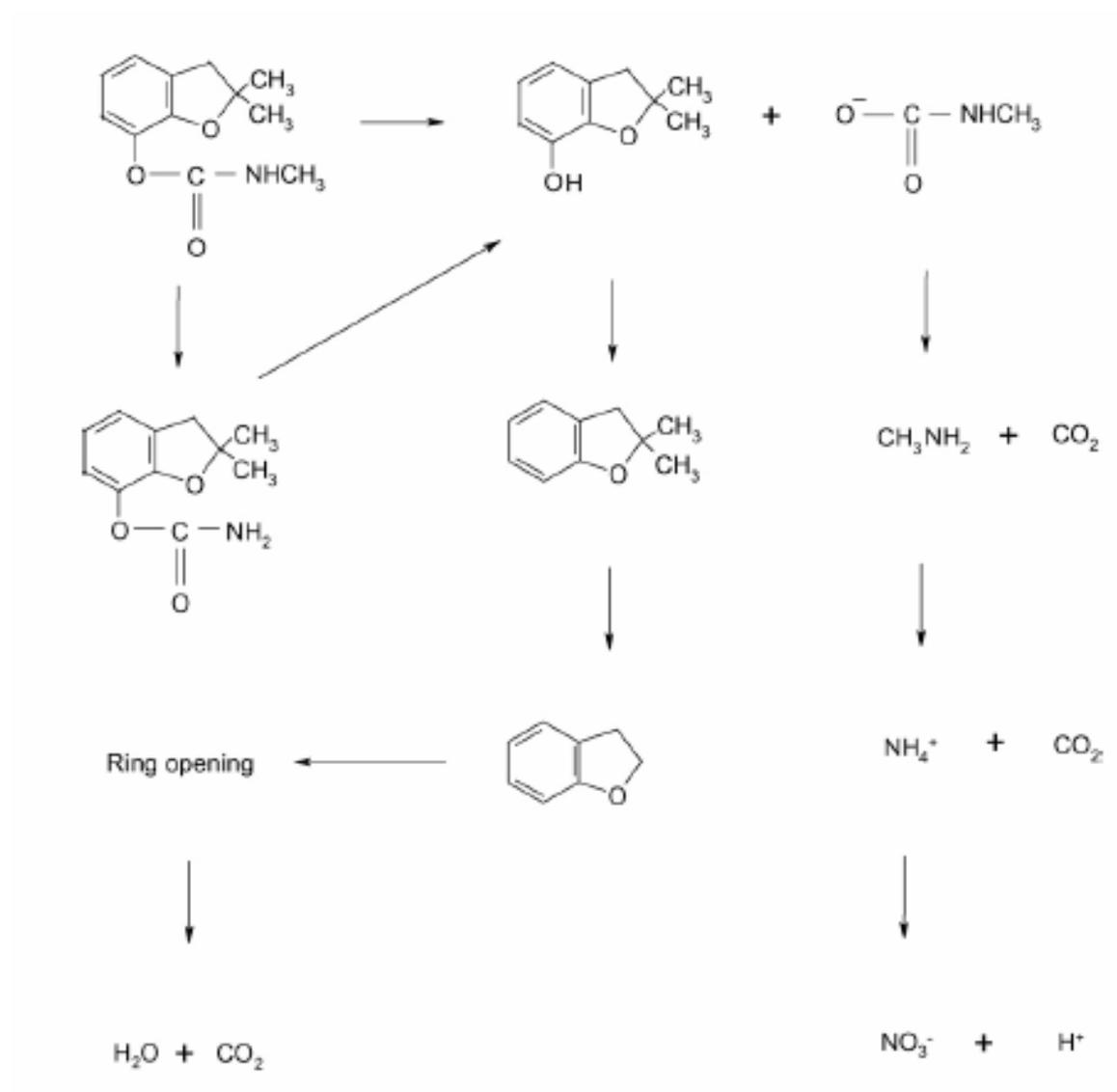
### 8.3.- Condiciones fotocatalíticas

Al igual que en todos los estudios y tratamientos fotocatalíticos las condiciones experimentales son fundamentales a la hora de obtener una buena eficiencia del procesos. Así Qamar et al. [20] han indicado que para cada pesticida existen unas condiciones adecuadas para el tratamiento como son las concentraciones iniciales o presencia de otros oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$ , pH, etc. En este sentido también Muneer et al. [24] hacen incapié en en la importancia del pH en la eficiencia global del proceso.

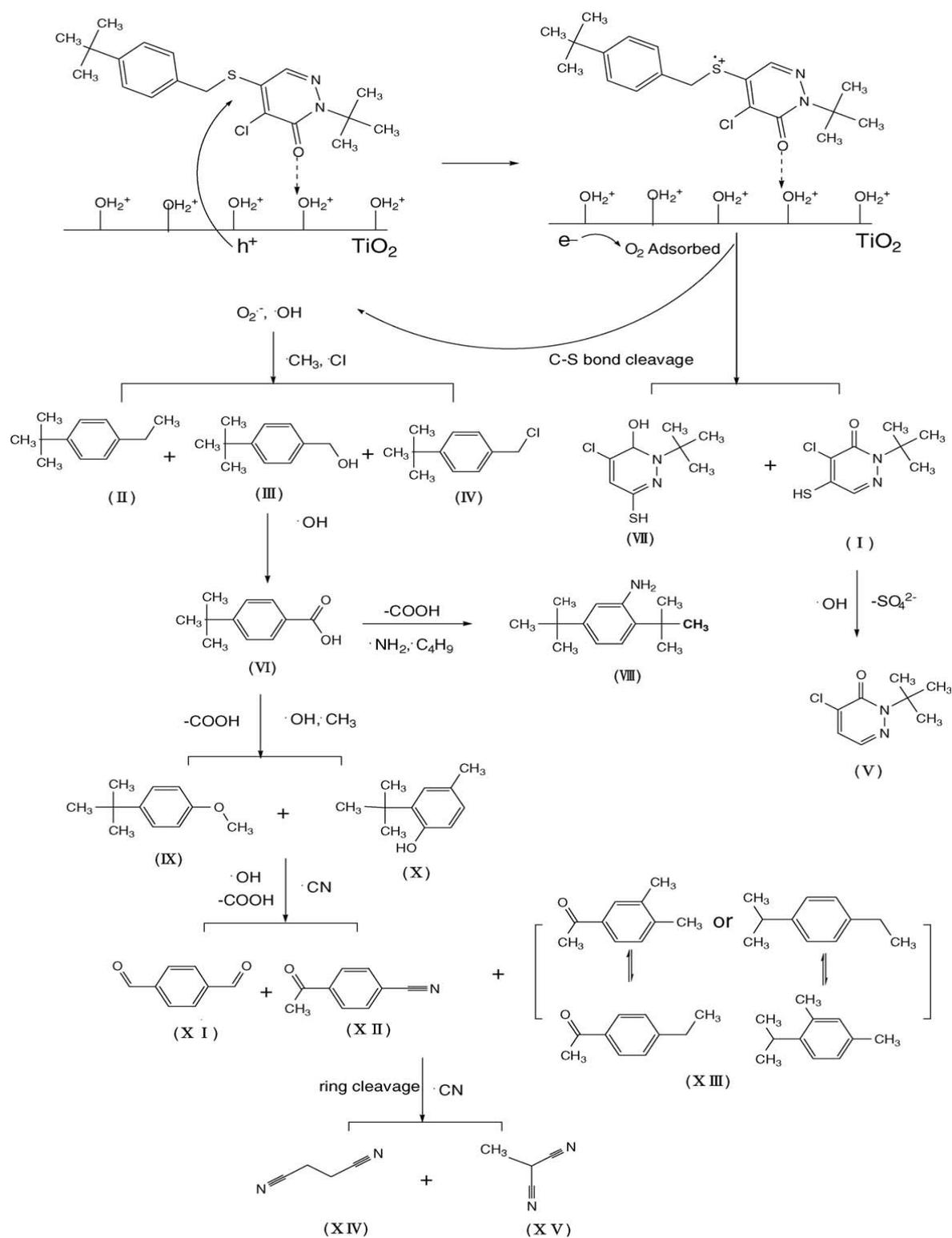
Del mismo modo, muchos estudios relacionan la mejor actividad fotocatalítica con la longitud de onda de la radiación utilizada. Así Mahalakzmi et al. [25] estudiaron la degradación fotocatalítica de carbofuranos observando que la selección de la longitud de onda apropiada influía de forma determinante en el proceso dado que los mismos contaminantes podían absorber dicha radiación, lo cual era determinante en el proceso. Ellos propusieron el mecanismo descrito en el esquema 8.2 para la degradación de carbofurano.

Por su parte Bandala et al. [26] también relacionaron sus resultados en la degradación del ácido 2, 4 –dichlorofenoxi-acético utilizando los radicales sulfato generados por la reacción del peroxi-monosulfato con una sal orgánica de cobalto y los radicales generados por la reacción de Fenton con la radiación utilizada.

Diferentes estudios han puesto de manifiesto la importancia de la absorción de la radiación en la degradación de estos compuestos. Así Kuo et al. [27] obtuvieron un gran incremento en la mineralización y en la reducción de la toxicidad añadiendo la apropiada cantidad de tinte sobre el  $\text{TiO}_2$ . Por su parte, Zhu et al. [28] demostraron que la degradación del pyridaben está fuertemente influenciada también por la lógitud de onda del experimento fotocatalítico. Estos autores encontraron la mayor eficiencia fotocatalítica a longitudes de onda superiores a 360 nm. En estos estudios también observaron que la degradación aumentaba con la dosificación del  $\text{TiO}_2$ . En el esquema 8.3 se muestra el mecanismo deducido para la degradación del pyridaben.



**Esquema 8.2.** Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del carbofurano [25].



**Esquema 8.3.** Mecanismo de la degradación del pyridaben [28].

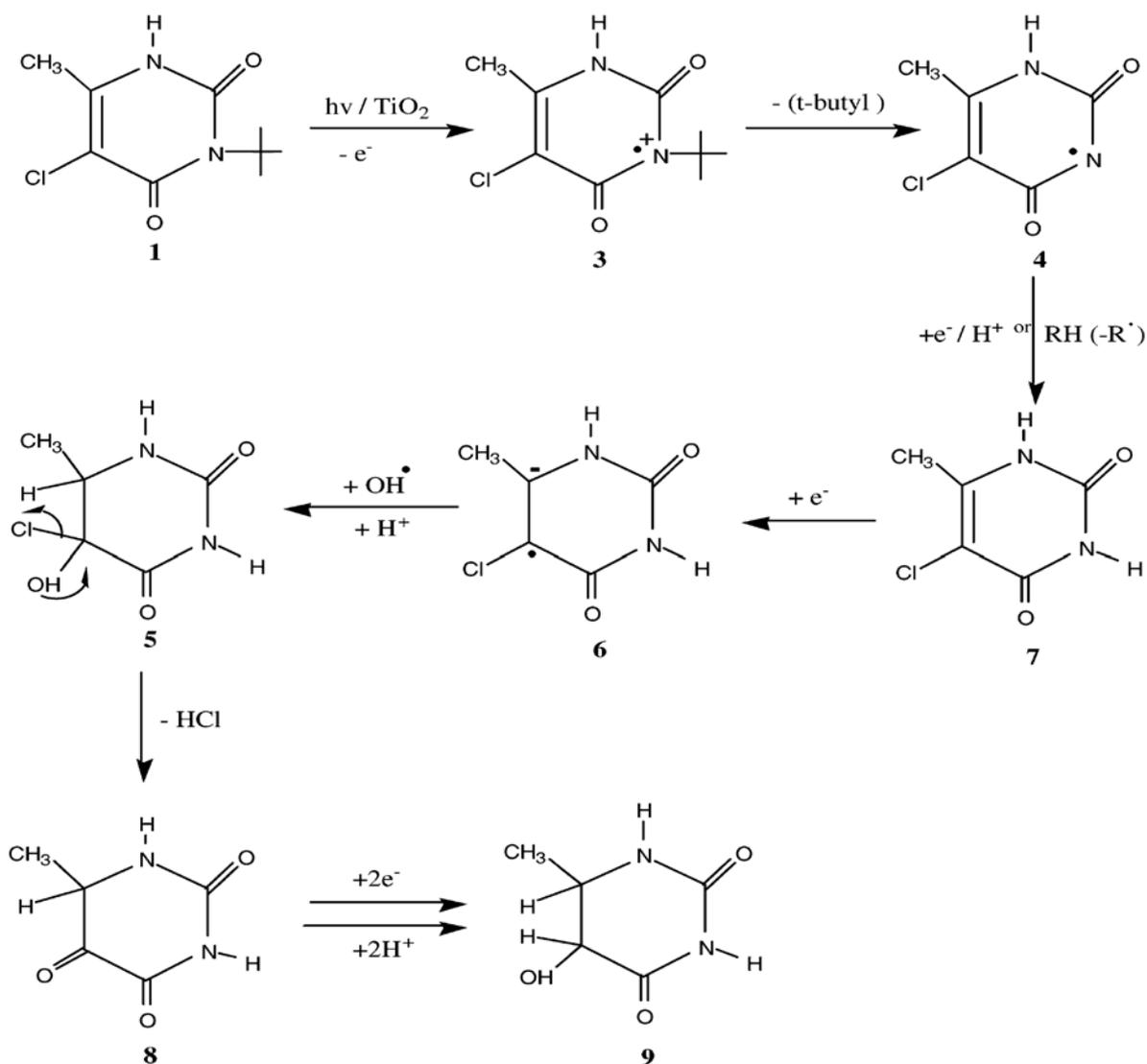
También Shankar et al. [29] indican la importancia de la optimización de las variables para obtener una buena eficiencia en la degradación de estos compuestos.

En este caso, estos autores observan que las zeolitas soportadas en TiO<sub>2</sub> mejoran la degradación debido a la acidez, área superficial y estructura de éstas últimas.

#### **8.4.- Mecanismos de degradación fotocatalítica**

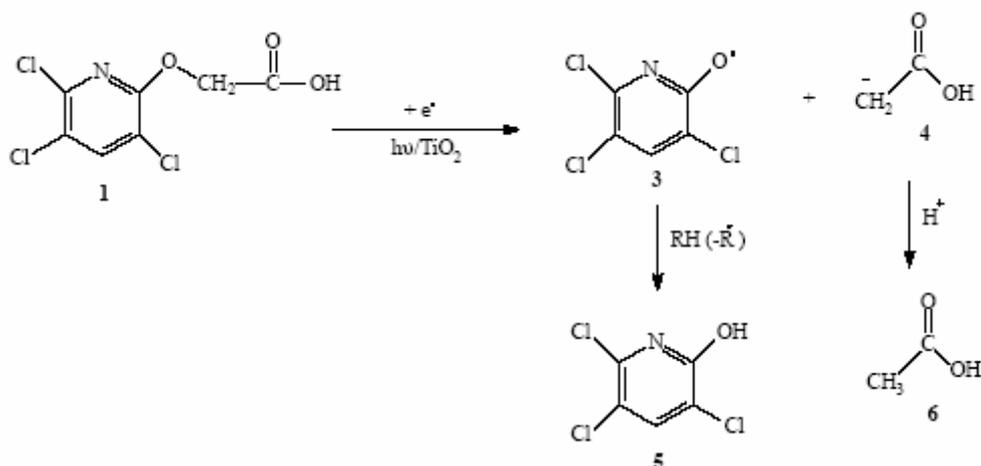
En muchas ocasiones mediante los tratamientos fotocatalíticos no se ha conseguido la mineralización total del pesticida aunque sí su degradación. Por tanto, ha sido necesario el seguimiento de la toxicidad de la muestra en estudio para determinar la eficiencia del proceso. Así por ejemplo, Fernández-Alba et al. [30] han determinado que la degradación fotocatalítica solar del Methomyl con TiO<sub>2</sub> o por Foto-Fenton es posible, sin embargo no se reduce la toxicidad de la muestra hasta el umbral necesario para poderla verter debido a la presencia de intermedios más tóxicos que el parental.

Estos y otros muchos resultados han evidenciado la necesidad de estudiar y establecer los mecanismos de degradación dado que ello puede facilitar el establecimiento de las condiciones experimentales. De esta forma muchos estudios han sido orientados a la determinación de los mecanismos de degradación. Por ejemplo Muneer et al. [31] han determinado el mecanismo de degradación de diferentes pesticidas optimizando las condiciones de degradación. Así, en la degradación fotocatalítica del terbacil tiene lugar transferencia de electrones y reacción con radicales ·OH (esquema 8.4) para lo cual se debe optimizar el pH para que favorezca ambas reacciones.

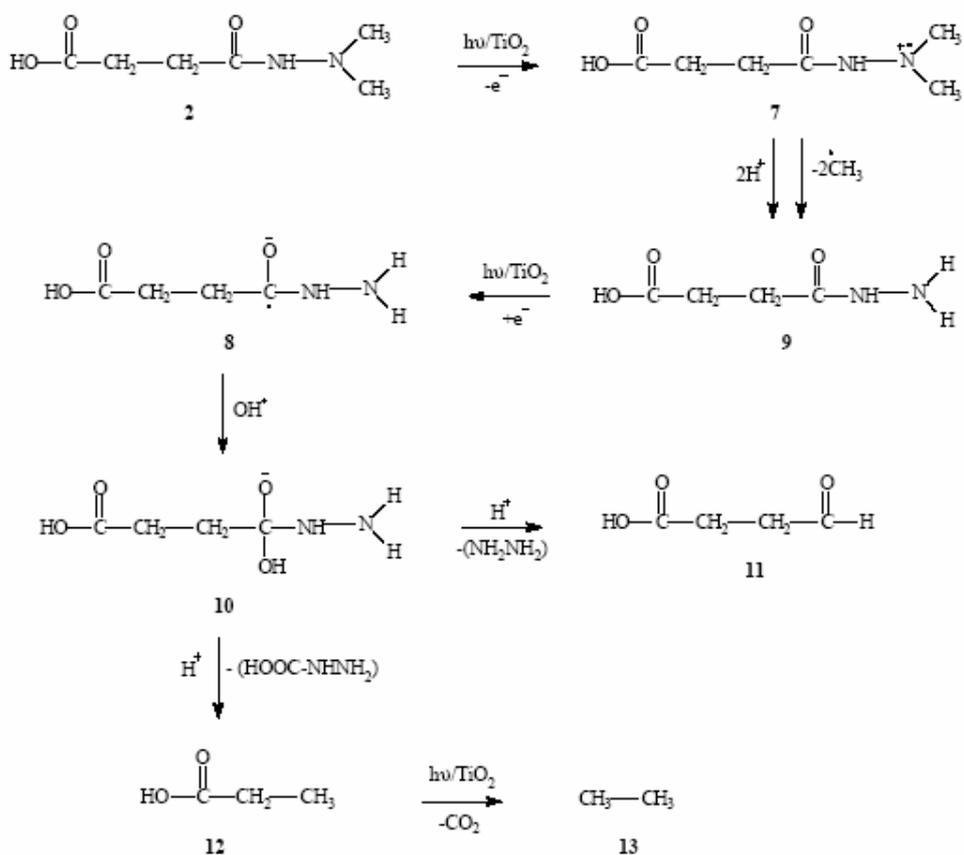


**Esquema 8.4.** Mecanismo de degradación del terbacil [31].

También, por ejemplo, Qamar et al. [20] han podido determinar a partir de los mecanismos de degradación que, añadiendo captadores de los electrones fotogenerados como  $\text{H}_2\text{O}_2$  ó  $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$  se podría mejorar el rendimiento fotocatalítico en la degradación del triclopyr y diaminocid (esquemas 8.5 y 8.6).



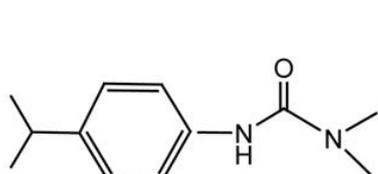
Esquema 8.5. Mecanismo de degradación del triclopyr [20].



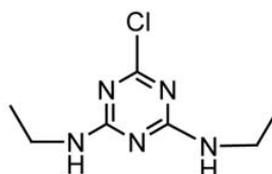
Esquema 8.6. Mecanismo de degradación del diaminocyd [20].

La importancia de la determinación de los mecanismos de foto-degradación y los intermedios que se producen en el proceso la han puesto también de manifiesto Gora et al. [32] que determinaron que los intermedios de la degradación de

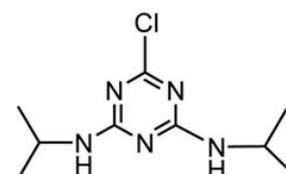
herbicidas como isoproturon, simazine o propazine generan intermedios que se adsorben competitivamente en superficie del catalizador, ralentizando el proceso.



ISOPROTURON



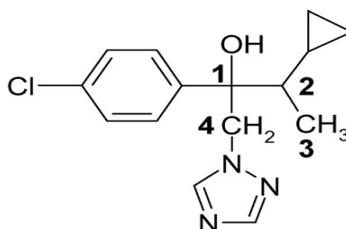
SIMAZINE



PROPazine

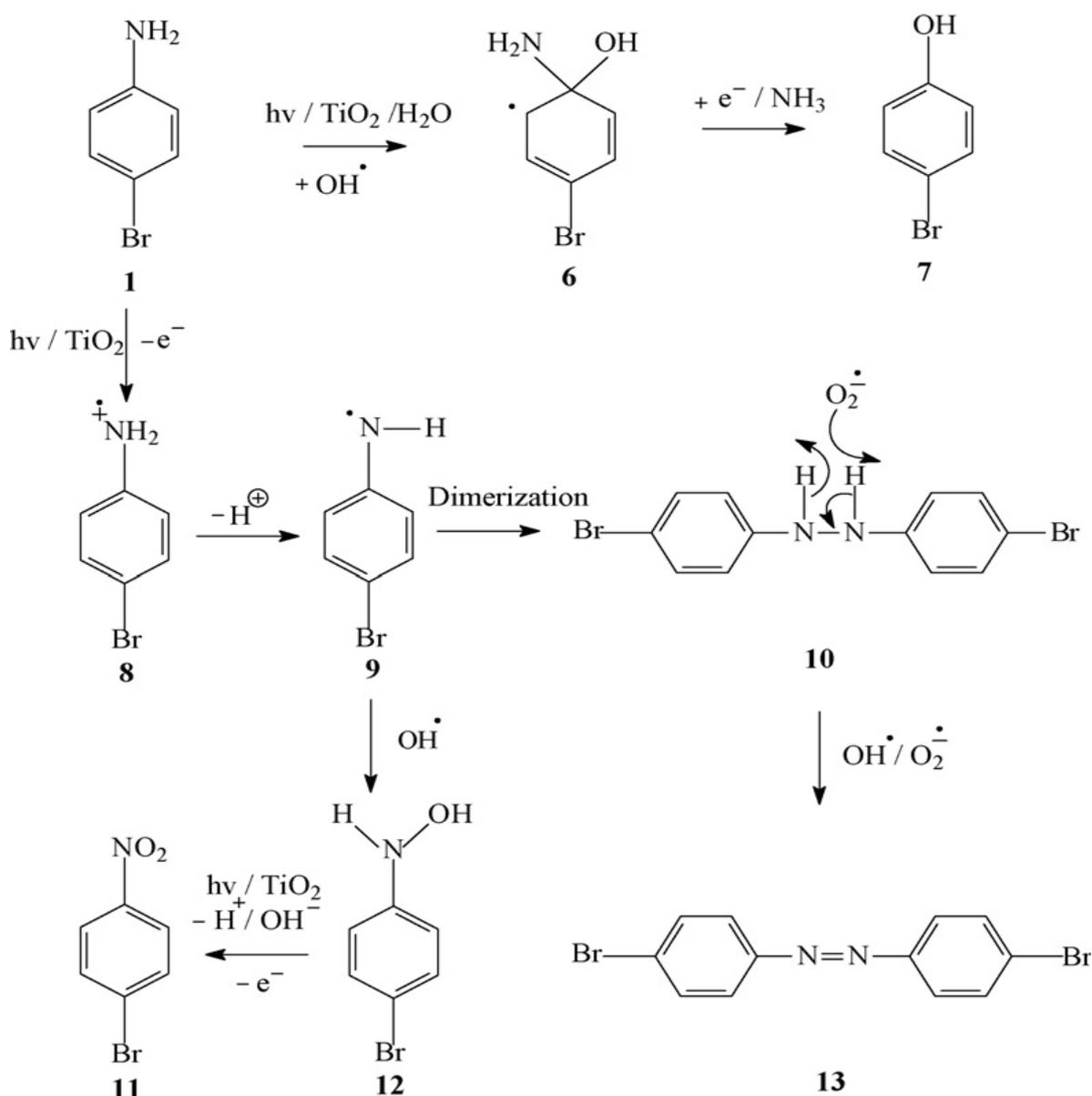
A continuación se indican algunos de los mecanismos descritos en la bibliografía para la degradación de diferentes pesticidas:

Lhomme et al. [33] estudiaron la degradación fotocatalítica del cypropanazole y observaron que el ataque de los radicales hidroxilos tienen lugar en el grupo fenilo, grupo metilo y en el carbón 1 antes de que el anillo aromático se rompa lo que les ha permitido optimizar el proceso.



Cypropanazole

Del mismo modo Tariq et al. [34] han determinado procesos de transferencia de electrones y reacción de radicales en la degradación de la 4-bromoanilina en distintas etapas lo que conllevaría modificaciones de las condiciones experimentales según la presencia de uno u otro intermedio de degradación o establecer las condiciones más apropiadas para el mecanismo global.



Esquema 8.7. Mecanismo de degradación de la 4-bromoanilina.

### 8.5.- Degradación mediante la reacción de Foto-Fenton

Distintos estudios han indicado que en el tratamiento de pesticidas el uso del Foto-Fenton parece ser la técnica más eficiente. Así determinaron que con esta técnica con concentraciones bajas de hierro (10-20 mg/L) se lograba eliminar y decolorar muchos pesticidas individualmente o en mezclas. También indicaron la eficiencia de esta técnica para aumentar la biodegradabilidad de estos compuestos [35].

Farré et al. [36] han estudiado la combinación del Foto-Fenton con ozono o fotocatalisis-TiO<sub>2</sub> con ozono en la degradación de pesticidas bio-recalcitrantes como alachlor, atrazine, chlorfenvinfor o diuron. Estos autores han determinado que la degradación de estos compuestos mediante Foto-Fenton con ozono tiene lugar por medio de una cinética de orden cero, mientras que la degradación mediante fotocatalisis-TiO<sub>2</sub> es una cinética de orden 1. En la mayoría de estos estudios se logra un importante grado de mineralización. Sin embargo, en algunos casos como en atrazina y alachlor no se logró la destoxificación de la muestra, incluso en esta última la toxicidad llegó a aumentar.

## 8.6.- Objetivos

La introducción desarrollada en este capítulo ha puesto de nuevo de manifiesto que las técnicas fotocatalíticas son apropiadas para la degradación de pesticidas. Sin embargo, en el caso especial de estos compuestos existen algunos aspectos que es necesario optimizar para llegar a afirmar que se trata de una técnica alternativa eficiente. Así se han evidenciado, entre otros, los siguientes problemas:

- Procesos de desactivación del catalizador.
- No eliminación total de la toxicidad de la disolución.
- Necesidad de conocimiento de los mecanismos de degradación para determinar las mejores condiciones de reacción.

Por tanto, con objeto de optimizar estos tratamientos de degradación, en el presente capítulo se ha planteado estudiar, comparar y combinar los tratamientos biológicos con los fotocatalíticos en reactores tipo batch y utilizando procesos de dosificación como los descritos en el capítulo 6.

De esta forma los objetivos parciales planteados en esta sección serían los siguientes:

- ***Estudiar la degradación fotocatalítica y biológica de dos pesticidas diferentes y dos mezclas comerciales.***
- ***Determinar posibles combinaciones de ambos procesos.***
- ***Aplicar los métodos de dosificación desarrollados en el Capítulo 5.***

## **8.7.- Resultados y discusión**

Los resultados y la discusión de estos estudios se muestran en el manuscrito que se expone a continuación y que ha sido enviado para su evaluación a la revista *Chemosphere*.

## COMBINING TiO<sub>2</sub>-PHOTOCOCATALYSIS AND WETLAND REACTORS FOR THE EFFICIENT TREATMENT OF PESTICIDES

*J. Araña\**, *C. Garriga i Cabo*, *C. Fernández Rodríguez*, *J.A. Herrera Melián*, *J. A. Ortega*

*Méndez*, *J. M. Doña Rodríguez* and *J. Pérez Peña*

Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al  
Medio-Ambiente (FEAM) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
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, España

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Tlf. +34-928-45-72-99, Fax + 34-928

e-mail. jaranaesp@hotmail.com

### **Abstract**

In the present work the photocatalytic and biological degradation of two commercial mixtures of pesticides (Folimat and Ronstar) and two fungicides (Pyrmetanil and Triadimenol) has been studied. The evolution of some components of these commercial products (dicofol, tetradifon and oxadiazon) and the two fungicides has been monitored by means of measurements of TOC and toxicity (*Lemna minor* toxicity test). The photocatalytic method was able to degrade dicofol, tetradifon, pyrimetamil, triadimenol and the components of Ronstar with the exception of oxadiazon. In addition to this, the photocatalytic method eliminated pirimetamil toxicity and reduced that of triadimenol by a 90 %, Ronstar by a 78 % and Folimat by a 87 %. Nevertheless, the wetland reactors alone could reduce the toxicity of only the former.

Finally, the proper dosage of the water containing the pesticides to a photocatalytic reactor followed by a wetland reactor resulted to be the most successful strategy for the detoxification of the studied compounds and their mixtures.

## **1. Introduction**

Conventional agriculture relies on the use of many different types of pesticides (insecticides, fungicides, nematocides, etc.) to increment the production of food for a quickly increasing population. However, pesticides have also generated environmental and health awareness because of their effects as hormonal disrupters and/or carcinogenicity. They can also enter the natural trophic chains through irrigation and contaminated water used to wash food and containers. In addition to this, bioaccumulation and biomagnification can lead to hazardous concentrations in humans.

Due to these facts, the attention paid by the scientific community to establish degradation mechanisms and techniques for treating wastewater containing pesticides has grown considerably in the last decades. Biological and physico-chemical techniques have been tested, being the photocatalytic methods successfully applied.

Although the biological methods offer some advantages such as their low cost and easy operation, most studies concerning the treatment of pesticides have concluded that they are not adequate owing to the low biodegradability of these pollutants [Blake, 1999; Herrmann, 1999; Litter, 1999; Vidal et al., 1999; Alfano et al., 2000; Fujishima et al., 2000; Li et al., 2001; Macounova' et al., 2001; Topalovet al., 2001]. However, the photocatalytic methods have achieved remarkable improvements, as many studies indicate that many pesticides are readily photodegradable [Qamar et al, 2006; Horikoshi et al, 2003; Claudia et al., 2006; Pelizzetti et al. 1990 ; Muneer et al., 2002). Nonetheless, in many studies the effect

of treatment on the sample's toxicity has not been evaluated. This is a very important point to take into account because although even if the parental compound is completely eliminated, the generated intermediates can result to be more toxic.

In this paper, the results from the degradation of two commercial pesticides (Ronstar and Folimat) and two widely used fungicides (pirimetanil and triadimenol), by means of TiO<sub>2</sub>-photocatalysis and wetland reactors will be presented. The evolution of Total Organic Carbon (TOC), the concentration of the parental compounds and toxicity were used to evaluate the effect of each treatment. The best strategies for the combination of the methods will be also discussed.

## **2. Experimental**

### **2.1 Experimental conditions:**

Aqueous suspensions containing 30 ppm of compound and 1 g/L catalysts (Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> powder, 80 % anatase and 20 % rutile) in 250 ml glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (100 ml/min). All the experiments were performed by using distilled water, constant temperature of 25 °C and pH 5. The organics chemisorption on the catalyst surface was favoured by air-bubbling and stirring for 10 minutes before switching on the UV-lamp.

## 2.2 Equipment:

A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 watt Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) was used as UV source. Remaining parental compounds concentrations at different reaction times were HPLC-measured using a Macherey-Nagel CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 PROTECT 1 and a acetonitrile-water-acetic acid (60:39.6:0.4 in studies with pyrimethanil and triadimenol) and (40:59.6:0.4 in study with resorcinol) mobile phase, using a UV detector ( $\lambda = 270, 224$  nm).

The toxicity of samples was determined by using the *Lemna minor* toxicity test (APHA, 1998). Glass Petri dishes containing  $13 \pm 2$  fronds of common duckweed (*Lemna minor*) were placed under constant visible radiation (one 18-W fluorescence tube placed approximately 25 cm above the test chambers) for  $96 \pm 2$  h in a chamber with an ambient temperature of  $23 \pm 1$  °C. Four replicates were used for each sample, i.e., a control without pollutant and samples taken at different reaction times or pollutant concentrations. To 50 mL of solution, 15 drops of each concentrated nutrient solution (APHA, 1998) were added. To each dish 10 mL of sample at pH 7.5-8 were added.

Growth inhibition was calculated with respect to the control without pollutant according to:  $I (\%) = 100 \times (C - T) / C$ , where C and T are the frond number mean increments for the control and the sample, respectively.

GC-MS analyses were run on a Varian Saturn 2000 GC/MS/MS. Data acquisition and processing and instrument control were performed by the Saturn GC/MS Workstation software. The analytical column connected to the system was a Varian-5m (5% difenil-dimetilsilosane) 30m $\times$ 0.25 mm i.d, 0.25 $\mu$ m film thickness a split-splitless injector was used in splitless mode. The injector temperature was 250 °C, and the injection volume was 2.0  $\mu$ L. An

electronic pneumatic control (EPC) system provided a He constant flow rate of 1.0 mL/min. The oven temperature program was 1.0 min at 60 °C, 25 °C/min to 180 °C, 5 °C/min to 240 °C (5 min), and the transfer line temperature, 280 °C. Electron impact (EI) mass spectra were obtained at 70 eV electron energy and monitored from 20 to 300 *m/z*. The trap and manifold temperatures were fixed at 199 and 53 °C, respectively.

Sample handling: For GC-MS analysis two different extraction methods were used. On the one hand, SPE Envicarb cartridges (nonporous GCB, 40-100 μm particle size, 100 m<sup>2</sup>/g surface area; Supelco, Bellefonte, PA). The samples were extracted using a Visiprep Vacuum Manifold (Supelco, Bellefonte, PA) the analytes were eluted with 2 x 4 mL of dichloromethane-methanol (80:20). The eluate was evaporated to dryness, at 30°C, under a gentle stream of nitrogen and dissolved again, with sonication, in 1mL of ethyl acetate. On the other hand a 85-μm polyacrylate SPME fibber (Supelco, Bellefonte, PA) was used. 0.5 g of NaCl was added to 5 ml of sample. The adsorption time was 20 minutes and the desorption time was 3 minutes. These sampling times and amount of NaCl were varied in the preliminary work.

### 2.3 Biological reactors

Wetland mesocosms experiments were performed in 37x20x25 cm (length-width-height) plastic containers. Every container was filled with gravel (mean diameter: 3-5 cm) up to 17 cm (~ 46 kg). Recirculation was achieved by using water pumps with a nominal water flow of 350 L/h. Three different systems were studied:

- *Pa+w*: a well developed Papyrus plant having a thick mass of roots in water. The root mass occupies the same volume as that of the gravel in the other reactors: 70-30-17 cm (length-width-height).

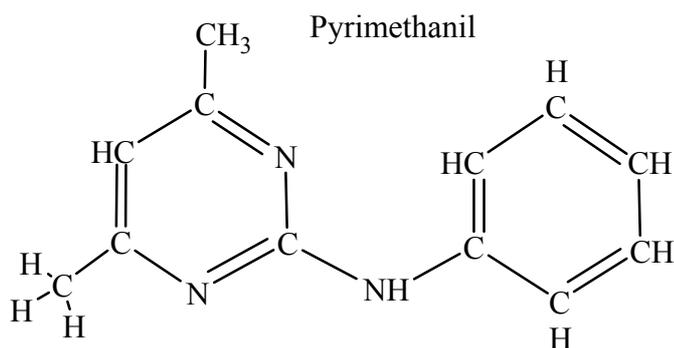
- *Pa+g*: a Papyrus plant with few stems and leaves, but well developed roots in gravel. This was used to compare with the previous reactor to determine the effect of gravel in comparison with that of Papyrus roots.
- *g*: only gravel and water to determine the effect of gravel, i.e. the effect of plants by comparison.

Wastewater from the secondary treatment of a local wastewater treatment facility was used as inoculum. A commercial fertilizer (1 g/L) from Kemira (Finland) containing 5 % N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 8 % N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1.5 % ammonium citrate, 11.5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 21 % K<sub>2</sub>O and 23 % SO<sub>3</sub>, was added to each reactor every essay and pH was 7 throughout all the experiments. The mean heterotrophic bacteria population in the reactors was 1.1·10<sup>5</sup> CFU/100 mL. The reactors were kept in recirculation for 15 days before adding the wastes.

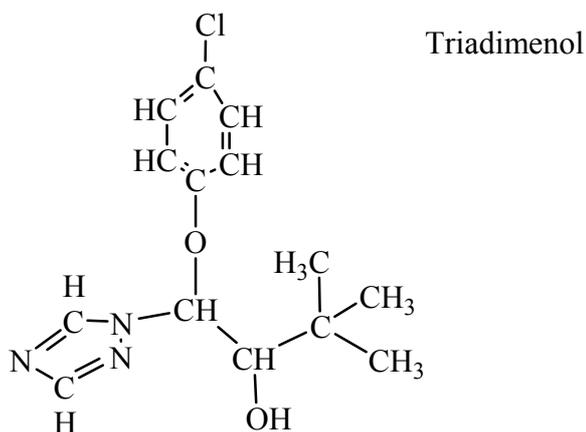
#### 2.4 Materials

Pyrimethanil (Ref n° 236999, 99.6 %) and triadimenol (lot 0408403002, 96 %) were supplied from Basf Agro and Bayer Agrosience, respectively. Ronstar and Folimat were supplied from Aventis CropScience España S.A. and Bayer. pH was adjusted with diluted H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from Scharlau (AC20071, 96% ± 0.1). Methanol (ME0315, 99.98 %), dichloromethane (CL0347), acetonitrile (AC0329, 99.85 %) and acetic acid (AC0343, 99.5 %) were from Scharlau.

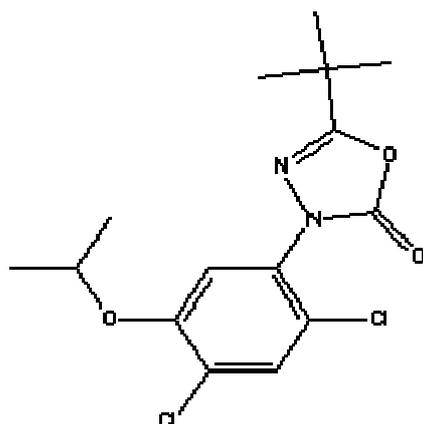
- Pyrimethanil is a fungicide used to fight Botrytis, a fungus that affects many plant species. It is used in cultures of banana, onions, tomatoe, but its most notable hosts may be wine grapes.



- Triadimenol is a systemic, contact, fungicide of wide spectrum of action. It controls the pathogen after the infective episode and the symptoms appearance.

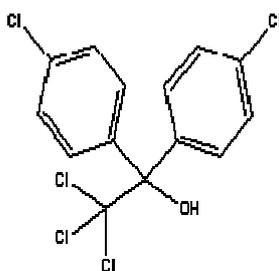


- Ronstar is a commercial mixture mainly composed of oxadiazon (25 %), and cyclohexone and aromatic hydrocarbons. Oxadiazon is the active principle of many systemic herbicides used in floriculture and places such as parks, gardens and golf camps.

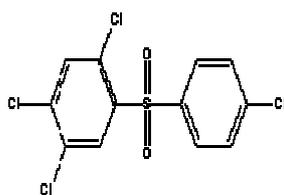


Oxadiazon

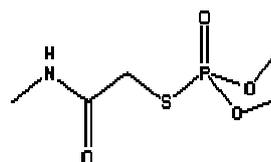
- Folimat is a commercial mixture composed of Dicofol (16 %), Tetradifon (6%) and Ometoate (30 %). It is used in cultures of citrics and gramineans. It is banned in the Check Republic, Lichtenstein, Singapur, Belice and the United States of America. Its use was suspended in Sweden in 1991 by environmental reasons and is restricted in Guatemala, Honduras and Venezuela. This regulatory action was justified by the fact that the product contains DDT, which is persistent and biocummulative.



Dicofol



Tetradifonn

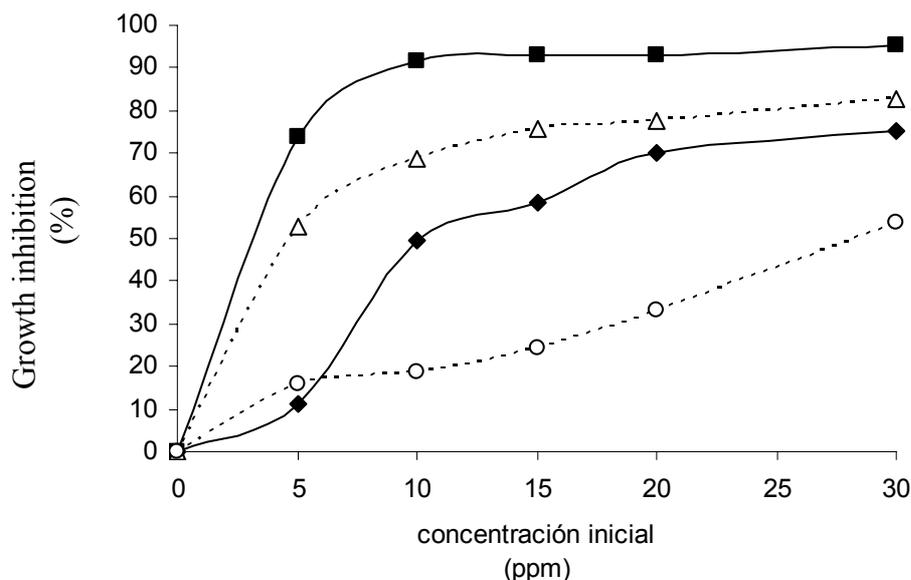


Ometoate

### 3. Results and discussion

#### Toxicity studies

Figure 1 shows the results from the toxicity tests of the pollutants to *Lemna minor*

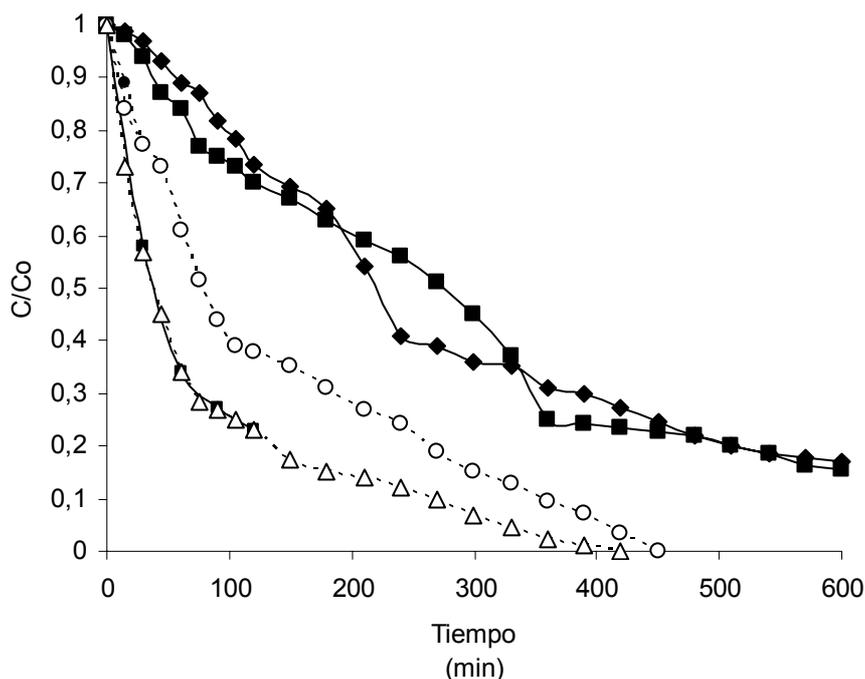


**Figure 1.** *Lemna minor* toxicity test results for Folimat (◆), Ronstar(■), pyrimethanil (◊) o triadimenol (Δ).

As can be observed, Ronstar is the more toxic product evaluated, as at concentrations over 10 ppm, growth inhibition is higher than 90 %. Triadimenol and Folimat exert a fast inhibition at concentrations up to 10 ppm. However, at higher concentrations toxicity increases more slowly. The case of Pyrimetaniil is different because its effect on growth inhibition is progressive and weaker than those of the other compounds.

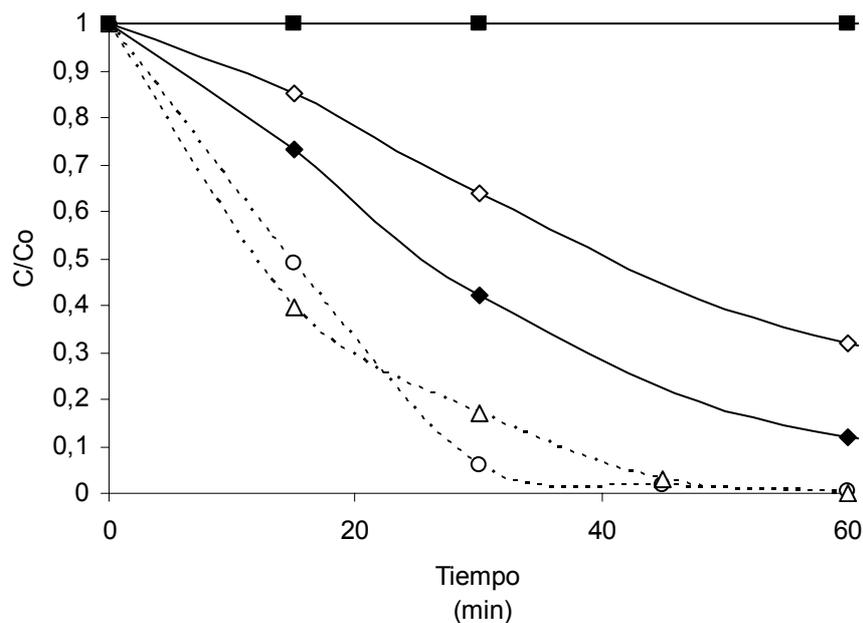
### Photocatalytic treatments

In these studies the initial concentration of all the pesticides was 30 ppm. Figures 2-4 show the evolution of mineralization measured as TOC (Fig. 2), degradation (Fig. 3) and toxicity (Fig. 4) *versus* treatment time.



**Figure 2.** COT evolution during the photocatalytic treatment of Folimat (◆), Ronstar (■), pyrimethanil (◦) o triadimenol (Δ).

Pyrimethanil and triadimenol are readily mineralised during the first 90 minutes of irradiation (Fig. 2), being slower thereafter. TOC reductions for Ronstar and Folimat are progressive and slower than those of the former compounds. As mentioned in the experimental section, Pyrimethanil and Triadimenol individual concentrations were determined by means of HPLC (Figure 3), while those of oxadiazon (present in Ronstar), dicofol and tetradifon (present in Folimat) were performed by GS-MS (Figure 3).

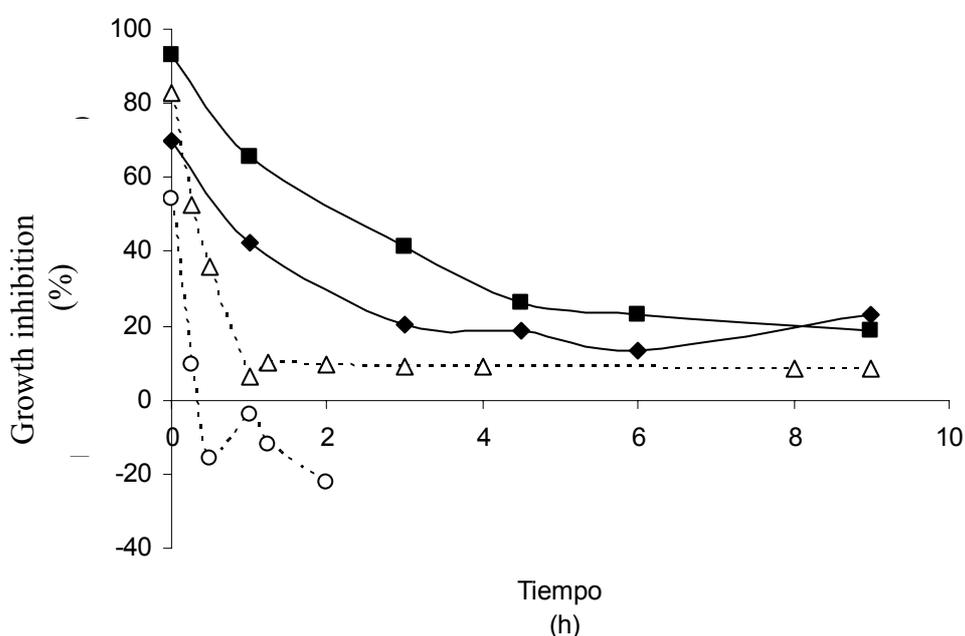


**Figure 3.** Evolution of the concentrations of oxidiazon (■), pyrimethanil (○), triadimenol (Δ), dicofol (◇) y tetradifon (◆) during their photocatalytic treatment.

The degradations of pyrimethanil, triadimenol, dicofol and tetradifon were significantly fast, as after 45 and 120 minutes of irradiation the two latter and the two former compounds, respectively had been already degraded. However, oxadiazon seems not to be photocatalytically degradable. The slope change observed in the pyrimethanil and triadimenol mineralization curves (Fig. 2) coincides in the moment when both compounds are completely eliminated from the solution (Fig. 3). The photocatalytic degradation of these compounds has been described to occur mainly by means of  $\cdot OH$  radical attack (Ludovic et al., 2007) or by means of direct oxidation by the photogenerated holes. The efficiency of photocatalytic processes is determined, among other aspects by the accessibility of the molecule to be degraded to the catalyst surface (adsorption) and by its affinity for the photogenerated radicals. The experimental conditions used in this work seem not to favour the photocatalytic

degradation of oxadiazon, differently from the observed for the other molecules tested. Nevertheless, cyclohexanone and aromatic hydrocarbons are described as photocatalytically degradable. Thus, the observed TOC reduction when treating Ronstar is attributed to the degradation of such compounds.

To evaluate the efficiency of the photocatalytic treatments at the detoxification of wastewaters containing these pesticides, toxicity was also monitored during the process (Figure 4).



**Figure 4.** Evolution of growth inhibition during the photocatalytic treatment of Folimat (◆), Ronstar (■), pyrimethanil (◊) or triadimenol (Δ).

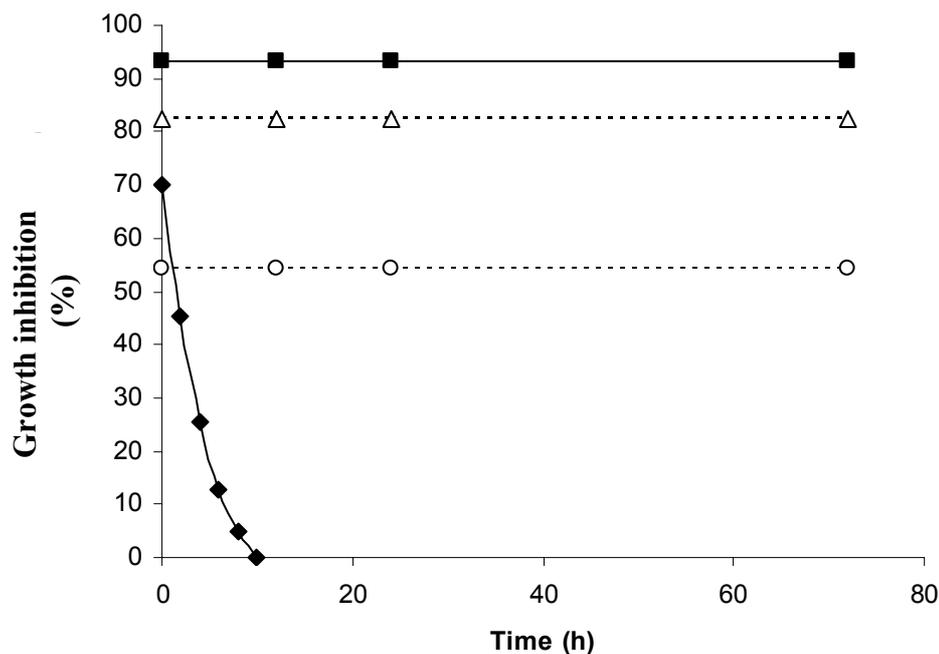
After the first 15 minutes of reaction, the remaining concentrations and growth inhibition percentages for pyrimethanil and triadimenol were 14.11 (9.3%) and 11.85 (52 %), respectively. However, owing to the concentration of each component, the expected inhibitions should be higher than those obtained from the photocatalytic treatments, 33.33 and 77.72 % (Fig. 1), respectively. This could be due to the formation of intermediates that act as

nutrients or counteract the toxicity of the parental compounds. The solution of pyrimetanil was detoxified after 20 minutes of irradiation although the resulting mineralization reduction was below 25 %. This indicates that the intermediates formed are not toxic and act as nutrients. Nonetheless, after the complete elimination of triadimenol (60 min. of reaction) the solution remained toxic (10 % growth inhibition). In this case, any of the generated intermediates was toxic, although less than triadimenol.

The commercial mixtures Ronstar and Folimat required 6 h of irradiation to achieve 22 and 13 % toxicity reductions, respectively. At longer irradiation times, no further toxicity reductions were achieved.

### Biological treatments

The effect of the biological treatments on the toxicity of the four pesticides was also studied. The experiments with each compound were performed in the four wetland reactors previously described in the experimental section. The reactors contained similar bacterial biomass. Results are shown in Figure 5.



**Figure 5.** Toxicity evolution in the biological reactors for Folimat (◆), Oxidiazon (■), pyrimethanil (◊) and triadimenol (Δ).

In the experiments with pyrimethanil, triadimenol and Ronstar no toxicity or TOC reductions were noticed. Only in the case of Folimat a progressive toxicity reduction was observed during the first 10 h.

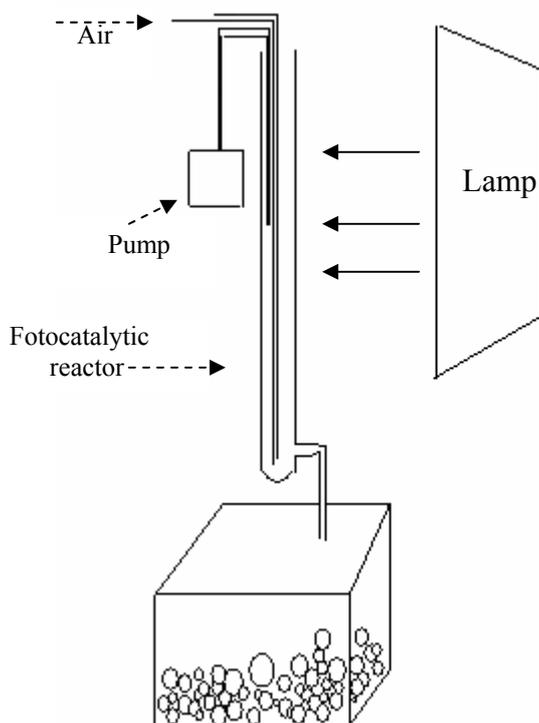
#### Photocatalytic-biological combined treatments

Given that the photocatalytic and biological treatments alone did not achieve the complete toxicity elimination of the samples, their combination was then tested.

The combination of both methods was tested by means of batch and continuous experiments. One of the batch experiments consisted of treating the samples by photocatalysis for 1 h to achieve growth inhibitions of pyrimethanil, triadimenol, Ronstar and Folimat of 4,

6.5, 65.3 and 42.3 %, respectively. Then, the samples were filtered and introduced in the biological reactors. After 12 h, toxicities for pyrimetamil, triadimenol and Folimat were below 1 %. Nevertheless, after 72 h no toxicity reduction was observed for Ronstar. As indicated above, oxadiazon was not degradable by TiO<sub>2</sub>-photocatalysis under the experimental conditions employed and its presence in the treated sample can be responsible for the observed inhibition of the biological degradation.

In the experiments in continuous (Figure 6), the sample was dosified into the photocatalytic reactor at a rate of 0.5 ppm/min to achieve a hydraulic retention time of 2 h. The effluent of this reactor was continuously filtered by using a membrane and a peristaltic pump and spilled into a 2-L biological reactor. The resulting toxicity for all the pesticides was below 1 %. It is also interesting to underline that the direct dosification of the pesticides on the biological reactor, without previous photocatalytic treatment did not provide any TOC or toxicity reduction, reinforcing the idea of the need of this step.



**Figure 6.** Combined photocatalytic-biological reactor system.

Finally, a mixture of the different pesticides at a concentration similar to that of their individual solutions was treated by the combined system. The resulting toxicity was lower than 1 %.

#### **4. Conclusions**

Four different pesticide products were treated by means of biological methods consisting of wetland reactors with and without plants. Only Folimat was found to be biodegradable. Nonetheless, the photocatalytic methods were very efficient at the degradation and toxicity reduction of pirimetanil, triadimenol and the commercial mixture Folimat. The toxicity of Ronstar was reduced by 78 % but the component oxadiazon was not degraded. It must be also indicated that the photocatalytic treatment of triadimenol and Folimat could not eliminate the toxicity of the sample.

The best results regarding toxicity reduction were achieved by combining photocatalytic and biological methods and the continuous dosage of the sample.

#### **Acknowledgements**

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (CTQ2004-05734-CO2-01 and Ramón y Cajal Program 2003), to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for further funding (PI2003/050)

## References

- APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> ed. Washington, DC, USA
- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R., Goslich, R., 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* 58, 199–230.
- Blake, D.M., 1999. Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewable Energy Laboratory, USA.
- Claudia L. Bianchi, Carlo Pirola, Vittorio Ragaini and Elena Selli “Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation” processes *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 64, Issues 1-2, 18 April 2006, Pages 131-138
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1, 1–21.
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115–129.
- S. Horikoshi and H. Hidaka “Non-degradable triazine substrates of atrazine and cyanuric acid hydrothermally and in supercritical water under the UV-illuminate photocatalytic cooperation” *Chemosphere* 51 (2003) 139-142.
- Li, X., Cabbage, J.W., Jenks, W.S., 2001. Variation in the chemistry of TiO<sub>2</sub>-mediated degradation of hydroxy and methoxy benzenes. Electron transfer and HOads initiated chemistry. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 143, 69–85.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 89–114.

Ludovic Lhomme, Stephan Brosillon and Dominique Wolbert Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 188, Issue 1, 30 April 2007, Pages 34-42,*

M. Muneer y D. Bahnemann "Semiconductor-mediate photocalyzed degradaion of wo selected pesticide derivatives, terbacil and 2.4.5-tribromoimidazole, in aqueous suspension, *Applied Catalysis B Environmental* 36 (2002) 95-111.

M. Qamar a,1, M. Muneer a,\* , D. Bahnemann b, *Journal of Environmental Management* 80 (2006) 99–106

Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Paramauro, E., Zerbinati, O., Tosato, M.L., 1990. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559.

Topalov, A., Abramovic', B., Molna'r, D.G., Csanadi, J., Arcson, O., 2001. Photocatalytic degradation of the herbicide, 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA) over TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140, 249–253

Vidal, A., Mogyorođi Jr., Z., 1999. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Appl. Catal. B: Environ.* 21, 259–267

## 8.8.- Conclusiones

- Los tratamientos biológicos sólo parecen degradar al compuesto comercial Folimat el resto de los compuestos estudiados no parecen biodegradables.

-Los tratamientos fotocatalíticos parecen ser muy eficientes para la rápida degradación y reducción de la toxicidad del pirimetanil, triadimenol y la mezcla comercial Folimat. Sin embargo, en la mezcla comercial Ronstar logra reducir la toxicidad en un 78 % pero no degradar al oxadiazón. También hay que indicar que el tratamiento fotocatalítico del triadimenol y Folimat no reduce totalmente la toxicidad de la muestra.

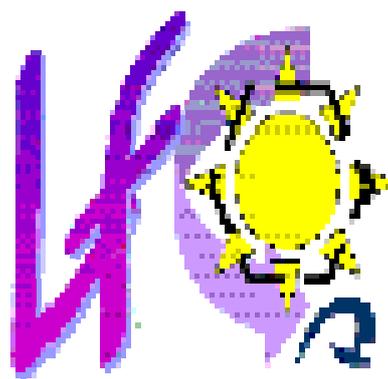
- Los mejores resultados en cuanto a evolución de la toxicidad se han obtenido combinando las técnicas fotocatalíticas y biológicas en un reactor en continuo donde la muestra se va progresivamente dosificando.

## **8.9.- Bibliografía**

1. Z.Z Cohen, C. Eiden and M.N. Lober, (1986). In: Gerne, W.Y. (Ed.), Evaluation of Pesticide in Ground Water, ACS Symp. Ser., 315. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 170.
2. L. Muszkat, D. Raucher, M. Magaritz, D. Ronen, (1994). In: Zoller, U. (Ed.), Groundwater Contamination and Control. Marcel Dekker, New York, pp. 257.
3. R.M. Dowd, M.P. Anderson and M.L. Johnson, (1998) In: Proceedings of the Second National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Monitoring Geophysical Methods, National Water Well Association, Dublin, OH, pp. 1365.
4. E. Chamarro and S. Esplugas J. Chem. Technol. Biotechnol. 57 (1993) 273.
5. P. Pichat, J.C. Oliveira, J.F. Maffre and D. Mas, (1993). In: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Sci. Pub, p. 683.
6. T.S Muller, Z. Sun, G.M.P. Kumar, K. Itoh and M. Murabayashi, Chemosphere 36 (1998) 2043.
- 7.-A.D. Modestov and O. Lev, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 112 (1998) 261.
8. H. Al-Ekabi and N. Serpone, . J. Phys. Chem. 92 (1988) 5726.
9. D\_Oliveira, J.-C., Al-Sayyed, G., Pichat, P.,. Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 990.
10. W. Lee, Y.-M. Gao, K. Dwight and A., Wold,. Mater. Res. Bull. 27 (1992) 685.
11. Y. Ku and C.B. Hsieh, Water Res. 26 (1992) 1451.
12. D.M. Blake, (1999).Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewal Energy Laboratory, USA.
13. J.M. Herrmann,. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today 53 (1999)115.
14. M.I. Litter. Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89.
15. A. Vidal and Jr. Z.. Appl. Catal. B: Environ. 21 (1999) 259.
16. O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert and R. Goslich, Catal. Today 58 (2000) 199.
17. A. Fujishima, T.N. Rao and D.A Tryk, . J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1 (2000)1.

18. X. Li, J.W. Cabbage and W.S., Jenks, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 143, (2001) 69.
19. A. Topalov, B. Abramović, D.G., Molnár, J. Csanadi and O. Arcson, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 140 (2001) 249.
20. M. Qamar, M. Muneer and D. Bahnemann, Journal of Environmental Management 80 (2006) 99.
21. S. Horikoshi and H. Hidaka, Chemosphere 51 (2003) 139.
22. C. L. Bianchi, C. Pirola, V. Ragaini and E. Selli, Appl. Catal. B: Environ., 64, (2006) 131.
23. E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Paramauro, O. Zerbinati, M.L., Tosato, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1559.
24. M. Muneer y D. Bahnemann, Appl. Catal. B Environ. 36 (2002) 95.
25. M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palamichamy y V. Murugesu, J. Harza. Mater. 143 (2007) 240.
26. E. R. Bandala, M. A. Peláez, D. D. Dionysiou, S. Gelover, J. García and D. Macías, J. Photochem. And Photob. A : Chem. 186 (2007) 357.
27. W. S. Kuo, Y. H. Chiang and L. S. Lai, Dye and Pigments (2006) 1.
28. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang and Y. Wu, J. of Molecular Catalysis A: Chemical 229 (2005) 95.
29. M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkataharam, V. Arabindo and V. Murugesan, Chemosphere 63 (2006) 1014.
30. A. R. Fernández-Alba, D. hernando, A. Agüera, J. Cáceres y S. Malato, Water Resear. 36 (2002) 4255.
31. M. Muneer y D. Bahnemann, Appl. Catal. B Environ. 36 (2002) 95.
32. A. Gora, B. Toepfer, V. Puddu y G. L. Puma, Appl. Catal. B: Environ. 65 (2006) 1.
33. L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry 186 (2007) 34.
34. M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer and D. Bahnemann, J. of Mol. Catal. A: Chemical 265 (2007) 231.
- 35.- M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, W. Gernajak and S. Malato, Water Research 40 (2006) 1086.
36. M. J. Farré, M. I. Franch, S. Malato, J. A. Ayllón, J. Peral and X Doménech Chemosphere, 58 (2005) 1127.

# **9. CONCLUSIONES FINALES**



## 9. Conclusiones finales

1. Se han sintetizado nuevos catalizadores basados en el dopaje del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 con óxidos de hierro, paladio o cobre que mejoran la actividad catalítica en la degradación de determinados ácidos carboxílicos mediante mecanismos hasta ahora no descritos:
  - a) El hierro presente en los catalizadores Fe-TiO<sub>2</sub> son capaces de formar complejos fotoactivos con los ácidos carboxílicos que pasan a la disolución y provocan una re-estructuración en la superficie del catalizador.
  - b) Según la concentración superficial de Fe en la superficie del TiO<sub>2</sub> la fotoactividad del complejo formado será diferente, siendo más efectivos aquellos catalizadores con un menor contenido en este metal.
  - c) El Fe<sup>2+</sup> formado como consecuencia de la fotodegradación del complejo regresa a la superficie del catalizador.
  - d) Los catalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub> favorecen la reacción del ácido fórmico con los huecos y aumentan la velocidad de degradación de éstos en presencia de sustratos que actúen como sumideros de los electrones fotogenerados.
  
2. Se ha logrado soportar al TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 sobre carbón activo formando distribuciones regulares de partículas de este semiconductor sobre el soporte utilizado. Estos nuevos catalizadores con concentraciones de carbón activo no superiores al 13 % presentan:
  - a) Una distribución de tamaño de partícula regular sin formar conglomerados

- b) Una fácil separación de la disolución mediante procesos decantación.
  - c) Transferencia de carga entre el  $\text{TiO}_2$  y el carbón activo que provoca un cambio de color, de las propiedades ácido-base de la superficie y del espectro de absorción UV.
  - d) Una significativa mayor velocidad de degradación de algunos compuestos tales como el ácido salicílico y p-aminofenol.
  - e) Mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación fotocatalítica en fase gaseosa de alcoholes alifáticos.
  - f) Ausencia de etapas de desactivación en los estudios en fase gaseosa.
3. La puesta a punto de los tratamientos fotocatalíticos mediante procesos de dosificación que ha permitido:
- a) Demostrar que la dosificación es un método apropiado para aumentar significativamente la eficiencia de los tratamientos fotocatalíticos. Así se ha evidenciado en los estudios de degradación de:
    - 1. Compuestos fenólicos como fenol, ácido salicílico y p-aminofenol
    - 2. Pesticidas individuales y mezclas comerciales de éstos.