



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

Dpto. de Ingeniería de Procesos

**DÑA. MARIA DE LA CONCEPCIÓN LING LING, TITULAR DE
UNIVERSIDAD Y SECRETARIA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
DE PROCESOS DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN
CANARIA,**

CERTIFICA

Que la Comisión de Doctores del Departamento de Ingeniería de Procesos, en su sesión de fecha 23/04/2010, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la Tesis Doctoral titulada “Estudio de la degradación del m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO_2 ”, presentada por la doctoranda Dña. Elisenda Pulido Melián, cuyos directores son Dr. D. Óscar Manuel González Díaz, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Gerardo Colón Ibáñez.

Y para que así conste a efectos de lo previsto en el Art. 6.2 del Reglamento para la elaboración, tribunal, defensa y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a veintiocho de abril de dos mil diez.....



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: Ingeniería de Procesos

Programa de Doctorado: Ingeniería Ambiental y Desalinización

Título de la Tesis

**“ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE *m*-CRESOL, ÁCIDO FTÁLICO Y
2,4-DICLOROFENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS
EN TiO₂”**

Tesis Doctoral presentada por D^a Elisenda Pulido Melián

Dirigida por el Dr. D. Óscar Manuel González Díaz

Codirigida por el Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y el Dr. D. Gerardo Colón Ibáñez



El/la Director/a,



El/la Codirector/a,



El/la Codirector/a,



El/la Doctorando/a,

Las Palmas de Gran Canaria, a ..5... de ...MAYO..... de 20.10. .

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE *m*-CRESOL, ÁCIDO
FTÁLICO Y 2,4-DICLOROFENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO₂**

TESIS DOCTORAL

Agradezco:

al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador para la realización de esta Tesis Doctoral

a todas las personas que en algún momento me han brindado su apoyo, muy especialmente a mi familia que ha estado siempre a mi lado, Mamá, Papá, Luci

a todos los miembros del grupo de Fotocatálisis de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (C.I. D. I. A.), y del grupo de Fotocatálisis del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, en cuyo seno ha tenido lugar la elaboración de este trabajo. A mi director y codirectores, Dr. D. Óscar Manuel González Díaz, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Gerardo Colón Ibáñez y, a todo el personal técnico del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 El agua	3
1.1.1 Legislación.....	4
1.1.2 Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs).....	7
1.2 Fotocatálisis heterogénea: Fundamentos	9
1.2.1 Procesos de oxidación de las especies adsorbidas.....	11
1.2.2 Procesos de reducción de las especies adsorbidas.....	12
1.2.3 Aplicaciones y limitaciones de la fotocatalisis heterogénea en la descontaminación del medio ambiente.....	13
1.2.4 Factores que influyen en el proceso fotocatalítico.....	16
1.2.4.1 Efecto del oxígeno.....	17
1.2.4.2 Efecto del pH.....	17
1.2.4.3 Efecto de la concentración de fotocatalizador.....	19
1.2.4.4 Efecto de la concentración inicial de contaminante.....	20
1.2.4.5 Efecto del flujo de radiación.....	23
1.2.4.6 Efecto de la temperatura.....	24
1.2.4.7 Adsorción.....	25
1.2.4.7.1 Isoterma de Langmuir.....	26
1.7.4.7.2 Isoterma de Freundlich.....	26
1.2.4.8 Efecto de la adición de oxidantes.....	27
1.2.4.8.1 Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	28
1.2.4.8.2 Peroxodisulfato (S ₂ O ₈ ²⁻).....	30
1.2.4.8.3 Ozono (O ₃).....	31
1.2.5 Materiales con actividad fotocatalítica.....	34
1.2.5.1 Criterios de un buen fotocatalizador.....	34
1.2.5.2 Limitaciones y estrategias.....	35
1.2.5.3 Síntesis de materiales catalíticos.....	37
1.3 Objetivos generales de la tesis doctoral	40
1.4 Referencias	42
2. MATERIALES, INSTRUMENTOS Y METODOLOGÍA	51
2.1 Reactivos	53
2.2 Técnicas de síntesis	53
2.2.1 Reactor hidrotermal.....	54

2.2.2. Reactor de fotodeposición.....	54
2.3 Caracterización de los fotocatalizadores.....	55
2.3.1 Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro.....	55
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX) de polvo: fases cristalinas y grado de cristalinidad.....	55
2.3.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas.....	56
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	57
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	57
2.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	57
2.3.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	58
2.3.8 Determinación del tamaño de agregados.....	58
2.3.9 Análisis térmicos.....	58
2.3.10 Determinación de la sedimentabilidad.....	58
2.4 Estudios de adsorción.....	59
2.5 Estudios de fotoactividad.....	59
2.5.1 Reactores.....	59
2.5.2 Protocolo de degradación.....	62
2.5.3 Técnicas de análisis.....	63
2.5.3.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	63
2.5.3.2 Cromatografía iónica.....	64
2.5.3.3 Analizador del carbono orgánico total (TOC).....	64
2.5.3.4 Absorción atómica.....	65
2.6 Referencias.....	66
PARTE 1: ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE <i>m</i>-CRESOL, ÁCIDO FTÁLICO Y 2,4-DICLOROFENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	69
3. FOTOCATALIZADORES COMERCIALES.....	71
3.1 TiO₂ Degussa P25 y xAC-TiO₂ Degussa P25.....	73
3.1.1 TiO ₂ Degussa P25.....	73
3.1.1.1 Composición y estabilidad química.....	73
3.1.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	74

3.1.1.3 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	75
3.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).....	76
3.1.1.5 Distribución de tamaño de agregados.....	76
3.1.1.6 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	77
3.1.1.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): hidroxilos y centros ácidos.....	78
3.1.1.7.1 Caracterización de los grupos hidroxilos.....	78
3.1.1.7.2 Caracterización de los centros ácidos de Lewis y Brönsted.....	79
3.1.2 xAC-TiO ₂ Degussa P25.....	81
3.2 ZnO y xAC-ZnO.....	84
3.2.1 Composición y estabilidad química del ZnO.....	84
3.2.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	86
3.2.3 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	86
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	88
3.2.5 Distribución de tamaño de agregados.....	88
3.2.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	89
3.2.7 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	90
3.2.8 Estudio de la reactividad fotocatalítica.....	91
3.2.9 Recuperación del fotocatalizador (sedimentabilidad).....	93
3.2.10 Estudios de reutilización del fotocatalizador.....	94
3.3 Conclusiones.....	96
3.4 Referencias.....	97
4. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN DE <i>m</i>-CRESOL.....	101
4.1 Introducción.....	103
4.1.1 Nomenclatura.....	103
4.1.2 Peligrosidad.....	103
4.1.3 Aplicaciones.....	104
4.1.4 Antecedentes.....	104
4.2 TiO₂ Degussa P25.....	106
4.2.1 Influencia del pH.....	106
4.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	107

4.2.3 Cinéticas de degradación de los tres isómeros cresólicos: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	108
4.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales.....	112
4.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	114
4.2.5.1 <i>o</i> -cresol.....	114
4.2.5.2 <i>m</i> -cresol.....	115
4.2.5.3 <i>p</i> -cresol.....	115
4.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono.....	117
4.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	117
4.2.6.2 Peroxodisulfato sódico (Na ₂ S ₂ O ₈).....	118
4.2.6.3 Ozono (O ₃).....	121
4.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H ₂ O ₂ /UV/P25 y O ₃ /UV/P25.....	122
4.2.7 Combinación de TiO ₂ Degussa P25 con carbón activado (AC-P25).....	123
4.2.8 Influencia de la coexistencia de otros sustratos.....	124
4.3. ZnO.....	131
4.3.1 Influencia del pH.....	131
4.3.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	132
4.3.3 Inestabilidad de ZnO.....	133
4.3.4 Cinéticas de degradación: aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood	133
4.3.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	135
4.3.6 Combinación de carbón activado con ZnO (AC-ZnO).....	136
4.4 Comparación de TiO₂ Degussa P25 y ZnO.....	137
4.5 Conclusiones.....	138
4.6 Referencias.....	141
5. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN DE ÁCIDO FTÁLICO.....	145
5.1 Introducción.....	147
5.1.1 Nomenclatura.....	147
5.1.2 Aplicaciones y peligrosidad.....	147
5.1.3 Antecedentes.....	147

5.2 TiO₂ Degussa P25	148
5.2.1 Influencia del pH.....	148
5.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	150
5.2.3 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	153
5.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales.....	154
5.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	156
5.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono.....	159
5.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	159
5.2.6.2 Peroxodisulfato sódico (Na ₂ S ₂ O ₈).....	160
5.2.6.3 Ozono (O ₃).....	162
5.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H ₂ O ₂ /UV/P25 y O ₃ /UV/P25.....	163
5.2.7 Combinación de TiO ₂ Degussa P25 con carbón activado.....	163
5.3 ZnO	166
5.3.1 Influencia del pH.....	166
5.3.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	167
5.3.3 Inestabilidad de ZnO.....	167
5.3.4 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	170
5.3.5 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales.....	172
5.3.6 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	173
5.3.7 Combinación de carbón activado con ZnO.....	175
5.4 Comparación de TiO₂ Degussa P25 y ZnO	175
5.5 Conclusiones	177
5.6 Referencias	180
6. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN DE 2,4-DICLOROFENOL	181
6.1 Introducción	183
6.1.1 Nomenclatura.....	183
6.1.2 Aplicaciones y peligrosidad.....	183

6.1.3 Antecedentes.....	184
6.2 TiO₂ Degussa P25	185
6.2.1 Influencia del pH.....	185
6.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	187
6.2.3 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	188
6.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales.....	190
6.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	191
6.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono.....	192
6.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	192
6.2.6.2 Peroxodisulfato sódico (Na ₂ S ₂ O ₈).....	193
6.2.6.3 Ozono (O ₃).....	195
6.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H ₂ O ₂ /UV/P25 y O ₃ /UV/P25.....	196
6.2.7 Combinación de TiO ₂ Degussa P25 con carbón activado.....	197
6.3 ZnO	199
6.3.1 Influencia del pH.....	199
6.3.2 Influencia de la carga del fotocatalizador.....	200
6.3.3 Inestabilidad de ZnO.....	201
6.3.4 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	202
6.3.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR.....	203
6.3.6 Combinación de carbón activado con ZnO.....	204
6.4 Comparación de TiO₂ Degussa P25 y ZnO	206
6.5 Conclusiones	208
6.6 Referencias	210

PARTE 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO₂	213
7. SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL Y COMBINACIÓN SOL-GEL E HIDROTERMAL	215
7.1 Introducción	217
7.1.1 Método sol-gel.....	217
7.1.2 Método hidrotermal.....	219
7.2 Síntesis	221
7.3 Caracterización	222
7.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	222
7.3.2 Superficie BET y distribución del tamaño de poro.....	224
7.3.4 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	226
7.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	226
7.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	228
7.3.7 Análisis térmico.....	229
7.3.8 Estudios de reactividad fotocatalítica.....	230
7.3.9 Comparación de TiO ₂ -ht600 y TiO ₂ Degussa P25.....	234
7.3.9.1 Reactividad.....	234
7.3.9.2 Recuperación del fotocatalizador.....	235
7.4 Conclusiones	236
7.5 Referencias	238
8. MODIFICACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES POR DEPOSICIÓN SUPERFICIAL DE PLATA	243
8.1 Introducción	245
8.2 Síntesis	247
8.2.1 Impregnación.....	247
8.2.2 Fotodeposición.....	247
8.3 Caracterización	249
8.3.1 Superficie BET y difracción de rayos X (DRX).....	249
8.3.2 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	251
8.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).....	252

8.3.4 Análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	255
8.3.5 Estudios de reactividad fotocatalítica.....	257
8.3.5.1 Degradación, mineralización e intermedios.....	257
8.3.5.2 Estudios de reutilización.....	261
8.3.5.3 TiO ₂ Degussa P25.....	262
8.4 Conclusiones.....	264
8.5 Referencias.....	266
9. MODIFICACIÓN DE LA SÍNTESIS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE ÁCIDOS.....	271
9.1 Introducción.....	273
9.2 Síntesis.....	275
9.3 Efecto del ácido sulfúrico (H₂SO₄).....	276
9.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	277
9.3.2 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	282
9.3.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	284
9.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	286
9.3.5 Análisis térmico.....	288
9.3.6 Estudio de reactividad fotocatalítica.....	290
9.4 Efecto del ácido nítrico (HNO₃).....	294
9.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	295
9.4.2 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	298
9.4.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	300
9.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	302
9.4.5 Análisis térmico.....	304
9.4.6 Estudio de reactividad fotocatalítica.....	305
9.5 Efecto del ácido acético (HAc).....	308
9.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	309
9.5.2 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	313
9.5.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	315
9.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	316
9.5.5 Análisis térmico.....	319
9.5.6 Estudio de reactividad fotocatalítica.....	320

9.6 Efecto del ácido fluorhídrico (HF)	325
9.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	326
9.6.2 Superficie BET y distribución de tamaño de poro.....	330
9.6.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	332
9.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	334
9.6.5 Análisis térmico.....	336
9.6.6 Estudio de reactividad fotocatalítica.....	337
9.7 Conclusiones	341
9.8 Referencias	344
10. ENSAYO DE MULTIACTIVIDAD DE TiO₂-ht600 Y 0.3Ag-iTiO₂ iTiO₂	349
10.1 Introducción	351
10.2 Fenol	352
10.3 <i>m</i>-cresol	353
10.4 Ácido ftálico	354
10.5 2,4-diclorofenol	355
10.6 Conclusiones	357
10.7 Referencias	358
11. CONCLUSIONES FINALES	359

Capítulo 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL AGUA

El agua es uno de los recursos naturales fundamentales y es uno de los cuatro recursos básicos en que se apoya el desarrollo, junto con el aire, la tierra y la energía. Es el compuesto químico más abundante del planeta y resulta indispensable para el desarrollo de la vida. Es un recurso renovable, sin embargo puede llegar a estar tan contaminada por las actividades humanas, que ya no sea útil.

La evaluación de la calidad del agua ha tenido un lento desarrollo. Hasta finales del siglo XIX no se reconoció el agua como origen de numerosas enfermedades infecciosas; sin embargo, hoy en día, la importancia tanto de la cantidad como de la calidad del agua está fuera de toda duda. La importancia que ha cobrado la calidad del agua ha permitido evidenciar que entre los factores o agentes que causan la contaminación de ella están: agentes patógenos, desechos que requieren oxígeno, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, nutrientes vegetales que ocasionan crecimiento excesivo de plantas acuáticas, sedimentos o material suspendido, sustancias radioactivas y el calor.

La contaminación del agua es el grado de impurificación, que puede originar efectos adversos a la salud de un número representativo de personas durante períodos previsible de tiempo.

Se considera que el agua está contaminada, cuando ya no puede utilizarse para el cometido demandado, en su estado natural o, cuando se ven alteradas sus propiedades químicas, físicas, biológicas y/o su composición. En líneas generales, el agua está contaminada cuando pierde su potabilidad para consumo diario o para su utilización en actividades domésticas, lúdico-sociales, industriales o agrícolas.

Las Naciones Unidas en el portal, <http://www.gemstat.org/default.aspx>, suministran datos sobre la calidad ambiental del agua a través de más de 1.400 estaciones, dos millones de registros, y más de 100 parámetros. Para evitar las consecuencias del uso del agua contaminada se han ideado mecanismos de control de la contaminación en su fase inicial. Existen normas que establecen los rangos permisibles de contaminación, que buscan asegurar que el agua que se utiliza no provoque efectos adversos sobre la salud de los seres vivos y/o daños sobre el entorno ambiental.

La sobreexplotación que se produce en aquellas zonas del mundo con excedentes de acuíferos contribuye a agravar el problema de la calidad del agua. Esta situación genera un desequilibrio en la renovación natural del agua que provoca, si no se actúa planteando soluciones, la escasez de este recurso. Las causas antropogénicas de la sobreexplotación son

fundamentalmente: el aumento de la población, el incremento de la actividad industrial y de los sistemas intensivos de producción agrícola, la falta de tratamiento de las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas; y la erosión del suelo por la deforestación. En Guatemala cada año se producen 380 millones de metros cúbicos de aguas negras y de ellos, sólo 19 millones son tratados. El resto llega con toda su carga contaminante a los ríos y lagos. La provisión de agua dulce está disminuyendo a nivel mundial, 1200 millones de habitantes no tienen acceso a una fuente de agua potable segura. Las enfermedades por aguas contaminadas matan más de 4 millones de niños al año y el 20% de todas las especies acuáticas o están extintas o en peligro de desaparecer.

1.1.1 Legislación

La Directiva Marco del Agua (DMA) (2000/60/CE) entró en vigor en diciembre del 2000 estableciendo un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas para lograr la protección de todas las aguas en los Estados Miembros de la Unión Europea. Esta Directiva incorpora los principios fundamentales de la gestión moderna de los recursos hídricos y por primera vez integra todas las aguas, incluyendo las aguas superficiales continentales, las aguas subterráneas, las aguas de transición y las aguas costeras. Mediante esta Directiva Marco, la Unión Europea organiza la gestión del agua con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y de las sequías.

El objeto fundamental es alcanzar el buen estado y el uso sostenible de todas las aguas en el año 2015, para lo que establece como herramientas básicas la planificación hidrológica, la gestión por cuenca hidrográfica, los análisis económicos y la participación pública.

En dicha directiva se tienen las siguientes definiciones:

Contaminante: *cualquier sustancia que pueda causar contaminación, en particular las sustancias enumeradas en el anexo VIII.*

Contaminación: *la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente.*

La lista indicativa de los principales contaminantes según el anexo VIII de la Directiva 200/60/CE se enumera a continuación:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias y preparados, o productos derivados de ellos, cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la tiroides, esteroidogénica, a la reproducción o a otras funciones endocrinas en el medio acuático o a través del medio acuático estén demostradas.
5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
6. Cianuros.
7. Metales y sus compuestos.
8. Arsénico y sus compuestos.
9. Biocidas y productos fitosanitarios.
10. Materias en suspensión.
11. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos).
12. Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO o DQO).

La lista anterior es muy general por tanto aparece el 20 de noviembre de 2001 la Decisión nº 2455/2001/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. La decisión tiene como objetivo clasificar por orden de prioridad las sustancias respecto de las que se establecerán normas de calidad y medidas de control de las emisiones a escala comunitaria. La decisión completa de este modo la Directiva Marco sobre el agua y se convierte en su anexo X. Se proponen hasta 33 «sustancias o grupos de sustancias prioritarias», entre las que cabe destacar el antraceno, el benceno, el cadmio y sus compuestos, el tributiltín o el naftaleno. La lista completa figura adjunta a dicha decisión. La lista no es fija, sino que sigue siendo examinada y adaptada por la Comisión Europea cada cuatro años como mínimo a partir de la entrada en vigor de la Directiva Marco sobre el agua. El proceso de revisión tiene en cuenta toda la información procedente de los Estados miembros, el Comité Científico de Toxicología, Ecotoxicología y Medio Ambiente (CSTEE), la Agencia Europea de Medio Ambiente, los programas comunitarios de investigación, los organismos internacionales de los que forma parte

la Comisión, las asociaciones empresariales europeas y las organizaciones de protección del medio ambiente.

Así pues, de acuerdo a esta directiva, la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas contiene a los siguientes compuestos:

Alacloro (N°CAS:15972-60-8)

Antraceno(N°CAS: 120-12-7)

Atrazina (N°CAS:1912-24-9)

Benceno (N°CAS: 71-43-2)

Difeniléteres bromados

Cadmio y sus compuestos (N°CAS: 7440-43-9)

C₁₀₋₁₃-cloroalcanos (N°CAS: 85535-84-8)

Clorofenvinfos (N°CAS: 470-90-6)

Cloropirifos (N°CAS 220-864-4)

1,2-dicloroetano (N°CAS:107-06-2)

Diclorometano (N°CAS: 75-09-2)

Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP) (N°CAS: 117-81-7)

Diurón (N°CAS: 330-54-1)

Endosulfán (N°CAS: 115-29-7): alfa-endosulfán (N°CAS: 959-98-8)

Fluoranteno (N°CAS: 206-44-0)

Hexaclorobenceno (N°CAS: 118-74-1)

Hexaclorobutadieno (N°CAS: 87-68-3)

Hexaclorociclohexano (N°CAS: 608-73-1): gamma-isómero, lindano (N°CAS: 58-89-9)

Isoproturón (N°CAS: 34123-59-6)

Plomo y sus compuestos (N°CAS: 7439-92-1)

Mercurio y sus compuestos (N°CAS: 7439-97-6)

Naftaleno (N°CAS: 91-20-3)

Níquel y sus compuestos (N°CAS: 7440-02-0)

Nonilfenoles (N°CAS: 25154-52-3): 4-(para)-nonilfenol (N°CAS: 104-40-5)

Octilfenoles (N°CAS: 1806-26-4): para-ter-octilfenol (N°CAS: 140-66-9)

Pentaclorobenceno (N°CAS: 608-93-5): Pentaclorofenol (N°CAS: 87-86-5)

Hidrocarburos poliaromáticos: Benzo(a)pireno (N°CAS: 50-32-8), Benzo(b)fluoranteno (N°CAS: 205-99-2), Benzo(g,h,i)perileno (N°CAS: 191-24-2), Benzo(k)fluoroanteno (N°CAS: 207-08-9),

Indeno(1,2,3-cd)pireno (N°CAS: 193-39-5)

Simazina (N°CAS: 122-34-9)

Compuestos del tributiltín(N°CAS: 688-73-3): Tributiltín catión (N°CAS: 36643-28-4)

Triclorobencenos (N°CAS: 12002-48-1): 1,2,4-triclorobenceno (N°CAS: 120-82-1)

Triclorometano (cloroformo) (N°CAS: 67-66-3)

Trifluralina (N°CAS: 1582-09-8)

Otras directivas en vigor relativas a la protección y gestión de las aguas son: la *Directiva 98/83/CE* del 3 de noviembre de 1998 que regula la calidad de las aguas destinadas al consumo humano y, la *Directiva 91/271/CEE* del 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas y de algunos sectores industriales.

1.1.2 Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs)

Los métodos convencionales de depuración y los de bajo coste han sido preferiblemente usados por el bajo impacto medioambiental que producen y por la buena relación eficiencia/coste (4). Sin embargo, los métodos biológicos no son efectivos cuando la contaminación es debida a sustancias tóxicas o a especies que, después de ser metabolizadas, se transforman en compuestos aún más peligrosos. Además tampoco son efectivos cuando los contaminantes están en muy bajas concentraciones (4-6). Cuando los tratamientos biológicos no son adecuados, tradicionalmente se recurre a tecnologías de transferencia de masa, incineración o a procesos químicos (5). Pero estas alternativas no están de acuerdo con el desarrollo sostenible ya que transferir la contaminación de una fase a otra no es una solución. Además, la incineración implica altos costes energéticos no justificados cuando la concentración de la contaminación es baja. Los procesos químicos clásicos suelen implicar el uso de sustancias que contienen cloro como agentes desinfectantes que son peligrosas de manipular por su alta toxicidad. Este tipo de compuestos químicos podrían reaccionar, especialmente por vía fotoquímica (radiación solar), con especies orgánicas produciendo organoclorados aún más peligrosos (6).

En definitiva, las técnicas avanzadas de oxidación (Tabla 1) se presentan como una alternativa útil cuando los tratamiento biológicos no sean efectivos (7, 8).

Las TAOs es un conjunto de técnicas muy heterogéneo basadas en la producción y uso de especies altamente oxidantes, principalmente HO[·], que interaccionan con cualquier tipo de compuesto orgánico o inorgánico incluyendo bacterias y virus no selectivamente (9). Las ventajas de las TAOs son las que se enumeran a continuación (10):

- Transforman el contaminante químicamente, no es una mera transferencia de fase del contaminante.

- Debido al alto poder oxidante del radical HO[•] (+2.8 V) permite la mineralización completa o casi completa de las mayoría de las sustancias orgánicas.
- Pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes o mezclas, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de los pesticidas.
- No generan residuos ni subproductos que necesiten de nuevos tratamientos.
- Pueden tratar concentraciones mínimas de contaminantes incluso ppb (DBO < 5 g·L⁻¹) (5).
- La mayoría de las TAOs conllevan costes energéticos bajos comparados con la oxidación húmeda o la incineración.
- Es posible su acoplamiento a plantas biológicas. Funcionando como post-tratamiento para reducir las concentraciones de contaminantes pero también pueden ser puestas como paso previo para destruir las sustancias biorrecalcitrantes (11).

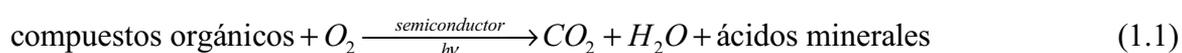
técnica	energía externa	proceso generación de especies oxidantes	fase
O ₃	-	químico	homogénea
O ₃ /H ₂ O ₂	-	químico	“
O ₃ /UV	luz	fotoquímico y químico	“
H ₂ O ₂ /UV	luz	fotoquímico y químico	“
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	luz	fotoquímico y químico	“
O ₃ /US	ultrasonidos	sonoquímico	“
H ₂ O ₂ /US	ultrasonidos	sonoquímico	“
UV/US	luz/ultrasonidos	fotoquímico y sonoquímico	“
haces de electrones	electrones de alta energía	radiación ionizante	“
oxidación en agua sub- y supercrítica	térmica	químico en condiciones de T y P supercríticas	“
fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	luz	fotoquímico y químico	“
gamma-radiolisis	rayos gamma	fotoquímico y químico	“
Fe(II)/H ₂ O ₂ (fenton)	-	químico	“
Fe(II)/Fe(III)/H ₂ O ₂ /UV(foto-fenton)	luz	fotoquímico y químico	“
electro-fenton	energía eléctrica	electroquímico y químico	“
TiO ₂ /UV	luz	fotoquímico y químico	heterogénea
TiO ₂ /oxidante/UV	luz	fotoquímico y químico	“
óxido de hierro/H ₂ O ₂	-	químico	“

Tabla 1: Clasificación de las TAOs (4, 5, 12).

Entre las TAOs, la fotocatalisis heterogénea (TiO_2/UV) es una de las más amigables con el medio ambiente. Ya que el único reactivo añadido es un fotocatalizador sólido no tóxico que puede ser recuperado y reutilizado. De manera que es una técnica biocompatible ya que no necesita de especies no catalíticas, funciona bajo radiación solar y eficientemente a temperatura y presión ambiental.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: FUNDAMENTOS

El término fotocatalisis (13) se introdujo en el glosario de la ciencia a principios de 1930. Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, se encuentra en la resolución de problemas de interés medioambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador. En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido respectivamente). La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en la banda de valencia (14):



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han dejado en la banda de valencia.

Tal y como se muestra en la Figura 1, los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la

superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente. Los electrones reducen a un aceptor de electrones, A , adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una suspensión aireada) tal como muestra el camino c). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie dadora de electrones, B , de manera que esta especie se oxida (camino d) (15).



Por tanto, la captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- (Ecuación 1.3), mientras que la captura de un hueco por parte de una especie B genera un catión radical B^+ (Ecuación 1.4) (16). Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la disolución y participar en reacciones químicas en el seno de la fase acuosa.

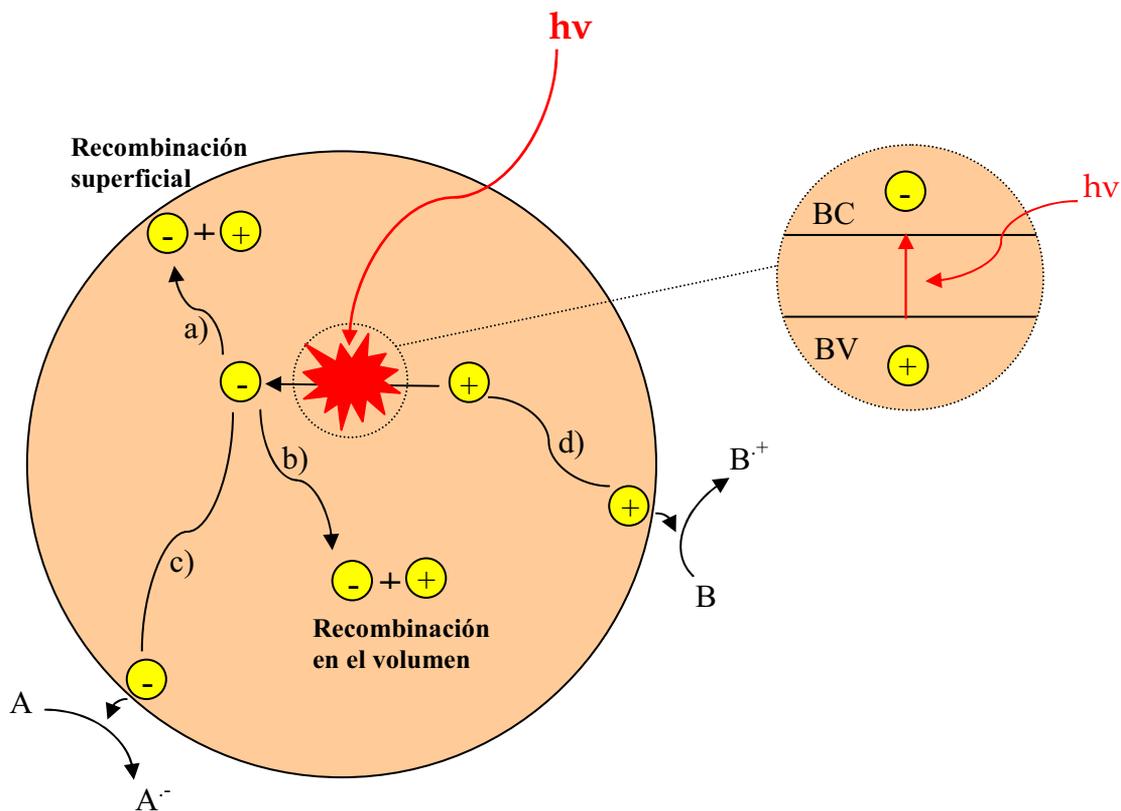


Figura 1: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (10).

Los requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran esquemáticamente en la Figura 2. La reducción fotoinducida está permitida termodinámicamente (ΔG° negativo) para moléculas con un potencial de reducción menos negativo que el límite de la banda de conducción del semiconductor (16). Por consideraciones similares, la oxidación fotoinducida puede ocurrir a cualquier molécula que posea un potencial de oxidación menos positivo que el límite de la banda de valencia del semiconductor. Cabe mencionar que existen varios procesos con gran influencia sobre la transferencia electrónica interfacial, como son la variación de los potenciales electroquímicos (niveles de Fermi) de las dos fases para llegar al equilibrio, la formación de las dobles capas eléctricas y la curvatura de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor (17, 18) que ocurren cuando éste se haya en una disolución de electrolito que contiene un par redox.

En competición con el proceso de transferencia interfacial se encuentra el de recombinación electrón-hueco. La recombinación puede ocurrir tanto en el interior de la partícula de semiconductor (camino b)) como en su superficie (camino a)), y va acompañada de liberación de calor. Debe señalarse que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor (16). Evitar este proceso constituye un área de investigación importante en fotocatalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de los semiconductores.

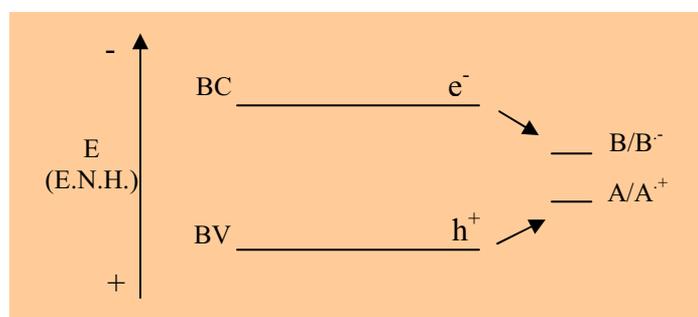


Figura 2: Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor. E.N.H. son las siglas de Electrodo Normal de Hidrógeno.

1.2.1 Procesos de oxidación de las especies adsorbidas

Muchos de los intermedios que se forman a lo largo de la mineralización total de los sustratos orgánicos presentes en suspensiones acuosas de TiO₂ son polihidroxilados. Se ha propuesto la existencia de dos mecanismos de oxidación para su formación:

- En el primer mecanismo los huecos fotogenerados (Ecuación 1.2) podrían oxidar directamente a los compuestos adsorbidos en la superficie del semiconductor (Ecuación 1.4). El compuesto oxidado (el catión B^+) reaccionaría posteriormente con el agua.
- En el segundo mecanismo, los huecos podrían oxidar primero al agua adsorbida, o a los grupos hidróxido para formar radicales hidroxilo (Ecuación 1.5). A continuación, los radicales hidroxilo oxidarían a un compuesto adsorbido en la superficie del semiconductor y se generarían los intermedios hidroxilados.

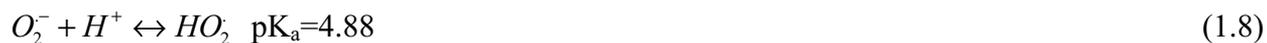


En la mayoría de los estudios realizados hasta ahora, se considera que en el proceso de fotocatalisis heterogénea existe competencia entre los dos mecanismos de oxidación propuestos. La diferenciación de los dos mecanismos no es posible a partir de la identificación de los intermedios de reacción porque éstos serían idénticos en ambos casos.

1.2.2 Procesos de reducción de las especies adsorbidas

El oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor actúa como aceptor primario de los electrones fotogenerados en la banda de conducción. Algunos autores consideran que éste es el paso limitante de la velocidad cuando se trabaja con TiO_2 . En medio acuoso equilibrado con aire, el oxígeno molecular preadsorbido se reduce para dar lugar al anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}_{(ads)}$), que puede continuar reduciéndose para dar lugar al dianión peróxido ($O_2^{2-}_{(ads)}$) (Ecuaciones 1.6 y 1.7). Alternativamente mediante protonaciones y reducciones, genera peróxido de hidrógeno (Ecuaciones 1.8-1.11). El peróxido de hidrógeno formado es una fuente indirecta de radicales hidroxilos al actuar como aceptor de electrones (Ecuaciones 1.12 y 1.13) o bien por escisión homolítica (Ecuación 1.14). Además, en su papel como aceptor de electrones podría reaccionar directamente con dadores de electrones orgánicos e inorgánicos contribuyendo directamente a su degradación.





1.2.3 Aplicaciones y limitaciones de la fotocatalisis heterogénea en la descontaminación del medio ambiente

Las aplicaciones de la fotocatalisis son las siguientes:

- Remoción de trazas metálicas: Trazas de iones de metales como mercurio, cromo, plomo, cadmio, arsénico, níquel y cobre considerados como peligrosos para la salud (19, 20) pueden ser eliminados de la disolución. Además la habilidad fotorreductiva de la fotocatalisis ha sido usada para recuperar metales caros de efluentes industriales como oro, platino o plata.
- Destrucción de compuestos orgánicos: La fotocatalisis ha sido usada para la destrucción de compuestos orgánicos a compuestos no peligrosos o CO₂, agua y ácidos minerales (14, 21-24). Entre ellos se encuentran: alcanos, haloalcanos, alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos, alquenos, compuestos aromáticos y haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas, tintes e incluso los llamados contaminantes emergentes como son los fármacos, analgésicos, antibióticos, esteroides, hormonas, MTBE, cianotoxinas, cuya presencia en las aguas de consumo está levantado en los últimos años una creciente preocupación (25, 26). Hasta ahora, para el único compuesto para el que no se ha obtenido una mineralización completa es para el herbicida *s*-triazina siendo prácticamente el ácido 1,3,5-triazina-2,4,6-trihidroxicianúrico el producto final obtenido (27, 28) que afortunadamente no es tóxico. La EPA, que es la Agencia

Mediambiental Americana, da una lista de sustancias químicas peligrosas para las que deben existir regulaciones. Esta lista de 733 sustancias, es muy amplia comparada con la dada en el anexo X de la Directiva Marco sobre el agua (sección 1.1.1). Algunas de estas sustancias se muestran en la Tabla 2 donde se especifican referencias de trabajos de investigación en las que estas sustancias han sido tratadas por fotocatalisis.

compuesto	referencia
atrazina	5-7
benceno	8
ácidos benzoicos	9, 10
ácidos carboxílicos	11
clorobenceno	12, 13
colorantes	14-17
cresoles	18-27
EDTA	28, 29
fluorofenoles	30
herbicidas	31-34
pesticidas	35-38
insecticidas	39, 40
DDT	41, 42
nitrofenoles	43-45
clorofenoles	46-49
ftalatos	50-52
piridina	53
tolueno	54, 55
surfactantes	56, 57

Tabla 2: Algunos trabajos de investigación dedicados al estudio de la degradación fotocatalítica de contaminantes reconocidos por la EPA.

- Remoción de compuestos inorgánicos: Además de los compuestos orgánicos, ancho rango de compuestos inorgánicos son sensibles a transformaciones fotoquímicas en la superficie del fotocatalizador. Especies inorgánicas como bromato o clorato (29), azida, iones haluros, óxido nítrico, especies de paladio y rodio y especies de sulfuro pueden ser descompuestas (14). Además, sales metálicas como AgNO₃, HgCl y compuestos organometálicos (ej. CH₃HgCl) pueden ser eliminados del agua (21), como también cianuro, tiocianato, amonio, nitratos y nitritos (20).

- Desinfección del agua: La fotocatalisis puede también ser usada para destruir bacterias y virus. *Streptococcus mutans*, *Streptococcus natuss*, *Streptococcus cricetus*, *Escherichia coli*, *scaccharomyces cerevisisas*, *Lactobacillus acidophilus*, *poliovirus 1*, fueron destruidos de forma efectiva usando fotocatalisis heterogénea (30). El aumento de incidencia de algas en suministros de agua y la consecuente posibilidad de contaminación por cianobacterias *Microcystin* da lugar a toxinas que también son degradadas en TiO₂ inmovilizado (31). También se produce la degradación de *Chlorella vulgaris* (Green algae), que tiene una gruesa pared celular.
- Degradación de materia orgánica natural: Se sabe que las sustancias húmicas afectan significativamente al comportamiento de algunos contaminantes en medios naturales en lo relativo a la especiación y la toxicidad de trazas metálicas (32, 33), la solubilización y la adsorción de contaminantes hidrofóbicos (34, 35), y la fotoquímica en medio acuoso (36). Las sustancias húmicas actúan como sustratos para el crecimiento bacteriano, inhiben la degradación bacteriana de impurezas, complejan los metales pesados como Fe, Pb, Mn haciéndolos más difíciles de eliminar, transportan los metales en el medio ambiente y también favorecen la corrosión de tuberías (37). Además, actúan como fuente de grupos metilos y por tanto reaccionan con los iones hipocloritos que son usados como biocidas en las plantas de tratamiento produciendo por ejemplo trihalometanos, ácidos haloacéticos, otros compuestos clorados y nitrilos, algunos de los cuales son sospechosos de ser cancerígenos (38-41). Más de 150 productos han sido identificados cuando las sustancias húmicas reaccionan con cloruro. Recientemente, 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX) fue encontrado en el agua clorada conteniendo sustancias húmicas (42). La fotocatalisis ha sido aplicada a la disminución del contenido orgánico en agua incluyendo ácido húmico (43-46). La degradación de ácido húmico u otras fracciones de sustancias húmicas no han sido estudiadas en detalle aunque existen algunos trabajos (43, 47-49). Bekbolet y colaboradores (48) aportaron el primer trabajo sobre la degradación fotocatalítica del ácido húmico. Se encontró que después de una hora de irradiación en presencia de 1.0 gL⁻¹ de TiO₂ Degussa P25, se eliminó un 40% del TOC y un 75% del color medido a 400 nm.
- Tratamiento de agua de mar: Recientemente, las sustancias húmicas también se han descompuesto en agua de mar natural y artificial usando diferentes materiales fotocatalíticos (50, 51). La velocidad de descomposición en agua de mar fue lenta comparada con en agua pura. No se detectaron productos tóxicos durante la descomposición. Además, Minero y colaboradores (1997) estudiaron la descomposición de algunos componentes del petróleo (dodecano y tolueno) en agua de mar (52). Ellos no detectaron formación de compuestos clorados durante la

degradación que fue completa después de algunas horas de irradiación. Otro estudio encontró que fracciones de petróleo pueden ser descompuestas en agua de mar usando luz artificial (53).

Por otra parte, la explotación comercial de la fotocatalisis como técnica de depuración es bastante limitada (54) debido a:

- La velocidad de mineralización es baja comparada a otras TAOs especialmente a alta concentración del contaminante.
- Recuperación del fotocatalizador; cuando se usan suspensiones hay que implementar operaciones de coagulación y filtración. En caso de que se usara el catalizador soportado, los soportes tendrían que ser mecánicamente adecuados y ópticamente transparentes pero, de cualquier forma, esta disposición del fotocatalizador produce una reducción de la eficiencia debida a la disminución del área efectiva y a limitaciones de transferencia de masa.
- No es efectiva en aguas con alto contenido en materia orgánica ya que no se produce una buena transmisión de luz a través de la disolución y se produce la desactivación del fotocatalizador. Los procesos fotocatalíticos trabajan bien en bajas o medias concentraciones hasta algunos cientos de ppm. Aunque, el límite siempre depende de la naturaleza del contaminante, concentraciones sobre $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ normalmente no son adecuadas a menos que se diluyan previamente.
- Los costes de las plataformas solares en caso de aprovechar la luz solar (actualmente solo es útil el 5% de la radiación) o de lámparas en caso contrario incrementan costes. La fotocatalisis es buena para contaminantes no biodegradables, cuando los tratamientos biológicos son posibles siempre son menos costosos. Solo cuando los contaminantes son persistentes (no-biodegradables) la fotocatalisis tiene sentido.

1.2.4 Factores que influyen en el proceso fotocatalítico

La efectividad de las reacciones fotocatalíticas depende de diferentes parámetros de operación, como son: oxígeno, pH, concentración de fotocatalizador, concentración de sustrato a degradar, intensidad de radiación, temperatura, adsorción, presencia de oxidantes. A continuación se detalla cada uno de ellos.

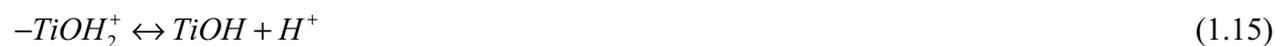
1.2.4.1 Efecto del oxígeno

Dada la estequiometría de la reacción (1.1) no hay fotomineralización a menos que el oxígeno esté presente. La literatura presenta un consenso acerca de la influencia del oxígeno: el oxígeno es necesario para completar la mineralización y no compite con otros reactivos por los centros en la superficie del fotocatalizador, ya que la oxidación y la reducción ocurren en diferentes sitios. El oxígeno evita la recombinación de los pares e^-/h^+ y además, las especies O_2^- también reaccionan directamente (-0.33 V). La concentración de oxígeno afecta a la velocidad de la reacción, que es mayor cuando la presión parcial de oxígeno (pO_2) en la atmósfera en contacto con el agua aumenta. Sin embargo, parece que la diferencia entre usar aire ($pO_2= 0.21$ atm) u oxígeno puro ($pO_2= 1$ atm) no es muy significativa.

1.2.4.2 Efecto del pH

Los estudios muestran que el pH tiene una notable incidencia en la degradación de las sustancias, pudiéndose lograr mediante su ajuste una mayor velocidad de reacción y un mayor porcentaje de degradación, dado que según la zona de pH donde se trabaje, se afectan las propiedades superficiales del fotocatalizador y la forma química del compuesto. El pH puede variar significativamente los parámetros cinéticos llevando incluso a la aparición o desaparición de intermedios como sucede con el *o*-dihidroxibenceno en la degradación del fenol que desaparece al cambiar el pH de 7 a 4 (55).

El pH de la suspensión afecta significativamente al TiO_2 ; influye en la carga superficial de las partículas y por tanto, en el tamaño de los agregados. La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera. En el caso del TiO_2 , el principal grupo funcional anfótero es el titanol, $>TiOH$. Los grupos hidróxidos de la superficie del TiO_2 presentan el siguiente equilibrio ácido-base:

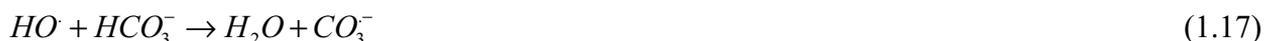


Las constantes de equilibrio de estas reacciones (56) son: $pK_a(TiOH_2^+)= 2.4$ y $pK_a(TiOH)= 8.0$. De esto se puede deducir la abundancia de todas las especies en función del pH: $-TiOH \geq 80\%$ cuando $3 < pH < 10$; $TiO^- \geq 20\%$ si $pH > 10$; $-TiO_2^+ \geq 20\%$ cuando $pH < 3$.

Se ha encontrado que se logra una mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, específicamente, en valores de pH que se encuentren cercanos y por debajo

del punto isoeléctrico del fotocatalizador pH_{pzc} , lo que hace que esta última, sea una característica del fotocatalizador importante de conocer (57). Para el caso del TiO_2 el pH_{zcp} es 6.25 (58). Son innumerables las referencias bibliográficas que presentan porcentajes de degradación elevados para compuestos aromáticos tales como: fenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, guayacol, 2-clorofenol, 4-nitrofenol, a pH ácidos (58-60). Por otra parte, los resultados obtenidos al elevar el pH por encima de 9, muestran menores conversiones del contaminante y mineralización. Estos hechos se atribuyen a que cuando los valores de pH son elevados, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa, lo que dificulta la adsorción de muchos intermedios aromáticos hidroxilados ya que, probablemente, a ese pH existen como especies aniónicas (58, 61, 62).

Además en cualquier TAO (Técnica Avanzada de Oxidación) se debe tener cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción atrapadora de $HO\cdot$ competitiva de los iones bicarbonato (Ecuación 1.17) y carbonato (Ecuación 1.18):



Por otra parte, a pesar de que la mayor parte de los radicales hidroxilos son fotogenerados por la oxidación del agua o los iones hidróxido, existe una tercera fuente de radicales que solo se produce a pH ácidos favoreciendo aún más la degradación a estos pH que a pH básicos. Se trata de la cadena de reacciones mostrada en la sección 1.1.2 (63).

Es de considerar que a veces, no se toma en cuenta que durante la reacción fotocatalítica se producen una multitud de productos intermedios cuyo comportamiento es también dependiente del pH de distinta forma. Por tanto, tener solo en cuenta el contaminante original para seleccionar el pH puede conducir a tomar como pH óptimo un pH erróneo.

El tamaño medio de agregados para el TiO_2 Degussa P25 es de 300 nm a pHs lejos de pH 7 y aumenta hasta a 2-4 μm para un pH igual al pH_{zcp} debido a que la no existencia de carga electrostática no puede mantener separadas las partículas. Esto afecta a la capacidad de la suspensión para transmitir y/o absorber luz. Además, los agregados de mayor tamaño sedimentan más rápidamente necesitando de una agitación vigorosa para mantener la homogeneidad de la suspensión. Sin embargo, esto permitiría una más fácil separación del fotocatalizador del agua una vez que se ha completado el proceso.

Para ver el verdadero efecto del pH, es necesario que los reactivos que usemos para modificarlo contengan contraiones que no afecten a la velocidad del tratamiento. Hidróxido

sódico y ácido clorhídrico o sulfúrico son los más usados. Los *buffers* orgánicos deben ser evitados porque son consumidores potenciales de HO[·] además, deben ser evitados ácidos o bases inorgánicas que sean tóxicas por razones evidentes.

1.2.4.3 Efecto de la concentración de fotocatalizador

La velocidad inicial del proceso fotocatalítico es directamente proporcional a la masa del fotocatalizador. Esto es indicativo de un verdadero proceso catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor, la velocidad inicial disminuye y llega a ser independiente de la masa. Este límite depende de la geometría y las condiciones de trabajo del fotorreactor y sucede para una determinada cantidad de TiO₂ en la que todas las partículas, o toda la superficie expuesta, es totalmente iluminada. Cuando la concentración de TiO₂ es muy alta, la velocidad de la reacción disminuye debido al exceso de opacidad de la suspensión que evita que el fotocatalizador más lejos de la fuente sea iluminado. Es importante encontrar la masa óptima de fotocatalizador para evitar el exceso y mejorar la absorción de los fotones. Los estudios que figuran en la literatura están de acuerdo en que la radiación incidente en el reactor y la longitud del camino óptico son fundamentales para determinar la concentración óptima. Como orientaciones generales se tiene que:

- si la lámpara está dentro del reactor y coaxial con él, [TiO₂]_{OPT} es muy alta (varios gramos por litro) si el camino es corto (varios mm). Por otra parte, [TiO₂]_{OPT} es baja (cientos de mg por litro) si la longitud del camino son varios centímetros.
- si la lámpara está fuera, pero el camino es corto (1-2 cm máximo), la velocidad máxima es obtenida con 1-2 g·L⁻¹ TiO₂.
- si la lámpara está fuera pero el camino es de varios centímetros, la concentración de fotocatalizador apropiada es varios cientos de mg por litro.

Cabe mencionar que para una concentración de fotocatalizador dada, cuánto mayor es el tamaño de los agregados, menor es la opacidad de la suspensión.

Lo anteriormente enumerado son solo aproximaciones obtenidas por diferentes autores y siempre es necesario averiguar experimentalmente la concentración óptima de máxima velocidad de degradación del sistema estudiado. No es necesario testar un amplio rango de concentraciones. Normalmente, la velocidad aumenta muy rápido con la concentración a bajas concentraciones (normalmente inferiores a 100 mg·L⁻¹). Después de eso, la velocidad se estabiliza y a alta concentración de fotocatalizador la velocidad disminuye y no es necesario chequear concentraciones superiores.

Sin embargo, el comportamiento de la velocidad inicial de degradación del sustrato no siempre es igual que la de mineralización. Esto es debido a los intermedios generados durante la reacción, ya que el efecto de la carga de fotocatalizador influye de forma diferente sobre cada compuesto.

1.2.4.4 Efecto de la concentración inicial de contaminante

La mayoría de los autores están de acuerdo con que, con menores variaciones, la expresión de la velocidad de degradación de compuestos orgánicos en TiO₂ irradiado sigue una ecuación con la misma forma que la ley de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para los cuatro casos posibles: (i) la reacción tiene lugar entre dos sustancias adsorbidas; (ii) la reacción ocurre entre un radical en la disolución y el sustrato adsorbido; (iii) la reacción tiene lugar entre el radical enlazado a la superficie y el sustrato en la disolución y, (iv) la reacción ocurre entre ambas especies en disolución. Por tanto, desde los estudios cinéticos solamente no es posible averiguar si el proceso tiene lugar en la superficie o en la disolución. Aunque la isoterma de L-H es útil para modelar el proceso, la mayoría de los autores están de acuerdo en que los parámetros que se deducen de ella son solo aparentes. Ellos sirven para describir la velocidad de la degradación y podrían ser usados para la optimización del reactor, pero no tienen significado físico y no son útiles para identificar los procesos superficiales ni las especies activas. El modelo de Langmuir-Hinshelwood a pesar de haber sido desarrollado para describir cuantitativamente las reacciones gas-sólido, es continuamente empleado para describir reacciones líquido-sólido (64, 65).

A la hora de aplicar el modelo de L-H, la asunción más ampliamente aceptada es que las reacciones ocurren en la superficie. Bajo estas condiciones, se pueden producir dos situaciones extremas: (I) que el sustrato y el agua compitan por los centros activos del fotocatalizador y (II) que el sustrato y el disolvente sean adsorbidos sin competir por los mismos centros.

De acuerdo al modelo de L-H, la velocidad de reacción (r) es proporcional a la fracción de la superficie cubierta por el sustrato (θ):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta \quad (1.19)$$

considerando la isoterma de Langmuir obtenemos:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{para el caso (I)} \quad (1.20)$$

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_s \cdot C_s} \quad \text{para el caso (II)} \quad (1.21)$$

donde:

C es la concentración del sustrato (M) a un tiempo t

K es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood (M^{-1})

k es la constante de velocidad de la reacción superficial ($M \cdot s^{-1}$)

K_s es la constante de adsorción del disolvente

C_s es la concentración del disolvente (en agua, C_s 55.5 M).

Como $C_s \gg C$ y, C_s permanece prácticamente constante, la parte del fotocatalizador cubierta por agua permanece inalterable sobre el rango de C y las ecuaciones anteriores pueden ser integradas:

$$\ln \frac{C_o}{C} + K \cdot (C_o - C) = k \cdot K \cdot t \quad \text{para el caso (I)} \quad (1.22)$$

$$\ln \frac{C_o}{C} + \frac{K}{1 + K_s \cdot C_s} \cdot (C_o - C) = \frac{k \cdot K}{1 + K_s \cdot C_s} \cdot t \quad \text{para el caso (II)} \quad (1.23)$$

Cuando C_o es muy baja ($<10^{-3}$ M), ambas ecuaciones pueden ser reducidas a una ecuación de orden de reacción uno:

$$\ln \frac{C}{C_o} = k^o \cdot t \quad (1.24)$$

donde k^o representa la constante aparente de primer orden que engloba el coeficiente de velocidad del ataque directo a los huecos y a los radicales hidroxilos además de la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador.

Por tanto, si $\ln (C_o/C)$ es representada frente al tiempo, se puede obtener de la pendiente la constante aparente de la reacción k^o . En mayores concentraciones, ambas ecuaciones pueden ser simplificadas por ajustarlas a orden cero, $(C_o - C) = kt$, que sucede al comienzo del experimento.

Las constantes de velocidad (k) y de adsorción (K) se pueden calcular aplicando la ecuación de L-H a las concentraciones y velocidades iniciales:

$$r_o = \frac{k \cdot K \cdot C_o}{1 + K \cdot C_o} \quad \text{ó} \quad k^o = \frac{k \cdot K}{1 + K \cdot C_o} \quad \text{para el caso (I)} \quad (1.25)$$

$$r_o = \frac{k \cdot K \cdot C_o}{1 + K \cdot C_o + K_s \cdot C_s} \quad \text{ó} \quad k^o = \frac{k \cdot K}{1 + K \cdot C_o + K_s \cdot C_s} \quad \text{para el caso (II)} \quad (1.26)$$

Usando el modelo L-H, gráficos similares a los de la Figura 3 pueden ser obtenidos de los datos experimentales y de la linealización de las Ecuaciones 1.25 y 1.26. El efecto de la concentración inicial en la velocidad de degradación se muestra en la Figura 3a), donde debido a la saturación producida en la superficie del semiconductor cuando la concentración del contaminante aumenta, se alcanza un punto en que la velocidad llega a ser constante. La Figura 3b) muestra la linealización $1/r_o$ vs $1/C_o$ de cuya pendiente se obtiene $1/kK$ ó $(1+K_s C_s)/kK$ según el caso y la Figura 3c) muestra la linealización $1/k^o$ vs C_o donde la pendiente es $1/k$ ó $(1+K_s/K)/k$.

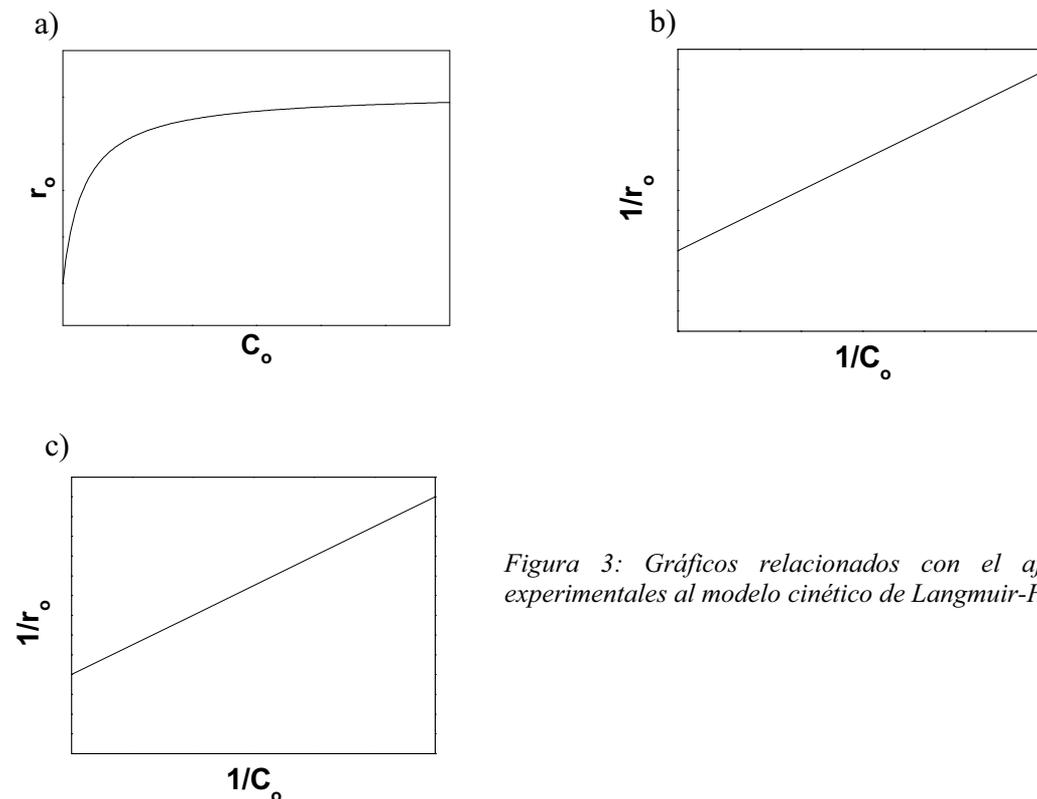


Figura 3: Gráficos relacionados con el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

La fotodescomposición produce intermedios que podrían ser adsorbidos competitivamente en la superficie del fotocatalizador. La concentración de estos intermedios varía a medida que se produce la reacción hasta que se produce su mineralización. Por tanto, la ecuación del modelo de L-H adopta la siguiente forma generalizada:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (1.27)$$

donde K_i y C_i son las constantes de adsorción y concentraciones del disolvente y de los intermedios de la degradación del sustrato.

El entendimiento de las velocidades de reacción y de cómo la velocidad de reacción es influenciada por los diferentes parámetros es importante para el diseño y la optimización de un sistema a escala industrial (superficie y volumen de reactor). Las constantes de velocidad obtenidas de la aplicación del modelo de L-H son útiles para comparar las velocidades de reacción bajo diferentes condiciones experimentales. Una vez que las constantes k y K son evaluadas, la desaparición del contaminante puede ser estimada si otros factores son mantenidos constantes.

En los estudios cinéticos de fotodegradación como complemento al seguimiento de las concentraciones del sustrato de partida y de los intermedios generados, se hace el seguimiento de la mineralización por medida del carbono orgánico total en disolución. Esta cinética, TOC vs t , cumple una cinética de orden cero de cuya pendiente se obtiene la constante de mineralización k_{TOC} .

1.2.4.5 Efecto del flujo de radiación

Existe una baja dependencia de las velocidades de degradación (r) con la intensidad de radiación (I). Se ha demostrado experimentalmente que por encima de un cierto flujo fotónico UV, la dependencia de la velocidad con la intensidad disminuye de orden uno a orden $\frac{1}{2}$ (66, 67). Algunos autores justifican esto por el exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y HO^\cdot). La velocidad de formación de e^-/h^+ es mayor que la velocidad del proceso favoreciendo la recombinación. Por tanto, el óptimo flujo de radiación corresponde al mayor valor para el que se siga cumpliendo que r sea proporcional a I . Varios autores dan como valor de intensidad para

el que se produce el cambio de orden varios soles ($1 \text{ sun}_{\text{UV}} = 22 \text{ W}_{\text{UV}}\cdot\text{m}^{-2}$) aunque debería ser medida para cada sistema.

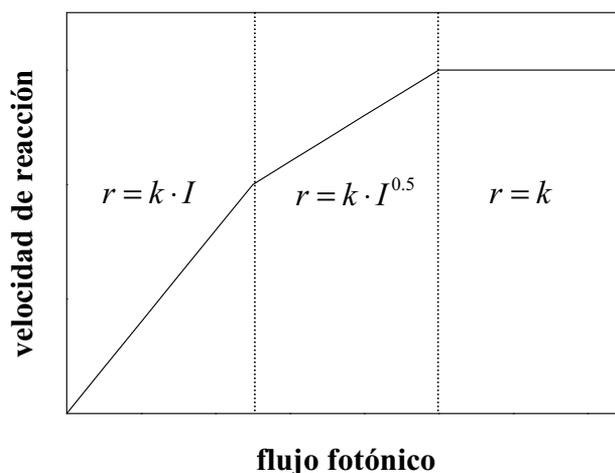


Figura 4: Relación entre la velocidad de degradación fotocatalítica y la intensidad de la radiación recibida.

A mayores intensidades de radiación, otra transición de $r = f(I^{0.5})$ a $r = f(I^0)$ se produce. En este momento, la reacción fotocatalítica no depende más de la radiación, dependiendo solo de la transferencia de masa. Por tanto, la velocidad es constante aunque la radiación aumente. Este efecto podría ser debido a diferentes causas tal como una falta de aceptores de electrones (i.e. O_2), o moléculas orgánicas en la proximidad de la superficie del fotocatalizador y/o el exceso de productos ocupando los centros activos del fotocatalizador. Realmente, este fenómeno aparece más frecuentemente cuando se trabaja en fotocatalizador soportado y/o a velocidades de agitación lentas, que implica menos superficie del fotocatalizador en contacto con el líquido y menos turbulencia. Esto no favorece el contacto del contaminante con el fotocatalizador o la dispersión de los productos desde la proximidad del fotocatalizador al líquido.

1.2.4.6 Efecto de la temperatura

Debido a la activación fotónica, los procesos fotocatalíticos no necesitan calor y operan a temperatura ambiental. La verdadera energía de activación, E_t , es cero, mientras que la energía de activación aparente, E_a , es a menudo muy baja (unos pocos $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en el rango de temperaturas (20°C - 80°C). Sin embargo, a muy bajas temperatura (-40°C - 0°C), la actividad disminuye y la energía de activación E_a llega a ser positiva. Por el contrario, a altas temperaturas (>70 - 80°C) para varios tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente llega a ser negativa. Este comportamiento puede ser explicado fácilmente por el

mecanismo de L-H (Ecuación 1.27). La disminución de temperatura favorece la adsorción que es un fenómeno exotérmico espontáneo. La fracción de la superficie cubierta por el sustrato, θ , tiende a la unidad mientras KC llega a ser $\gg 1$. Además, la baja temperatura también favorece la adsorción de los intermedios, la desorción de los cuales tiende a ser el paso limitante de la velocidad. Por el contrario cuando la temperatura aumenta por encima de 80°C , cercana al punto de ebullición del agua, la adsorción exotérmica de los reactantes es desfavorecida y esto tiende a llegar a ser el paso limitante.

Además de estos efectos mecánicos, otras consecuencias ingenieriles deben ser consideradas. Si la temperatura de operación es alta, los materiales usados en la planta deberían ser resistentes (más caros) y la concentración de oxígeno en agua disminuye. Consecuentemente la temperatura óptima generalmente está entre 20 y 80°C . Esta no necesidad de calendar hace atractivas a las reacciones fotocatalíticas en medio acuoso para propósitos medioambientales. No hay necesidad de malgastar energía calentando agua que ya posee una alta capacidad térmica.

1.2.4.7 Adsorción

La adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del fotocatalizador es otro factor a tener en cuenta ya que influye en la degradación. El comportamiento que sigue la adsorción de un sustrato (contaminante) sobre un fotocatalizador o catalizador en general, puede ser evaluado mediante el empleo de las isothermas de adsorción. La variable respuesta o variable que se mide es la cantidad de soluto adsorbido por gramo de fotocatalizador. Este valor puede ser calculado por la expresión (68):

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (1.28)$$

donde:

C_o es la concentración inicial de sustrato

C es la concentración en condiciones de equilibrio de sustrato

m es la masa de catalizador

V es el volumen de la disolución

Los dos modelos más comúnmente empleados para describir los procesos de adsorción en soluciones acuosas son los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich.

1.2.4.7.1 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la energía de adsorción en toda la superficie del catalizador es uniforme, que no existe transmigración del adsorbato en el plano de la superficie, que las especies adsorbidas no interaccionan unas con otras y solo considera interacciones químicas por lo que está limitado a la formación de una monocapa. Se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1.29)$$

donde:

q_e es la cantidad de sustrato adsorbido por gramo de catalizador

b es la constante de equilibrio de Langmuir

Q_o es la capacidad máxima de adsorción de sustrato en el catalizador

C_e es la concentración de sustrato en disolución en condiciones de equilibrio

1.2.4.7.2 Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich no supone la equivalencia energética de los sitios y se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.30)$$

aunque algunos autores (69) la expresan como: $q_e = K_F \cdot C_e^n$

donde:

q_e es la cantidad de sustrato adsorbida por gramo de catalizador

C_e es la concentración en equilibrio del sustrato

K_F y n son constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente.

Aplicando logaritmos a la Ecuación 1.30 obtenemos la forma lineal de la ecuación de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.31)$$

1.2.4.8 Efecto de la adición de oxidantes

Uno de los problemas más importantes que presenta TiO_2 como fotocatalizador es la recombinación de los pares e^-/h^+ que en ausencia de los adecuados aceptores de electrones es extremadamente eficiente y representa un malgasto energético y además, limita el obtener altas efectividades del proceso. El oxígeno ha sido elegido en la mayoría de las aplicaciones para este propósito, aunque su papel no solo está relacionado con la captura de los electrones. Sin embargo, con oxígeno solo como oxidante, se obtienen bajas eficiencias en mineralización (1-5%). Una estrategia para inhibir la recombinación es añadir otros aceptores de electrones (ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , H_2O_2 , IO_4^- y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) a la reacción. Se ha observado un importante mejoramiento de la degradación de varios contaminantes con el uso de estos oxidantes (70-75). Los efectos que podrían obtenerse de la adición de otras especies oxidantes diferentes al oxígeno son (78):

- aumento del número de electrones atrapados y consecuentemente inhibición de la recombinación
- generación de más HO^\cdot y otras especies oxidantes
- aumento de la velocidad de oxidación de intermedios
- inhibición de los problemas causados por la baja concentración de oxígeno debido a su baja solubilidad en agua

Por otra parte, en contraste con lo anterior, también se describe en la bibliografía el efecto negativo del uso de elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno en la degradación de diferentes sustratos (76, 77).

En aguas con altos contenidos tóxicos donde la degradación de los contaminantes orgánicos es una alta preocupación, la adición de un anión inorgánico para mejorar la velocidad de degradación podría estar justificada. Para mejores resultados, los aditivos deberían cumplir los siguientes criterios: disociar en productos no peligrosos y conducir a la formación de HO^\cdot u otras especies oxidantes. Existe otra ventaja relacionada al uso de este tipo de oxidantes cuando la energía solar es la fuente de fotones. Aunque la investigación científica en detoxificación por fotocatalisis ha sido desarrollada en las últimas tres décadas, las aplicaciones industriales y comerciales han sido desarrolladas recientemente. En este tipo de instalación, el fotorreactor es lo más caro y constituye una barrera para la comercialización. El aumento de la velocidad de la

reacción fotocatalítica con estos aditivos disminuiría las dimensiones del fotorreactor proporcionalmente y consecuentemente disminuiría de una forma muy importante los costes.

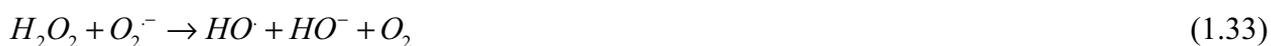
1.2.4.8.1 Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El peróxido de hidrógeno ha sido testado con una gran cantidad de compuestos. Es un reactivo químico de uso común y por tanto muy accesible y barato. Se descompone en agua y oxígeno, y no es biocida permitiendo un tratamiento biológico posterior. Además, es térmicamente estable y puede almacenarse sin mayor inconveniente. Como posee una solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como el caso del ozono.

Al ser un aceptor de electrones, más eficiente que el oxígeno (70, 79), reacciona con los electrones de la banda de conducción y genera radicales hidroxilos, que son necesarios para la fotomineralización de los contaminantes orgánicos, de acuerdo con la Ecuación 1.32:



Las siguientes reacciones (1.33) y (1.34) pueden también producir radicales hidroxilos, aunque la reacción (1.34) solo tienen lugar a $\lambda < 300$ nm siendo la absorción máxima a 220 nm.



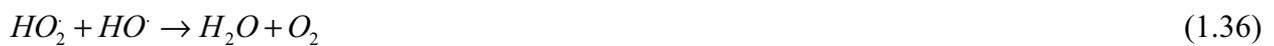
La ruptura homolítica de la molécula de H₂O₂ por fotones con energía superior a la de la unión O-O¹ tiene un rendimiento cuántico casi unitario y produce casi cuantitativamente dos HO· por cada molécula de H₂O₂. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene una absorptividad mayor.

El papel del peróxido de hidrógeno es muy controvertido incluso puede ser producido durante el propio proceso de fotocatalisis (80, 81). El H₂O₂ muestra un efecto beneficioso aumentando la velocidad de degradación cuando es usado en un rango de concentraciones. A mayores concentraciones del intervalo óptimo comienza a disminuir su eficiencia. El efecto beneficioso es fácilmente explicado en función de que evita la recombinación electrón/hueco

(Ecuación 1.32) y produce radicales hidroxilos a través de las reacciones anteriores (1.33, 1.34). Por otra parte, la inhibición (82, 83), es debida a:

- la modificación de la superficie del TiO_2 por la adsorción de peróxido. El H_2O_2 puede reaccionar con TiO_2 y formar complejos peroxi-titanio en la superficie del fotocatalizador bloqueando sus centros activos (74). El peróxido de hidrógeno tiende a interactuar con la superficie del TiO_2 por los mismos centros donde el H_2O se adsorbe y se generan los radicales (84-86).

- reacciona con radicales hidroxilos (87):



- captura los huecos fotogenerados inhibiendo la mayor fuente de radicales produciéndose el radical hidroperóxido que es menos reactivo que $HO \cdot$ para oxidar compuesto orgánicos:



La inhibición de la adsorción no solo depende de las características del contaminante sino también de la relación de concentraciones peróxido de hidrógeno/contaminante. Esto puede ser explicado en términos del modelo cinético de L-H (Ecuación 1.27) y adsorción competitiva. Si la concentración del contaminante (C) es demasiado baja y la concentración de peróxido demasiado alta, la adsorción del contaminante disminuye debido a la adsorción del peróxido y por tanto, los radicales hidroxilos generados por H_2O_2 no reaccionan eficientemente. Cuando C es mayor, los radicales reaccionan más fácilmente y la velocidad (r) aumenta y cuando la concentración es todavía mayor, la velocidad de reacción deja de ser afectada por la adsorción ($1 + KC \approx KC$; $r = k$). En este último caso la velocidad se hace solo dependiente de la concentración de los radicales hidroxilos que está a expensas de las reacciones de formación (Ecuaciones 1.32, 1.33, 1.34) y consumo o inhibición (Ecuaciones 1.35, 1.36, 1.37, 1.38) mencionadas anteriormente. Como ya hemos dicho, hay una relación óptima H_2O_2/C en la que la concentración del contaminante es suficiente para consumir los radicales hidroxilos generados y evitar las reacciones de consumo, si el peróxido no es demasiado alto. A mayores relaciones el efecto de inhibición aparecería

debido a que se favorecerían las reacciones que van en detrimento. En resumen: (i) si la concentración de contaminante es baja, el peróxido de hidrógeno fácilmente inhibe la velocidad de degradación, (ii) si la relación molar entre el peróxido y el contaminante es demasiado alta, sucede lo mismo. Varios autores han propuesto una relación molar óptima igual a 10-100 (73, 74, 88-90) y cuando $H_2O_2/\text{contaminante} > 100$ un efecto inhibitorio es detectado (71, 91).

1.2.4.8.2 Peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$)

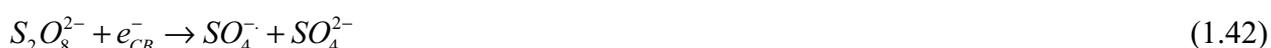
Previas investigaciones han demostrado que el peroxodisulfato puede mejorar las velocidades de fotodegradación de clorofenoles, cloroalquenos, atrazina, compuestos organofosforados y tintes (71, 92-94). El $S_2O_8^{2-}$ es un fuerte agente oxidante con un potencial de $E^\circ = 2.01$ V y se puede descomponer a SO_4^- térmicamente (Ecuación 1.39) (95-97) y fotolíticamente a $\lambda \leq 270$ nm (Ecuación 1.40) (98):



En reacciones homogéneas, el ion persulfato acepta un electrón y disocia (Ecuación 1.41) (99):



El peroxodisulfato puede ser un beneficioso oxidante en detoxificación fotocatalítica porque el radical SO_4^- puede ser formado desde la reacción del peroxodisulfato con los electrones fotogenerados en el semiconductor, e^-_{CB} (Ecuación 1.42):



Además, este radical ($E^\circ = 2.6$ V) (93) que es mejor agente oxidante que el persulfato y que el oxígeno, puede atrapar los electrones fotogenerados (Ecuación 1.43) y/o generar radicales hidroxilos (Ecuación 1.44) al reaccionar con el agua (100).



El radical $SO_4^{\cdot-}$ puede reaccionar de tres modos con los compuestos orgánicos: por abstracción de un átomo de hidrógeno desde un carbono saturado, por adición a carbonos insaturados o aromáticos y por quitar un electrón de los aniones carboxilatos o de ciertas moléculas neutras (99, 101).

1.2.4.8.3 Ozono (O₃)

La combinación de UV/O₃ y UV/TiO₂, ha dado resultados positivos como para el caso de la anilina (102), del ácido fórmico (103), y del pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (104) donde se encontró que sus degradaciones iban más rápidas que por cualquiera de los métodos por separados, indicando que existe un efecto sinérgico positivo entre la fotocatalisis y la ozonización. Agustina y colaboradores (105) presentan un resumen de trabajos llevados a cabo sobre la combinación de ambas técnicas de destrucción de contaminantes. Dentro de los problemas que presenta el uso del ozono, se encuentra su baja solubilidad en agua y su baja capacidad de transferencia de masa más el difícil manejo debido a su condición gaseosa.

El ozono normalmente es producido por someter al aire u oxígeno a una descarga eléctrica. Posee un potencial de reducción estándar de 2.07 V, por lo que es un oxidante bastante fuerte pudiendo reaccionar de forma directa con un sustrato orgánico. La reacción es lenta y selectiva y está favorecida en medios ácidos (Ecuación 1.45).

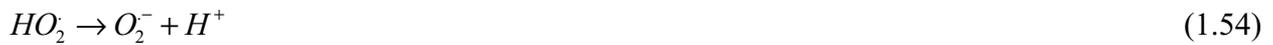


El ozono también puede reaccionar con los sustratos de forma más rápida y no selectiva a través de radicales libres. Por una parte, tenemos que el ozono se puede descomponer fácilmente en medio acuoso, favoreciéndose en medio ligeramente alcalino:





Por otra parte, en presencia de luz, la producción de radicales tiene una segunda fuente a partir de la homólisis del ozono y posterior reacción de O(1D) con agua (106, 107). El espectro de absorción del ozono proporciona mayor absorción a longitudes de onda de 200-310 nm que el H₂O₂ (108, 109).



Además de los radicales formados por O₃/UV, en presencia de TiO₂ bajo iluminación el ozono puede generar HO· en la superficie del fotocatalizador (Ecuación 1.57) al captar los electrones fotogenerados y favorece su disolución (110-112). Por tanto, aumenta la eficiencia de la separación e⁻/h⁺ y el número de radicales disponibles y por consiguiente, incrementa la velocidad de reacción.



Las especies O_3^- generadas, rápidamente reaccionan con H^+ en la disolución para dar HO_3 que descompone para dar O_2 y HO (Ecuaciones 1.58 y 1.59).



Sin embargo, en detrimento, el ozono puede consumir radicales HO de acuerdo con la Ecuación 1.60 en competición con los compuestos orgánicos a degradar. Se produce oxígeno que se reduce con los electrones fotogenerados para producir O_2^- (Ecuación 1.61) que posteriormente se protona (Ecuación 1.62) o reacciona con ozono incrementando su consumo (Ecuación 1.55)



En contraste con HO_3 , HO_2 no puede dar radicales hidroxilos en un único paso de reacción (Ecuaciones 1.9 y 1.12). Además, requiere de tres electrones para generar un único radical. Por tanto, el camino de reacción a través de O_3^- es una situación más favorable ya que requiere de un único electrón (102).

La formación de los radicales hidroxilos vía directa transferencia de electrones desde el fotocatalizador al ozono (Ecuación 1.57) o via O_2^- (Ecuación 1.61) explica la degradación de los compuestos orgánicos en UV/TiO₂/O₃ que reaccionan muy lentamente con el ozono o con HO_2 que es una de las especies oxidantes generadas en TiO₂/UV y cuyo poder oxidante es bajo.

1.2.5 Materiales con actividad fotocatalítica

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros, son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. En la Figura 5 aparecen algunos semiconductores que pueden utilizarse como fotocatalizadores. De entre todos ellos, el TiO_2 es el semiconductor más utilizado para aplicaciones medioambientales por ser el que más se acerca a las características que se le exigen a un buen fotocatalizador (113).

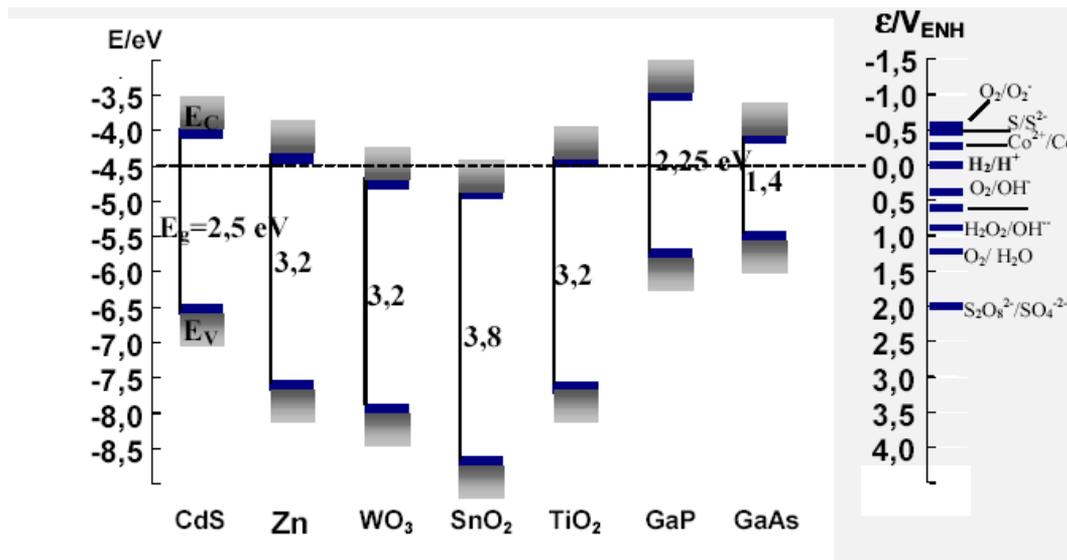


Figura 5: Potenciales de banda de diferentes semiconductores y potenciales de algunos pares redox (10).

1.2.5.1 Criterios de un buen fotocatalizador

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son:

- un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica (o en su defecto la oxidación del H_2O ó HO^\cdot)
- su fotoactivación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, es decir, necesariamente menor de 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar
- debe presentar una alta fotoactividad y por tanto, alta porosidad y área activa para que el reactivo pueda tener acceso a un máximo número de centros activos
- resistencia a la fotocorrosión (30), baja toxicidad, estabilidad química en presencia de sustancias altamente reactivas y tóxicas, resistencia mecánica y ser económico (14, 113, 114)

proveedor	diámetro de partícula/nm	diámetro de los agregados/nm	área superficial por unidad de masa/m ² ·g ⁻¹
Aldrich	150-200	300	10
Merck	100-200	300	10
Fisher	100-300	400	9
Fluka	100-400	370	9
Degussa	30-90	700	48
Hombikat	80-100	900	352
Kemira 5-230	-	-	230

Tabla 3: Óxidos de titanio en polvo disponibles comercialmente (115).

Actualmente, los fotocatalizadores más eficientes están basados en TiO₂ (Tabla 4). Entre los comerciales, el más ampliamente usado es el TiO₂ Degussa P25. Sin embargo, el escalamiento de la aplicación del TiO₂ a escala industrial ha encontrado diferentes limitaciones.

1.2.5.2 Limitaciones y estrategias

Una gran limitación para la aplicación del TiO₂ como fotocatalizador utilizando radiación solar es su absorción de menos del 5% del espectro (18, 116). Esto es debido a que su ancho de banda óptico solo permite absorber longitudes de onda menores a 400 nm (115, 117-122). Otra limitación es que las parejas de huecos y electrones fotogenerados se pueden recombinar en nanosegundos disminuyendo la fotoeficiencia (121, 123-125). Este hecho suele ser enmascarado con fotocatalizadores de alta superficie y por tanto, con mayor número de centros activos. Sin embargo, el uso de nanopartículas buscando el incremento del área superficial del semiconductor, trae aparejados también cambios en la distribución electrónica, que limita el rango de longitudes de onda de la luz capaz de excitar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los portadores. En ese sentido se ha descrito un incremento del ancho de banda óptico debido a la discretización de los estados de energía, mientras que la migración interfacial de carga en las nanopartículas tiende a decrecer ya que no hay lugar para la acumulación de cargas superficiales. El movimiento de los portadores de carga es esencialmente difusional, haciendo que la probabilidad de recombinación aumente. El problema de la recombinación puede ser atajado por dos vías, o por la incorporación de aceptores de electrones al medio de reacción (especies oxidantes) o, por la modificación de la estructura o composición de los fotocatalizadores. Por esta segunda vía también se trata de conseguir un aumento de la absorción en el visible.

En definitiva, con objeto de salvar las limitaciones se ha recurrido a diferentes estrategias:

- *la sensibilización con tintes (126-133)*. La quimiadsorción o fisiadsorción de tintes puede aumentar la eficiencia del proceso de excitación. El rango de longitudes de onda puede ser extendido por la transferencia de carga desde el sensibilizador al semiconductor. Si el nivel de energía oxidativo del estado excitado del tinte es más negativo que la banda de conducción del semiconductor, entonces el tinte puede transferir un electrón a la banda de conducción del semiconductor. El electrón puede ser transferido para reducir oxígeno o aceptores orgánicos adsorbidos en su superficie. Sin la presencia de un par redox, el sistema tinte/semiconductor puede ser usado en degradación oxidativa del tinte en sí mismo.

- *dopado catiónico*. La introducción de metales de transición o metales de tierras raras en la estructura cristalina en unas determinadas concentraciones puede aumentar la actividad fotocatalítica (134-138).

- *dopado aniónico*. Consiste en la introducción de nitrógeno, TiO_xN_y (139-144), especies S^{4+} (145) y S^{2-} (146, 147), F^- o C (148). El dopado con nitrógeno es quizás el que ha tenido mucha más atención. Así pues, son muchos los trabajos que afirman la absorción en el visible para titanía dopada con nitrógeno (142, 143, 149). Esta capacidad ha sido puesta a prueba en la degradación de azul de metileno (150) y fenol (151). El dopado de F^- dentro de la estructura cristalina de TiO_2 ha recibido mucha atención recientemente. TiO_2 dopado con F^- usando NaF como fuente de fluoruro llevó a mejorar la actividad (152-154). Los F- TiO_2 han sido preparados también por *spray* pirólisis (155). A parte del aumento en la cristalinidad de la anatasa, la mejora se supone también por reducir la hidrofobicidad de la superficie de TiO_2 , que mejora la afinidad de TiO_2 hacia compuestos orgánicos por el reemplazamiento de grupos HO^- por F^- (156). La modificación de la hidrofobicidad también se ha obtenido por tratamiento con HF o F_2 (157).

- *adición de soportes inertes (158)*.

- *deposición de metales nobles (159-168)*. Los metales nobles llevan a los electrones fuera de la superficie del fotocatalizador evitando su recombinación con los huecos. Después de la excitación, se produce la transferencia de electrones desde el semiconductor al metal que acelera la captura de los electrones por los oxidantes, reacción que suele ser más lenta que la captura de los huecos por los reductores evitando la recombinación. El hueco es entonces libre para migrar a la superficie donde oxida al agua o a los compuestos orgánicos. El Pt/ TiO_2 (Pt depositado en titanía por impregnación o por reducción) es el sistema más estudiado. Por encima del contenido óptimo del metal, la eficiencia disminuye porque las partículas de Pt negativamente cargadas llegan a atraer a los huecos que recombinan con los electrones. Asimismo, se ha descrito que el TiO_2 dopado con platino genera también una reducción del ancho de banda óptico (169). En los últimos años, también se le ha prestado mucha atención a la deposición de oro (170-172). Sin

embargo, Pt y Au son muy caros por tanto, se necesita más investigación con metales de menor coste como Ni (173) y Ag (174).

- *acoplamiento de dos semiconductores con diferentes niveles de energía (175-182)*. El acoplamiento de semiconductores suministra un modo de aumentar la separación entre cargas y reducir la energía de excitación necesaria. En el acoplamiento CdS:TiO₂ la energía menor de 497 nm es suficiente para que un electrón deje la banda de valencia de CdS hacia la banda de conducción. El hueco permanece en CdS mientras el electrón es transferido a la banda de conducción del TiO₂. Las cargas separadas son libres de reaccionar con las especies adsorbidas en superficie. La mezcla de los óxidos de titanio y hierro es otro ejemplo donde también se ha observado un corrimiento de la absorción hacia zonas de menor energía (183).

- *síntesis de nuevos fotocatalizadores con cristalinidad alta (184) y menor tamaño de partícula (185)*. Sun y colaboradores (186) han obtenido que cuando el tamaño de partícula del TiO₂ disminuye de 30 nm a 10 nm, su actividad fotocatalítica para la degradación de fenol aumenta 45%.

Otras limitaciones ya destacadas también en la sección 1.2.3 que se encuentran a la hora de aplicar la fotocatálisis como técnica de depuración son: la baja velocidad de sedimentación de los fotocatalizadores que fuerzan a la inversión en métodos de recuperación de éste posteriormente al tratamiento y que la presencia de altas concentraciones de electrolito conduce a su coagulación (187) aumentando el tamaño de agregados.

1.2.5.3 Síntesis de materiales catalíticos

La síntesis de materiales catalíticos a medida, con las características deseadas, es uno de los principales retos de la ciencia de materiales y de la química del estado sólido hoy en día.

Las propiedades de los materiales están estrechamente relacionadas con el método de preparación que se utilice para su síntesis, de modo que cualquier cambio en los detalles del procesado puede conducir a modificaciones importantes en las propiedades del producto final. Por ello, la elección y el diseño del método de síntesis apropiado, controlando todas las variables posibles existentes, es muy importante para la obtención de materiales con las propiedades estructurales, superficiales y morfológicas deseadas. Son muchos los diferentes tipos de métodos que pueden utilizarse en la síntesis de materiales catalíticos. Schwarz y colaboradores (188) los engloban en tres bloques:

- de mezcla: donde el producto final se obtiene por medio de la mezcla de los reactivos adecuados en fase líquida u otras fases
- de transformación sólido-sólido

- de montaje: donde el material catalíticamente activo es anclado sobre un soporte y puede ser procesado de forma independiente a él y por tanto, al menos una parte de las propiedades mecánicas del catalizador final está controlada por el soporte pre-existente

El método cerámico (189) que se encuentra clasificado dentro de los métodos de mezcla sólido-sólido ha sido un método tradicionalmente muy utilizado. El producto resultante se obtiene de la mezcla homogénea y estequiométrica y calentamiento de los reactivos (óxidos, carbonatos u otra sal) en forma de polvo a temperaturas suficientemente altas para permitir la interdifusión y la reacción en estado sólido. En la mayoría de los casos, este método requiere altas temperaturas y largos tiempo de reacción. En este sentido se siguen las máximas de que:

- a alta temperatura todo reacciona con todo
- cuanto mayor sea la temperatura mejor se cumplirá la primera regla
- el producto puede ser cualquier cosa

Las reacciones en estado sólido se inician en las interfases, en los puntos de contacto entre reactivos, por lo que la fase producto constituye un impedimento cinético para que la reacción continúe, ya que los reactivos deben desplazarse a través de ella por difusión para volver a ponerse en contacto. Estas dificultades a menudo se traducen en la imposibilidad de obtener un producto completamente monofásico y homogéneo por este procedimiento. En este sentido Schäfer (189) en 1971 realizó un estudio crítico respecto a la problemática del trabajo preparativo en la Química del Estado Sólido de la época y destaca algunas dificultades y errores a que tales métodos conducen:

- no es posible controlar o explotar un reacción sin conocer su mecanismo
- las reacciones entres sólidos difícilmente producen compuestos puros ya que existen efectos accidentales (evaporación, reacción con el contenedor, etc.) que las perturban al alterar las proporciones deseadas de los reactivos de modo imprevisible
- no es fácil obtener monocristales aptos para estudios cristalográficos
- la utilización de métodos físico-matemáticos para corregir errores provenientes de preparaciones incorrectas no tiene sentido
- la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas y la de los metaestables es inaccesible

Adicionalmente, y dada la necesidad de la utilización de altas temperaturas, propiedades como el área superficial y la porosidad se ven drásticamente empobrecidas por los efectos de la sinterización, propiedades que son de gran importancia en el comportamiento y la actividad de los catalizadores.

Una de las características más significativas de los métodos actuales es la recuperación de la química a bajas temperaturas. La utilización de vías de síntesis alternativas en las que la reacción transcurre a temperaturas moderadas, permite sortear las dificultades de los métodos directos y además posibilita el acceso a fases completamente nuevas (estables solo a bajas temperaturas). Esta aproximación se denomina “chimie douce”, término que fue acuñado por Rouxel y Livage (191, 192) y podría traducirse como química suave. Con los métodos de vía húmeda (disolución) se consiguen importantes ventajas como la distribución homogénea de los componentes, una mayor reactividad, la disminución de la temperatura de reacción y del tiempo de tratamiento térmico y un menor tamaño de partícula con lo que se consigue una mayor densificación del producto final. Estos métodos dan la posibilidad de poder controlar tanto la estructura y microestructura, como la morfología de los productos. Es muy común entonces que diferentes métodos de preparación conduzcan a distintas fases cristalográficas. Entre estos métodos se encuentran: coprecipitación de precursores (193, 194), intercambio iónico (195), liofilización (196), “sputtering” (197), electroquímicos (198), procesos pirosol (199), síntesis solvotermal (200-202) y sol-gel (117-119, 203-208).

En el trabajo de investigación de esta tesis, se hace uso de dos métodos de vía húmeda: el método sol-gel y el método hidrotermal; que se describirán en detalle en el Capítulo 7.

1.3 OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS DOCTORAL

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es profundizar en el conocimiento de la Fotocatálisis Heterogénea como técnica de descontaminación en efluentes acuosos, su aplicabilidad y la incorporación de mejoras. En cada capítulo se presenta una breve introducción en la que se define el objetivo más específico que se pretende conseguir. Esta Tesis Doctoral se divide en dos partes bien diferenciadas:

Estudios de aplicabilidad: degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol

En una primera parte se hace uso de fotocatalizadores comerciales basados en TiO_2 y ZnO para la eliminación de tres contaminantes orgánicos en disolución que son considerados sustancias químicas peligrosas por la Agencia Medioambiental Americana (EPA). Como fotocatalizador basado en TiO_2 se toma el TiO_2 Degussa P25 y como fotocatalizador basado en ZnO uno de la casa comercial Adrich. Los tres contaminantes orgánicos considerados son: *m*-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol.

Este objetivo se aborda en este trabajo de Tesis Doctoral en los Capítulos 3-6. El Capítulo 3 hace un estudio de caracterización de los fotocatalizadores comerciales TiO_2 Degussa P25 y ZnO y de sus combinaciones con carbón activado. La combinación de ZnO con carbón activado se realizó debido a los buenos resultados sinérgicos recogidos en la bibliografía para la combinación con el dióxido de titanio. Además, se emplea el mismo carbón activado que el grupo de investigación ya había empleado para la combinación con el fotocatalizador TiO_2 Degussa P25, de manera que ha sido factible establecer la comparación. La caracterización es tanto estructural como de reactividad fotocatalítica para lo que se usa la sustancia química de referencia en la fotocatálisis de los compuestos fenólicos, el fenol. Los tres siguientes Capítulos se dedican a cada uno de los contaminantes. En general, todos presentan la misma estructura. Inicialmente se hace una breve introducción de para qué se usan estas sustancias y cuál es su peligrosidad además, se da un compendio de los antecedentes bibliográficos relacionados con la investigación sobre fotocatálisis aplicada a los contaminantes en cuestión. A continuación, se hace un estudio profundo de la degradación fotocatalítica de cada uno de ellos; primero con TiO_2 Degussa P25 y posteriormente con ZnO . Se optimizan variables como el pH inicial y la carga de fotocatalizador, se aplica el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood y los modelos de adsorción de Langmuir y el modelo de Freundlich, se estudia la interacción del contaminante con el fotocatalizador mediante espectroscopia infrarroja, se hacen modificaciones al proceso UV/fotocatalizador mediante la incorporación de carbón activado u oxidantes. Además, en el caso del *m*-cresol, se hace un estudio cinético y de adsorción comparativo con sus isómeros y se estudia el efecto de la copresencia de otros contaminantes.

Incorporación de mejoras: Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂

En la segunda parte, se trata de aportar mejoras a esta técnica de oxidación avanzada en el área de la síntesis de nuevos fotocatalizadores. Como se menciona en la Introducción los fotocatalizadores actuales presentan entre otras, la limitación de que aprovechan menos del 5% de la energía solar ya que no son eficientes bajo luz visible. Específicamente los fotocatalizadores basados en ZnO presentan una alta inestabilidad química bajo luz y radiación y el fotocatalizador basado en el dióxido de titanio, TiO₂ Degussa P25, presenta una velocidad de sedimentabilidad muy baja, lo que obligaría a realizar inversiones en infraestructura que permitan efectuar eficazmente un post-tratamiento físico de separación del fotocatalizador a partir de sus suspensiones acuosas reactivas. Este objetivo se aborda en los Capítulos 7-10. Los métodos de síntesis empleados que se describen más específicamente en estos capítulos son el método sol-gel y el método hidrotermal. El método sol-gel es un método tradicionalmente usado en la síntesis de fotocatalizadores sin embargo, el método hidrotermal ha sido menos empleado. En el Capítulo 7 se desarrolla una nueva síntesis por el método sol-gel y una combinación sol-gel e hidrotermal que permite comparar el efecto del tratamiento hidrotermal sobre los fotocatalizadores. Se hace un profundo estudio tanto de caracterización estructural como de reactividad fotocatalítica. En el Capítulo 8 se pretende mejorar la fotoactividad del fotocatalizador óptimo obtenido en el Capítulo 7 mediante la deposición de plata por impregnación y por fotodeposición. Mientras que en el Capítulo 9 se opta por una modificación de la síntesis desarrollada en el Capítulo 7 mediante la incorporación de los ácidos sulfúrico, nítrico, acético y fluorhídrico. Se desarrolla un amplio estudio del efecto de cada uno de estos ácidos en la estructura y actividad de los fotocatalizadores obtenidos.

Por último, en el Capítulo 10 se comparan en las mismas condiciones los fotocatalizadores comerciales TiO₂ Degussa P25, ZnO y dos de los fotocatalizadores sintetizados en esta Tesis Doctoral en la eliminación de fenol, *m*-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol con objeto de probar la multiactividad de los nuevos fotocatalizadores y compararla con la de los fotocatalizadores comerciales.

Antes de meternos de lleno en estos dos objetivos, el Capítulo 2 se dedicada a la descripción de los materiales, instrumentos y metodología usados en este Trabajo de Tesis Doctoral.

Finalmente, en el Capítulo 11 se recogen las conclusiones finales que no es más que el compendio de conclusiones que se han obtenido en cada uno de los capítulos.

1.4 REFERENCIAS

1. J. J. Rodríguez, A. Irabien, Los Residuos Peligrosos: Caracterización, tratamiento y gestión. Ed. Síntesis (1999).
2. C. O. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, Contaminación Ambiental, Ed. Thomson (2002).
3. http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/index_es.htm.
4. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671.
5. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marota, Catal. Today 53 (1999) 51.
6. G. R. Peyton in Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies, N. M. Raman, F. F. Christian, K. P. Canter, Lewis Publishers (1990).
7. D. F. Ollis, H. E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalysss Fundamentals and Applications, N. Serpone, E. Pelizzetti (eds.) John Willey and Sons (1989).
8. S. J. Masten, S. H. R. Davies. Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 181.
9. W. H. Glaze, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 224.
10. X. Domenech, W. F. Jardim, M. I. Litter, Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, en Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, CYTED VII-G, M. A. Blesa Ed., La Plata, Argentina (2001).
11. P. Scott, D. F. Ollis, Environ. Prog. 14 (1995) 88.
12. S. Parsons, Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment; IWA Publishing, London (2004).
13. S. E. Braslavsky, K. N. Houk, Pure Appl. Chem. 60 (1988) 1055.
14. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
15. N. Serpone, D. Lawless, E. Pelizzetti (eds), Kluwer Acad. Publ., The Netherlands (1996) 657-674.
16. M. A. Fox, M. T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341.
17. M. Graetzel, Heterogeneous Photochemical Electron Transfer, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
18. A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735.
19. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 1522-1529.
20. D. M. Blake, Bibliography of Work on The Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. In: National Renewable Energy Laboratory, (2001) 1-158.
21. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2001) 102-116.

22. J. Araña, E. Pulido Melián, V. M. Rodríguez López, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 520-528.
23. J. Araña, V. M. Rodríguez López, E. Pulido Melián, M. I. Suárez Reyes, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, Catal. Today 129 (2007) 177-184.
24. K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, Chemosphere 48 (2002) 1047-1060.
25. M. Petrovic, S. González, D. Barceló, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 685.
26. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Environ. Int. 35 (2009) 402.
27. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catal. Today 147 (2009) 1-59.
28. S. Malato, J. Blanco, "Solar Detoxification", United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, (2003).
29. A. Mills, A. Belghazi, D. Rodman, Wat. Res. 30 (1996) 1973-1978.
30. A. Mills, S. LeHunte, J. Photochem. Photobiol. A 108 (1997) 1-35.
31. G. S. Shephard, S. Stockenstrom, D. de Villiers, W. J. Engelbrecht, G. F. S. Wessels, Wat. Res. 36 (2002) 140-146.
32. B. M. Bartschat, S. E. Cabaniss, F. M. M. Morel, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 284-294.
33. H. S. Shin, S. W. Rhee, B. H. Lee, C. H. Moon, Org. Geochem. 24 (1996) 523-529.
34. C. T. Chiou, R. L. Malcolm, T. I. Brinton, D. E. Kile, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 502-508.
35. S. Tanaka, K. Oba, M. Fukushima, K. Nakayasu, K. Hasebe, Anal. Chim. Acta 337 (1997) 351-357.
36. M. Fukushima, K. Tatsumi, K. Morimoto, Environ. Toxicol. Chem. 19 (2000) 1711-1716.
37. A. J. Motheo, L. Pinhedo, Sci. Total Environ. 256 (2000) 67-76.
38. J. C. Kruithof, M. A. Vandergaag, D. Vanderkooy, Acs Symposium Series 219 (1989) 663-680.
39. J. R. Meier, H. P. Ringhand, W. E. Coleman, K. M. Schenck, J. W. Munch, R. P. Streicher, W. H. Kaylor, F. C. Kopfler, Environ. Health Perspect. 69 (1986) 101-107.
40. A. D. Nikolaou, T. D. Lekkas, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 29 (2001) 63-77.
41. D. A. Reckhow, P. C. Singer, R. L. Malcolm, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1655-1664.
42. X. Xu, H. Zou, J. Zhang, Wat. Res. 31 (1997) 1021-1026.
43. B. R. Eggins, F. L. Palmer, J. A. Byrne, Wat. Res. 31 (1997) 1223-1226.
44. W. Hongbin, X. Dimir, Acta Sci. Circumst. 18 (1998) 161-166.
45. Y. H. Hsien, C. F. Chang, Y. H. Chen, S. Cheng, Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 241-249.
46. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.
47. M. Bekbolet, Z. Boyacioglu, B. Ozkaraova, Wat. Sci. Technol. 38 (1998) 155-162.

48. M. Bekbolet, G. Ozkosemen, *Wat. Sci. Technol.* 33 (199) 189-194.
49. C. Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S. E. Friberg, J. Sjoblom, *J. Disp. Sci. Technol.* 20 (1999) 643-661.
50. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Chemosphere* 51 (2003) 925-933.
51. R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 39-48.
52. C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Mar. Chem.* 58 (1997) 361-372.
53. R. L. Ziolli, W. F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 147 (2002) 205-212.
54. A. Mills, S. K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2002) 233.
55. M. Salaices, B. Serrano, H. I. Lasa, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3-15.
56. C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494-500.
57. T. Pandiyan, O. M. Rivas, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146 (2002) 149-155.
58. A. M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.
59. G. Dae Lee, S. K. Jung, Y. J. Jeong, *Appl. Catal. A: Gen.* 239 (2003) 197-208.
60. E. Leyva, E. Moctezuma, M. G. Ruíz, L. Torres-Martínez, *Catal. Today* 40 (1998) 367-376.
61. B. Barbara, C. Andrea, *Chemosphere* 10 (1995) 1861-1874.
62. K. Mohamed, Z. Asma, B. Rachid, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 61-70.
63. K. Okamoto, Y. Yasunori, T. Hirok, T. Masahi, T. Akira. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015-2022.
64. G. Sivalingam, M. H. Priya, G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 67-76.
65. E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 211-216.
66. J. M. Herrmann, *Catal. Today* 24 (1995) 157-164.
67. D. F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* 593-622, Kluwer Academic Publishers, 1991.
68. F. P. Hansen, R. P. Graig, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 212.
69. V. K. Grupta, C. K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V. K. Sain, *Wat. Res.* 37, (2003) 4038-4044.
70. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, *J. Chem.* 15 (1990) 351-359.
71. C. E. McGeever (1983) Master's thesis. University of California at Davis.
72. K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 48 (1989) 155-159.
73. K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *N. J. Chem.* 13 (1989) 5-7.
74. C. Maillard, C. Guillard, P. Pichat, *Chemosphere* 24 (1992) 1085-1094.
75. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M. I. Maldonado. *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 347-360.
76. K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 54 (1990) 113-118.

77. J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. D. Mansilla, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 205-211.
78. S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 163-174.
79. A. R. González-Elipe, G. Munuera, J. Soria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 748.
80. W. M. Draper, D.G. Crosby, *J. Agric. Food Chem.* 29 (1981) 699-702.
81. C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 798-806.
82. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M. I. Maldonado, *Appl. Catal. B: Environ.* (1998) 347-356.
83. P. Pichat, C. Guillard, L. Amalric, A. Renard, O. Plaidy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 391.
84. G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Faraday trans I* 75 (1979) 736.
85. G. Munuera, A. R. González-Elipe, J. Soria, J. Sanz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* 76 (1980) 1535.
86. Y. Wang C. S. Hong, *Wat. Res.* 33 (1999) 2031-2036.
87. O. E. Kartal, M. Erol, H. Oguz, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 645-649.
88. I. Akmeahmet, Y. Ynel, *J. Environ. Sci. Health A* 31 (1996) 123.
89. I. R. Bellobono, A. Carrara, B. Barni, A. Gazzotti, *J. Photochem. Photobiol. A* 84 (1994) 83.
90. K. Hofstadler R. Bauer S. Novalic, G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670.
91. Z. Mengyeu, C. Shifu, T. Yaowu J., *Chem. Tech. Biotechnol.* 64 (1995) 339.
92. C. K. Grätzel, M. Jirousek, M. Grätzel, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375-387.
93. C. Minero E. Pelizzetti S. Malato J. Blanco, *Sol. En.* 56 (1996) 411.
94. A. V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 906-913.
95. P. D. Goulden, D. H. J. Anthony, *Anal. Chem.* 50 (1978) 953.
96. F. Nidal, *Wat. Res.* 12 (1978) 1123.
97. J. H. McKenna, P. H. Doering, *Marine Chem.* 48 (1995) 109.
98. R. Godec, K.O'Neill, F. Hutte, *Ultrapure Water, Dic.* (1992) 17.
99. P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 163.
100. I. M. Kolthoff, I. K. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055-3059.
101. G. R. Peyton, *Mar. Chem.* 41 (1993) 91.
102. L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 59-65.
103. S. Wang, F. Shiraishi, K. Nakano, *J. Chem. Eng.* 87 (2002) 261-271.
104. R. R. Giri, H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami, S. Taniguchi, *Chemosphere* 66 (2007) 1610-1617.

105. T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6 (2005) 264-273.
106. M. J. Farre, M. I. Franch, S. Malato, J. A. Ayllon, J. Peral, X. Domenech, *Chemosphere* 58 (2005) 1127-1133.
107. E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domenech, J. Peral, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 169-177.
108. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
109. J. R. Bolton, *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc. London, Ontario, Canada.
110. C. Cooper, R. Burch, *Wat. Res.* 33 (1999) 3695-3700.
111. Y. Yang, J. Ma, Q. Zin, X. Zhai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007) 41-48.
112. F. J. Beltran, F. J. Rivas, O. Gimeno, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 973-984.
113. H. Tahiri, N. Serpone, R. Le Van Mao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93 (1996) 199.
114. A. L. Pruden, D. F. Ollis, *J. Catal.* 82 (1983) 404.
115. M. I. Cabrera, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043.
116. R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. S. Ekloff, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 111 (1997) 65-74.
117. D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramics Materials*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
118. X. Z. Ding, X. H. Liu, *Mater. Sci. Eng. A* 224 (1997) 210.
119. C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Polyhedron* 17 (1998) 3131.
120. A. Heller, *Adv. Chem. Res.* 28 (1995) 503-508.
121. A. L. Linesbiger, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
122. N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J. M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 643-652.
123. G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8054-8059.
124. H. Tributsch, *Photoelectrocatalysis In: Photocatalysis: fundamentals and applications*, N. Serpone, E. Pelizzetti (eds.), New York Wiley (1989) 339-384.
125. H. Tributsch, N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, USA (1989).
126. K. Vinodgopal, D. Wynkoop, P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1660-1666.
127. Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 1-9.
128. K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop, P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1660.
129. J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2394.

-
-
130. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
 131. T. Wu, C. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5845.
 132. B. Liu, T. Wu, T. Lin, J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1379.
 133. J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6557-6561.
 134. J. Soria, J.C. Conesa, V. Auguliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Scalafani, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 274-282.
 135. M. Kaise, M. Nagai, K. Touthasi, S. Kolado, S. Nimura and O. Kikuchi, *Langmuir* 10 (1994) 1345-1347.
 136. S. D. Mo, K. G. Lin, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 1309.
 137. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
 138. M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
 139. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Auki, *J. Photochem. Photobiol. A* 146 (2001) 129-132.
 140. L. Ping, Z. Xu, X. Sun, J. Shang. W. Cai, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 308.
 141. T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara, Y. Iriyama, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4201.
 142. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, T. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269-271.
 143. T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 403.
 144. J. L. Gole, J. D. Scout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1230.
 145. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 115.
 146. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156.
 147. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.* 32 (2003) 330.
 148. M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, *Mater. Lett.* 5 (2006) 693-697.
 149. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 5 (2003) 483.
 150. Z. Zhao, Q. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 1.
 151. Z. Wang, W. Cai, X. Hong, X. Zhao, F. Xu, C. Cai, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 223.
 152. J. S. Park, W. Choi, *Langmuir* 20 (204) 11523-11527.
 153. C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir* 16 (2000) 2632-2641.
 154. C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir* 16 (2000) 8964-8972.
 155. D. Li., H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N.K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.* 126 (2005) 69-77.
 156. Q. Yuan, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, *Separ. Purif. Technol.* 24 (2001) 309-318.

157. T. K. Pong, J. Besida, T.A. O'Donnell, D.G. Word D.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 308-313.
158. J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann, *Carbon* 37 (1999) 1970.
159. M. Sadeghi, W. Liu, T.G. Zhong, P. Stravropoulos, B. Levy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19466-19474.
160. I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 187-201.
161. B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5985-5992.
162. J. Lee, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 2005 109 7399-7406.
163. T. Sakata, T. Hawaii, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 50-54.
164. J. Abrahams, R.S. Davidson, C. Morrison, *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 29 (1985) 353-361.
165. A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Otan, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 637
166. S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, *Wat. Res.* 38 3001-3008
167. K. V. Subba Rao, B. Lavédrine, P. Boule, *J. Photochem Photobiol. A* 154 189-193.
168. R. P. S. Suri, J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram, M.E. Mullins, *Wat. Environ. Res.* 65 (1993) 665-673.
169. M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová, L. Lapčík, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 61 (1991) 399.
170. A. Centeno, M. C. Hidalgo. M. I. Domínguez, J. A. Navío, J. A. Odriozola, *Catal. Lett.* 123 (2008) 198-206.
171. Z. Li, J. Bian, Y. Zhu, H. Huo, Y. Li, J. Lu, *Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4538-4539.
172. C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12840-12847.
173. H. Tseng, M. C. Wei, S. F. Hsiung, C. W. Chiou, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 160-167.
174. J. Wang, H. Zhao, X. Liu, X. Li, P. Xu, X. Han, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1052-1056.
175. C. H. Wu, *Chemosphere* (2004) 601-608
176. H. M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, *J. Chem. Eng.* 113 (2005) 65-72.
177. N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1984) 191-194.
178. E. Borgarello, R. Tercian, N. Serpone, E. Pelizzetti, M. Barbeni, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2135-2137.
179. Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid Stat. Chem.* 108 (1994) 198-201.

180. M. Sadeghi, W. Liu, T.G. Zhong, P. Stavropoulos, B. Levy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19466-19474.
181. C. Martin, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Catal. Lett.* 49 (1997) 235-243.
182. S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 153-159.
183. D. Bahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, D. Wiechgrebe, R. Goslich, D. Ollis y Ekabi (eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1994).
184. Y. V. Kolenko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal B: Environ.* 54 (2004) 51-58.
185. S. C. Chan, M. A. Bartau, *Langmuir* 21 (2005) 5588-5595.
186. F. Y. Sun, M. Wu, W. Z. Li, X. Y. Li, W. Z. Gu, F.D. Wang, *Chin. J. Catal.* 19 (1998) 229-233.
187. R. Candal, S. Bilmes, M. A. Blesa, editores: B. Sánchez Cabrero y M. A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 4 (2004) 97-122.
188. J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* 95 (1995) 477.
189. L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.* 34 (1989) 237.
190. H. Schäfer, *H. J. Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 10 (1971) 43.
191. J. Rouxel, J. Livage, *Rev. Chimie Miner.* 21 (1984) 283.
192. J. Rouxel, J. Livage, *J. Solid Stat. Chem.* 64 (1986) 242.
193. C. D. Candler, C. Roger, M. J. H. Smith, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
194. K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan, C. N. Rao, *J. Solid Stat. Chem.* 58 (1985) 29.
195. B. C. Tofield, *Intercataltion Chemistry*, M.S. Whittingham & A.J. Jacobson Eds., Academic Press, New York (1982).
196. T. F. Tadros (ed.), *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press, Londres (1987).
197. P. Loebel, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solids Films* 251 (1994) 72.
198. C. N. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
199. M. Langlett, J. C. Joubert, *Chemistry of Advanced Materials*, C. N. R. Rao (ed.), Blackwillell, Oxford (1992).
200. R. S. Sapiieszko, E. Matijevic, *Corrosion*, 36 (1980) 522.
201. J. M. Rooymans, *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P. Hagenmuller (ed.), Academic Press, New York (1972).
202. C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, B.C. Choi, H. J. Seo, *J. Cryst. Growth* 257 (2003) 309.
203. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc., New York (1990).

- 204.** L. L. Hench, J. K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- 205.** A. C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998).
- 206.** L. Klein (ed.), Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes, Park Ridge, New York (1985).
- 207.** J. Livage, M. Henry, C. Sánchez, Prog. Solid St. Chem. 18 (1988) 259.
- 208.** J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem. 77 (1992) 153.

Capítulo 2

Materiales, instrumentos y metodología

2. MATERIALES, INSTRUMENTOS Y METODOLOGÍA

2.1 REACTIVOS

A continuación aparecen los detalles de los reactivos comunes para gran parte de este trabajo de Tesis Doctoral. Los reactivos más específicos se detallan en los correspondientes apartados.

Contaminantes

Fenol	≥99.0%	Sigma P-3653
<i>m</i> -cresol	≥99.0%	Fluka 00656
<i>o</i> -cresol	≥99.5%	Fluka 60990
<i>p</i> -cresol	≥99.0%	Fluka 61030
2,4-diclorofenol	≥97.0%	Fluka 36130
Ácido ftálico	≥99.5%	Fluka 80010

Oxidantes

Peróxido de hidrógeno	35%	Scharlau H101381000
Peroxodisulfato sódico	≥98%	Panreac 143396

Ozono: generador de ozono AZCO Industrias Ltd.

Fotocatalizadores comerciales

TiO ₂ Degussa P25	≥99.5%	Degussa-HÜLS AG, TITANDIOXID P25
ZnO	≥99.9%	Aldrich 20553-2
Carbón activado		Panreac 211337

2.2 TÉCNICAS DE SÍNTESIS

Los procedimientos de síntesis seguidos en la segunda parte de este trabajo son descritos dentro de los propios capítulos. Por tanto, a continuación solo se dan detalles de los materiales específicos usados para tal fin.

Los productos químicos usados específicamente en esta parte son:

Isopropanol	99.9%	Panreac 361090.1612
Tetraisopropóxido de titanio	97%	Aldrich 20527-3
Ácido sulfúrico	96%	Panreac 211058
Ácido fluorhídrico	40%	Panreac 213070

Ácido nítrico	69%	Normapur VWR 20425
Ácido acético	$\geq 99.8\%$	Panreac 361008
Nitrato de plata	$>99.8\%$	Panreac 131459

Filtros de acetato de celulosa Whatman, Schleicher & Schuell N° 5, referencia 1005110.

2.2.1 Reactor hidrotermal

El reactor hidrotermal que se muestra en la Figura 1, ha sido diseñado y construido por los técnicos del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla. Consta de un vaso de teflón que se introduce en un cilindro de acero provisto de una rosca para el cierre hermético con la tapa de acero del reactor hidrotermal. Se ha estimado que para un volumen de 150 mL, la presión que se genera es de unos 198.48 KPa (1).



Figura 1: Reactor hidrotermal

2.2.2 Reactor de fotodeposición

Se utiliza un reactor con iluminación interna de la casa Photochemical Reactors Ltd. (referencia 3308). El reactor es de borosilicato y tiene una capacidad de 400 mL. La fuente de iluminación consiste en una lámpara de mercurio de media presión cuya potencia nominal es de 400 W (referencia 3040). Esta fuente emite radiación predominantemente a 365-366 nm. También, emite cantidades menos importantes a 254, 265, 270, 289, 297, 302, 313 y 334 nm en

la región ultravioleta y, a 405-408, 436, 546 y 577-579 nm en la región visible. La lámpara se coloca en el interior de una camisa de cuarzo (referencia 3230) que se mantiene refrigerada.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

A continuación se describen brevemente las técnicas y equipos de caracterización empleadas para estudiar los fotocatalizadores obtenidos y empleados en este trabajo.

2.3.1 Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poro

La determinación del área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) (2, 3) de las muestras se ha realizado en un analizador Micromeritics ASAP 2010. Los datos se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77.35 K). El área superficial BET fue calculada asumiendo una sección de cruce de 0.162 nm² para la molécula de nitrógeno. El cálculo de la distribución de tamaños de mesoporos se realizó aplicando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (4) a la rama de desorción de las isotermas, usando la ecuación de Halsey (5) y asumiendo un modelo de poro cilíndrico. La valoración de posible microporosidad se realizó por representación de la curva *t* (Ecuación 2.1) (6), usando la correlación de Harkins-Jura para *t* (espesor de la capa adsorbida) como función de *p/p_o*. Las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a las medidas a 150 °C durante una hora, bajo vacío en corriente de N₂ seco.

$$t = \left(\frac{13.9900}{0.0340 - \log(P/P_o)} \right)^{0.5} \quad (2.1)$$

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

La caracterización estructural de todas las muestras se ha realizado por la técnica de difracción de rayos X de polvo (7, 8). Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro Siemens modelo D-501, empleando la radiación K α del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con filtro de Ni y monocromador de grafito. En todos los casos los difractogramas se realizaron haciendo un barrido de forma continua entre los ángulos 2θ 10° y 80°, con toma de datos cada 0.05° y con un tiempo de permanencia en cada ángulo de un segundo. Por otra parte, los DRX con temperatura programada se llevaron a cabo en un difractómetro de la casa Philips modelo X'Pert Pro equipado con una cámara de calentamiento Anton Parr HTK 1200. El programa fue de 10 °C/min

hasta 800 °C registrando los difractogramas cada 50 °C con un intervalo angular que va desde 20° a 40°, con 0.05° de paso por segundo.

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se llevó a cabo mediante las fichas JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standard Data Cards). El tamaño de cristal de las muestras se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar el tamaño del cristal. Los picos se ajustaron a una función Voigt y se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \cos \theta \cdot L} \quad (2.2)$$

donde L es el ancho de pico a media altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X, 0.15406 nm, y θ el ángulo de difracción.

2.3.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 100 equipado con una esfera integradora y usando BaSO₄ como referencia. Las medidas de reflectancia difusa se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) (9-11), que relaciona la reflectancia difusa del material (R), con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s} \quad (2.3)$$

Una vez transformados con la función de Kubelka-Munk, los espectros han sido normalizados para evitar las diferencias debidas a la concentración de la muestra en la pastilla de BaSO₄. A partir de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk (12, 13), se ha calculado el ancho de la banda de energías prohibidas (*band gap*) de todas las muestras mediante el método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas (14), por representación de la función $(F(R_\infty) E)^{1/2}$ vs E (energía de la radiación). La extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada igual a cero da una estimación del valor del umbral de energías prohibidas.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para el estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un microscopio Philips CM200 que trabaja a 200 kV y que tiene una resolución estructural nominal de 0.21 nm. La preparación de los polvos para la observación consistió en la dispersión en etanol por ultrasonido y su deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito. Se observa la microestructura de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros (15-17).

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se empleó un microscopio Hitachi S-4800 equipado con un detector de energías dispersivas de rayos X (EDX) modelo XFlash 4010, Bruker-AXS para microanálisis cuantitativo de las muestras. Igualmente que en TEM, las muestras fueron dispersadas en etanol por ultrasonido y depositadas sobre las rejillas de cobre sin necesidad de posterior recubrimiento de oro. Se utilizó principalmente para observar la morfología de los materiales estudiados aunque también para ver al dispersión de los depósitos metálicos (18-20).

2.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El equipo utilizado es Leybold Heraeus LHS-10 provisto de un analizador de electrones hemisférico (EA-200 MCD) equipado con un cañón de rayos X con ánodo dual de aluminio y magnesio, y dotado de precámara de preparación (150 °C, $< 2 \cdot 10^{-8}$ Torr) y cañón de iones para desbastado superficial. Las señales que se obtienen se recogen en un ordenador Hewlett-Packard modelo 1000E. Las muestras se prepararon en un portamuestras plano de superficie 6x12 mm, manteniéndolas en la cámara de análisis a una presión residual de 10^{-9} Torr para evitar la adsorción de agua en el sólido y evaluar así solo el oxígeno contenido en la muestra estudiada. La energía del analizador se mantuvo en el modo de energía constante a 50 eV, y como fuente de excitación se empleó la $K\alpha$ del aluminio ($h\nu = 1253.6$ eV) en 120 W y 30 mA. Como referencia interna se utilizó la señal del carbono $1s$ (284.6 eV) de impurezas presentes.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición superficial de los materiales que se estudian, así como de los estados de oxidación de los elementos que los componen (21-24).

2.3.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado ha sido de la marca UNICAM, modelo RS/1. La región del espectro registrada ha sido fundamentalmente $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ para estudiar la interacción de las moléculas ensayadas con los fotocatalizadores y la superficie de éstos. Para impregnar los fotocatalizadores con los contaminantes, los fotocatalizadores se mantienen en oscuridad y agitación durante un tiempo determinado en disoluciones de las sustancias en cuestión. Los fotocatalizadores, recuperados por filtración se colocan entre dos ventanas de CaF_2 para su medida. La resolución ha sido de 2 cm^{-1} y la velocidad de movimiento de los espejos de 10 y 6.2 kHz. El espectro del agua se sustrae de todos los espectros y también se realiza el espectro de la sustancia pura como referencia.

2.3.8 Determinación del tamaño de agregados

Se utilizó el procedimiento basado en la dispersión de la radiación de un láser al incidir sobre una suspensión de la muestra en agua MilliQ. El equipamiento utilizado para las mencionadas medidas fue el modelo Mastersizer de la casa Malvern Instruments Ltd.

2.3.9 Análisis térmicos

El equipo se trata de una termobalanza Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond. La pérdida de masa en función de la temperatura (TGA) se realiza simultáneamente con las medidas de análisis térmico diferencial (DTA). Los estudios se realizaron en aire, utilizando crisoles de alúmina para la referencia y la muestra, hasta 1000°C con unas rampas de calentamiento/enfriamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.10 Determinación de la sedimentabilidad

En una probeta graduada de capacidad para 500 mL de 27 cm de altura y 5 cm de diámetro, se vierte una suspensión $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ del fotocatalizador en agua a pH natural. Se van extrayendo muestras de 20 mL a mitad de altura de la superficie cada 30 min. Las muestras se evaporan en vasos de precipitados previamente pesados y se determina el peso del fotocatalizador por diferencia de pesada. Asumiendo que la suspensión es homogénea en el tiempo, se determina el fotocatalizador en suspensión y por diferencia el que ha sedimentado.

2.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

Los ensayos de adsorción de los contaminantes sobre los fotocatalizadores fueron llevados a cabo en oscuridad y bajo agitación (450 rpm) en un reactor cilíndrico de vidrio (Trallero & Schlee, 10 cm de diámetro) equipado con un termostato (Heto 21 DT-1) que mantiene la temperatura a 20°C. En todos los estudios de adsorción se usó una concentración de 2 g·L⁻¹ de fotocatalizador y concentraciones variables de contaminante. El pH fue ajustado previamente al pH óptimo de degradación fotocatalítica. Alícuotas por triplicado fueron tomadas a tiempos superiores al mínimo requerido para el equilibrio (aprox. 30 min) (25, 26), y filtradas a través de un filtro de jeringa de 0.45 µm. Las concentraciones de sustrato en el equilibrio se determinan por HPLC en las mismas condiciones que en los estudios de cinética.

2.5 ESTUDIOS DE FOTOACTIVIDAD

2.5.1 Reactores

En este trabajo de Tesis Doctoral, se han utilizado dos sistemas de reactores fotocatalíticos cuyos esquemas se muestran en la Figura 2. Ambos son reactores discontinuos, uno de ellos con iluminación externa y el otro reactor con la lámpara situada en su interior. A continuación, se describen con más detalle.

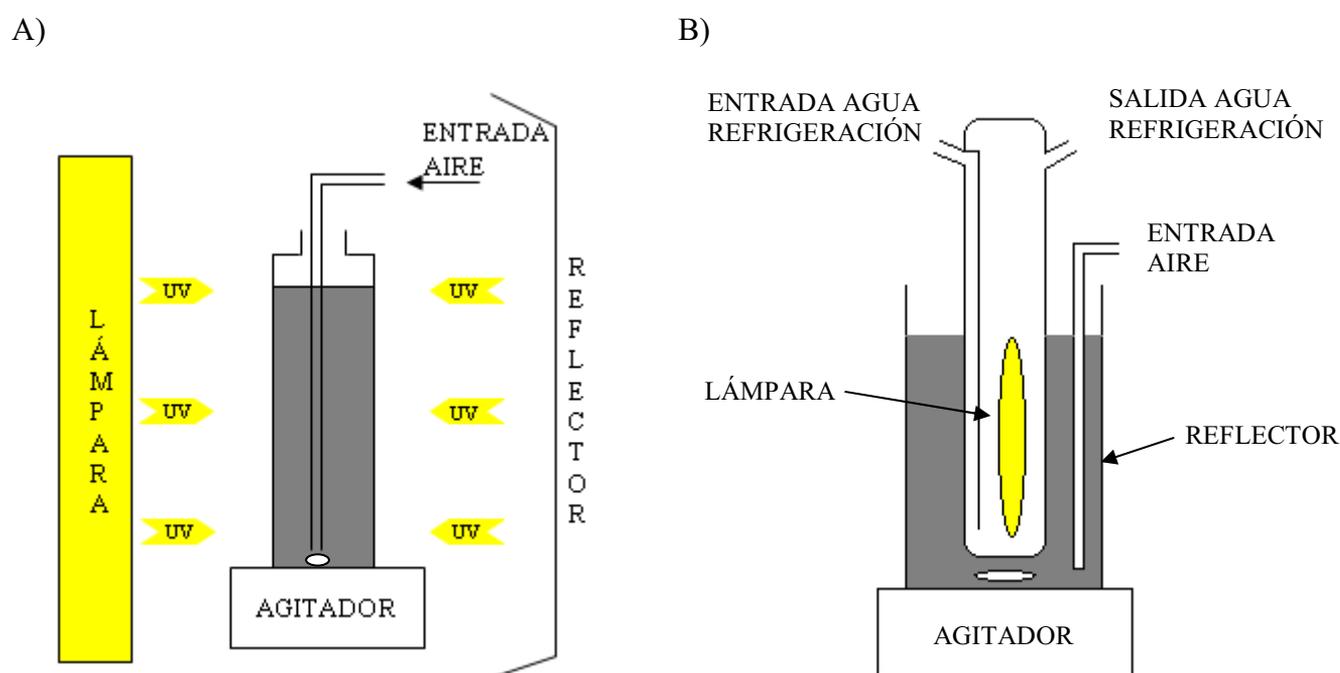


Figura 2: Esquema de los reactores fotocatalíticos discontinuos usados en este trabajo: A) reactor con iluminación externa y B) reactor con iluminación interna.

El reactor que se muestra en la Figura 2A) ha sido utilizado en la primera parte de este trabajo. Consiste en un frasco lavador de gases suministrado por Hermanos Álamo, S.L. referencia 0151610 de vidrio borosilicato con capacidad de 500 mL. La fuente de iluminación externa consiste en una lámpara Philips HB175 equipada con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno colocada a 15 cm del reactor. Tanto el reactor como la lámpara se muestran en la Figura 3. El espectro de irradiancia de la lámpara se muestra en la Figura 4. Como vemos emite entre 300 y 400 nm con un máximo en 365 nm. En la parte trasera del reactor se coloca un reflector equidistante con la lámpara con objeto de aumentar la eficiencia de la radiación.

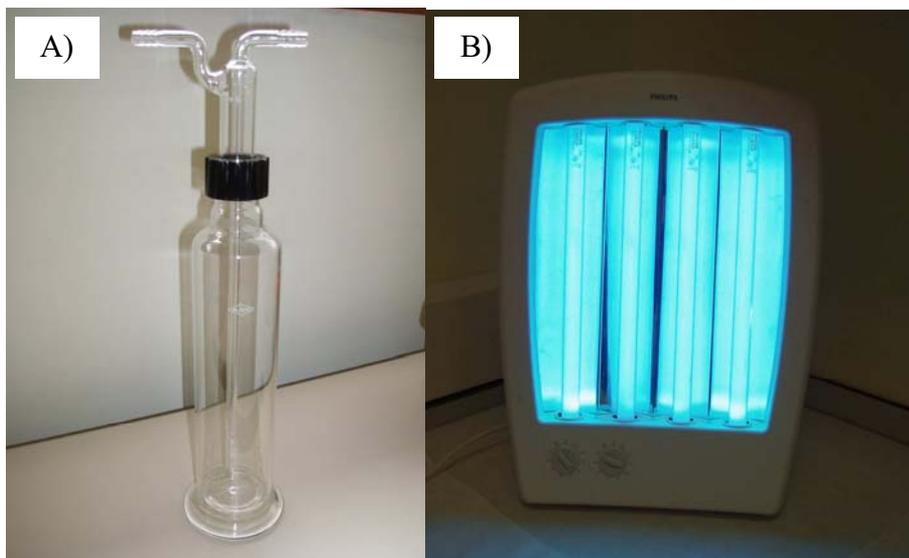


Figura 3: A) Reactor fotocatalítico y B) lámpara Philips HB 175.

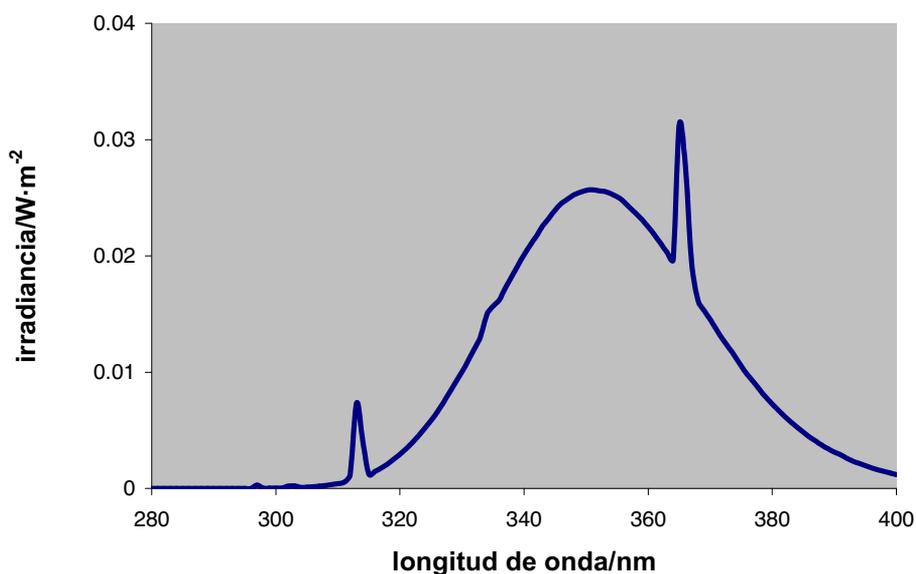


Figura 4: Espectro de irradiancia de la lámpara Philips HB 175 suministrado por Philips.

En la segunda parte de este trabajo de Tesis Doctoral se ha utilizado el reactor cuyo esquema se muestra en la Figura 2B).

Se trata de un reactor con iluminación interna (Figura 5) que consiste en un vaso de vidrio borosilicato con capacidad de 1 L de 18 cm de alto y 10 cm de diámetro. La fuente de iluminación se trata de una lámpara de mercurio de Philips HPK 125 W ($2.9 \cdot 10^{15}$ fotones \cdot cm 2 \cdot s $^{-1}$) que se encuentra en el interior de una camisa de vidrio (Trallero & Schlee) refrigerada. El espectro de irradiancia se muestra en la Figura.6. La pared externa del reactor se cubre con el reflector para aumentar la eficiencia de la radiación protegiéndonos al tiempo de los efectos perjudiciales de la misma.



Figura 5: Imagen del sistema fotocatalítico usado en la 2º parte de esta Tesis.

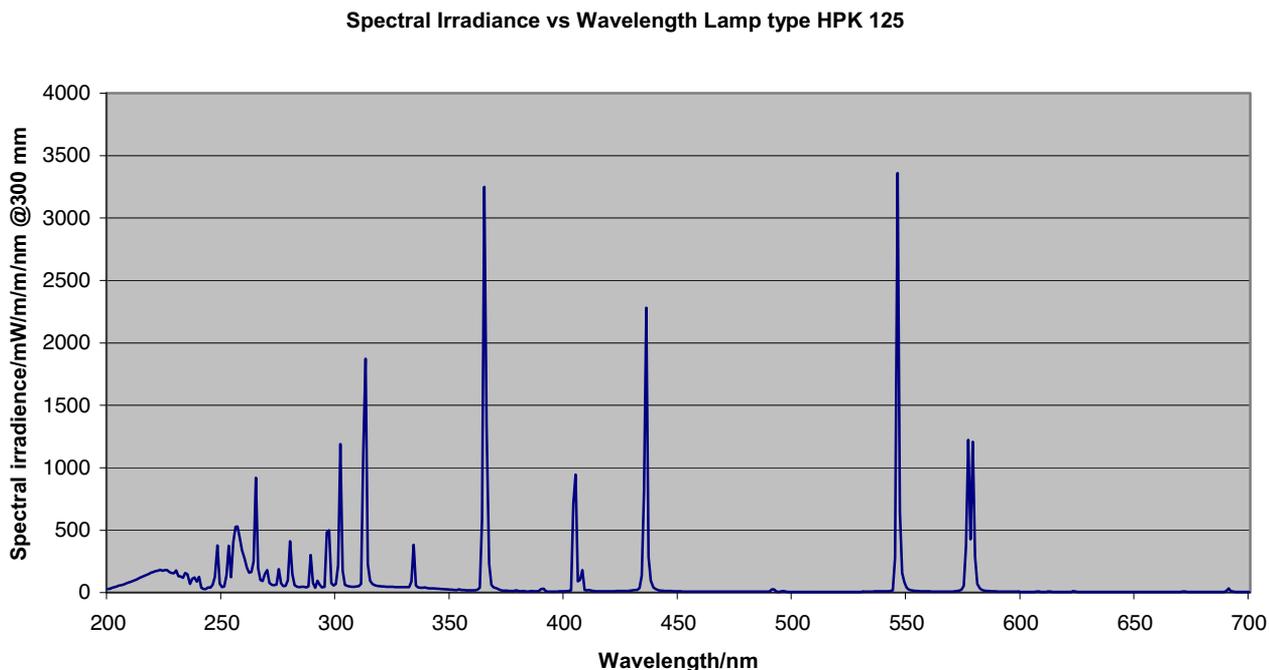


Figura 6: Espectro de irradiancia de la lámpara Philips HPK125 W suministrado por Philips.

2.5.2 Protocolo de degradación

Antes de comenzar el ensayo fotocatalítico se ajusta el pH de la suspensión en presencia del contaminante. Para lo cual se usa un pH-metro Crison modelo BASIC 20 y disoluciones de hidróxido sódico ($\geq 97\%$ Sigma-Aldrich 22146-5) y ácido sulfúrico (96% Panreac 211058). Previo al comienzo de la reacción de fotocatalisis, dicha suspensión con el pH ajustado se mantiene en oscuridad durante 30 min para garantizar que se consigue la condición de equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. La agitación a 450 rpm y el burbujeo de aire suministrado por un compresor capaz de producir un flujo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ se mantienen durante todo el proceso. A cada intervalo de tiempo prefijado se procede a la extracción de alícuotas muestrales y el ensayo se controla, de esta forma, durante 90 – 120 min. El intervalo de muestreo viene determinado por la concentración inicial de contaminante y la cinética de la fotodegradación. Las muestras se extraen por medio de una jeringa e inmediatamente se filtran con filtros de jeringa Millipore de $0.45 \mu\text{m}$ de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el análisis posterior de las muestras.

2.5.3 Técnicas de análisis

2.5.3.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Los equipos utilizados son de la casa comercial VARIAN, con detectores espectrofotométricos en la región ultravioleta-visible. Se disponen de dos módulos de detección: Varian 9050 y Varian Pro Star Diode Array. El primero de ellos es de longitud de onda seleccionable entre 190 – 400 nm que permanece fija durante los análisis cromatográficos. El segundo módulo es un detector tipo *Diode-Array* (matriz de diodos), que permite hacer espectros UV-Vis a medida que se está verificando el análisis cromatográfico. Cada uno de estos módulos de detección, están, respectivamente, conectados a sendas bombas: Varian 9010 (ternaria) y Varian Pro Star (isocrática).

Las condiciones cromatográficas utilizadas son dependientes de las sustancias a seguir y se detallan a continuación para cada una de ellas.

m-cresol

columna: Macherey-Nagel NUCLEOSIL 100-5 PROTECT 1 (25 cm x 4.6 mm)

fase móvil: acetonitrilo-agua-ácido acético (40:59.6:0.4 %vol), 0.80 mL·min⁻¹

$\lambda = 270$ nm

mezclas de isómeros cresólicos

columna: Astec Ciclobond I 2000 (25 cm x 4.6 mm)

fase móvil: metanol-agua (5:95 %vol), 1 mL·min⁻¹

$\lambda = 270$ nm

ácido ftálico

columna: Macherey-Nagel NUCLEOSIL 100-5 C18 HD (25 cm x 4.6 mm)

fase móvil: acetonitrilo-agua-ácido acético (30:69.8:0.2 %vol), 0.80 mL·min⁻¹

$\lambda = 270$ nm.

2,4-diclorofenol

columna: Supelco DISCOVERY C18 (25 cm x 4.6 mm, 5 μ m)

fase móvil: acetonitrilo-agua-ácido acético (40:59.6:0.4 %vol), 1.2 mL·min⁻¹

$\lambda = 287$ nm

fenol

columna: Supelco DISCOVERY C18 (25 cm x 4.6 mm, 5 μ m)

fase móvil: acetonitrilo-agua-ácido acético (40:59.6:0.4 %vol), 0.8 mL·min⁻¹

λ = 270 nm

Los productos químicos usados para la preparación de la fase móvil son:

Acetonitrilo \geq 99.9% Panreac 361881

Ácido acético \geq 99.8% Panreac 361008

Agua ultrapura (Milli-Q) proporcionada por un equipo Millipore modelo Integral 5

2.5.3.2 Cromatografía iónica

El equipo es de la marca DIONEX equipado con una bomba modelo GP50 y un detector electroquímico ED50, en la modalidad de conductividad. Se ha utilizado una columna IonPac AS9-HC empleando como eluyente una disolución de Na₂CO₃ con un valor de concentración de 9 mM. También se ha usado una columna IonPac ASII-HC empleando como eluyente una disolución de NaOH con un valor de concentración de 30 mM. En ambos casos el flujo ha sido de 1 mL/min, y se ha aplicado la modalidad de la supresión iónica mediante el módulo de supresión modelo ASRS 300 4-mm. La corriente de supresión ha sido 45 y 150 mA respectivamente.

Esta técnica de análisis se ha utilizado para hacer el seguimiento de Cl⁻ en la degradación de 2,4-diclorofenol y de los sulfatos generados cuando se ha añadido el oxidante peroxodisulfato sódico a los ensayos fotocatalíticos.

Los productos químicos usados específicamente en esta técnica de análisis son:

Carbonato sódico	\geq 99.8%	Panreac 131648.11210
Hidróxido sódico	50%	J.T. Baker
Cloruro sódico	\geq 99.5%	Fluka 73575
Sulfato sódico	\geq 99%	Fluka 7198

2.5.3.3 Analizador del carbono orgánico total (TOC)

El equipo utilizado ha sido de la marca Shimadzu, modelo TOC-V_{SCN}. Este analizador determina el carbono mediante un detector IR después de oxidarlo a CO₂ mediante una combustión catalítica a 680 °C utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina

Este equipo se ha utilizado para seguir la mineralización de los sustratos a lo largo de su degradación.

2.5.3.4 Absorción atómica

El equipo utilizado es de la marca VARIAN, modelo SpectrAA 300/400 con cámara de grafito. Los programas de temperatura seguidos son los indicados por VARIAN aunque para la determinación de Zn se modificó ligeramente tomando 2000 °C como temperatura de atomización y 350 °C como el máximo de temperatura de ceniza. Las muestras fueron determinadas por calibración externa después de determinar que no existen interferencias por efecto de la matriz. Esta técnica se ha utilizado para la medida en disolución de Zn, Ag y Ti con objeto de comprobar la estabilidad de los fotocatalizadores.

2.6 REFERENCIAS

1. M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
2. S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London (1984).
3. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1930) 309.
4. E. P. Barret, L.G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
5. G. Halsey, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
6. B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 643.
7. A. K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry: Techniques*, Clarendon Press, Oxford (1987).
8. B. Imelik, C. Vedrine (eds), *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press, New York (1994).
9. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik* 12 (1931) 593.
10. P. Mark, *Catal. Rev.* 1 (1967) 207.
11. B. M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Catal. Today* 49 (1999) 441.
12. W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York (1966).
13. G. Kottim, *Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, New York (1969).
14. S. P. Tandon, J. P. Gupta, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 363.
15. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2^oEd., Krieger, New York (1997)
16. J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Material Science*, Macmillan, Cambridge (1974).
17. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford Science Publications, Oxford (1992).
18. J. I. Goldstein, A. D. Romig Jr., D. E. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York-London (1992).
19. L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
20. D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York (1986).
21. V. I. Nefedov, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP BV, Utrecht (1988).
22. T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975).

23. P. H. Ghosh, Introduction to Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons Inc., New York (1983).
24. D. Briggs, M. P. Seah (eds.), Practical Surface Analysis, Vol. 1 y 2, Wiley, New York (1983).
25. E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2005) 211-216.
26. J. Matos, J. Laine, J. M. Hermann, Appl. Catal. B: Environ. 18 (1998) 281-291.

**Estudio de la degradación de
m-cresol,
ácido ftálico
y 2,4-diclorofenol
mediante fotocátalisis
heterogénea**

Capítulo 3

Fotocatalizadores comerciales

3. FOTOCATALIZADORES COMERCIALES

En este capítulo se presenta la caracterización de los fotocatalizadores que van a ser usados en los siguientes tres capítulos. Se trata de los fotocatalizadores comerciales TiO₂ Degussa P25 (P25), ZnO (Aldrich 20553-2) y sus mezclas con diferentes proporciones de carbón activado (AC) (Panreac 211337): *x*AC-P25 y *x*AC-ZnO; donde *x* es el porcentaje en peso de AC.

3.1 TiO₂ DEGUSSA P25 Y *x*AC-TiO₂ DEGUSSA P25

3.1.1 TiO₂ Degussa P25

El TiO₂ Degussa P25 es el fotocatalizador comercial más ampliamente usado en fotocatalisis por mostrar una elevada actividad en numerosos procesos fotocatalíticos (1). De ahí que muchos estudios traten de profundizar en su caracterización para correlacionarla con su alta fotoactividad y tratar de obtener fotocatalizadores aún mejores. A continuación, se presenta un resumen de las características de este fotocatalizador.

3.1.1.1 Composición y estabilidad química

El TiO₂ Degussa P25 se sintetiza por un proceso de clorado que la empresa Degussa ha denominado Aerosil®. Primero se produce tetracloruro de titanio a partir de dióxido de titanio impuro y cloro gaseoso (Ecuación 3.1) y luego se produce la hidrólisis del gas tetracloruro de titanio en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C dando lugar a ácido clorhídrico y dióxido de titanio puro (Ecuación 3.2) (2, 3). Se obtiene con una riqueza superior al 99.5% y sus impurezas más corrientes son: Al₂O₃ < 0.3%, HCl < 0.3%, SiO₂ < 0.2%, Fe₂O₃ < 0.01%.



El TiO₂ Degussa P25 presenta una alta estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y una importante inercia cuando se somete a iluminación lo que lo hace químicamente inocuo (4, 5). Además, es barato.

3.1.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

De las cuatro estructuras polimorfas que presenta el TiO_2 : anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoclínica), solo las dos primeras presentan fotoactividad y son las que están presentes en P25. Ambas estructuras pueden describirse en cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas (6).

En fotocatalisis se tiene asumido que la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa (7, 8) y es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. La menor fotoactividad del rutilo se asigna a su menor capacidad para adsorber O_2 , lo cual conduce a una mayor velocidad de recombinación electrón-hueco (9, 10). 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 (11). Por otra parte, diferentes estudios de fotocatalisis en fase acuosa han mostrado que los fotocatalizadores con anatasa/rutilo 3-4:1 presentan mayor fotoactividad que anatasa 100% ya que la interacción entre las dos fases mejora la separación electrón-hueco y aumenta la fotoeficiencia (12-16). Los electrones fotogenerados en los centros activos de la fase anatasa, migran a la fase rutilo ayudados por los relativos niveles de Fermi que ayudan a la separación de carga (17). La fase rutilo actúa como separador de carga y suministra sitios activos para la oxidación (18).

La discrepancia entre estos resultados se debe a otros factores a tener en cuenta como son: el tamaño de partícula, el área superficial, la cristalinidad, la carga superficial y la adsorción del sustrato a degradar (19, 20).

De la evaluación del difractograma de RX de la Figura 1, se obtiene una relación anatasa:rutilo 80:20 para P25, resultado idéntico al de varios autores (21-23) mientras que, otros, entre ellos la empresa que lo sintetiza, dan la relación 70-30 e incluso otros 75-25 (12, 24, 25). Asimismo, los tamaños de cristal de ambas fases obtenidos de aplicar la ecuación de Scherrer al DRX son: 21 nm para la fase anatasa y 28 nm para la fase rutilo.

El primer trabajo dedicado a correlacionar la fotoactividad del P25 con su estructura fue llevado a cabo por Bickley y colaboradores (24) indicando que la fase rutilo se encuentra en la superficie de las partículas de estructura anatasa. Después de eso, Datye y colaboradores (25) afirmaron que los cristales de anatasa y rutilo existen separadamente en el fotocatalizador P25 lo cual ha sido confirmado por Ohno y colaboradores (12) que también encontraron cierto porcentaje de partículas amorfas.

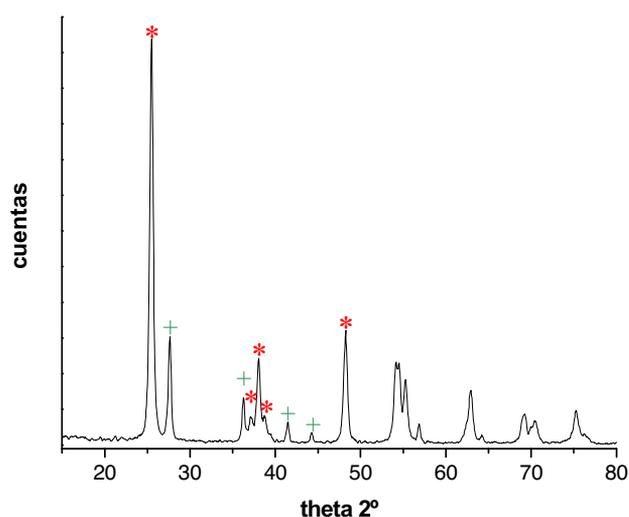


Figura 1: DRX de P25 (0.05%/paso de 1s, 15-80°). Han sido destacados algunos picos de difracción: (*) anatasa y (+) rutilo.

3.1.1.3 Superficie BET y distribución de tamaño de poro

Para la medida experimental del área superficial de P25 se ha obtenido un valor de $48.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que se corresponde perfectamente con los valores citados en la bibliografía: $49.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (7), $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (27), $55 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (2).

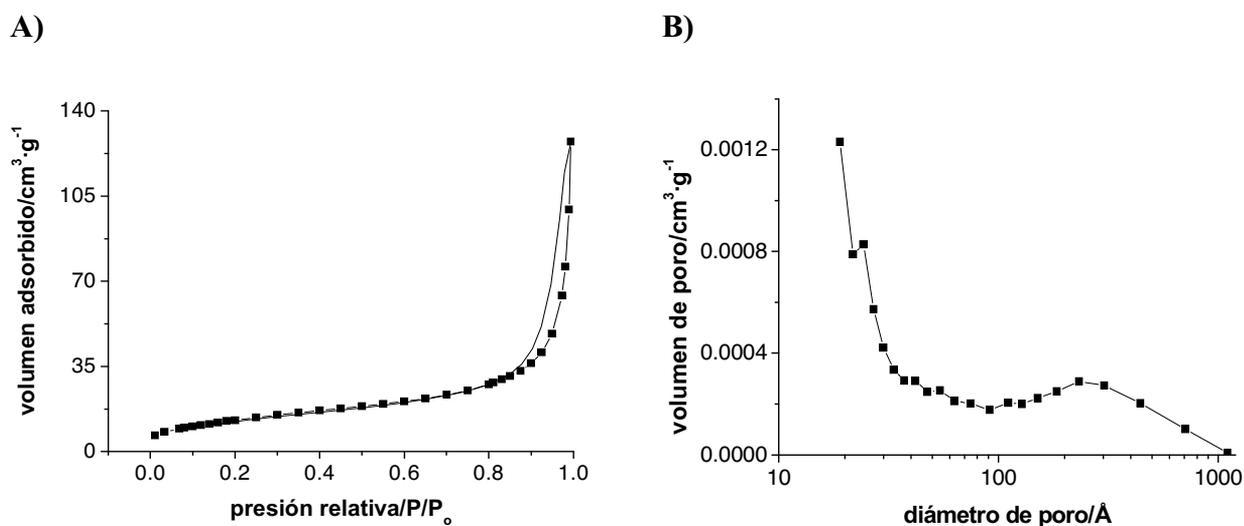


Figura 2: A) Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y B) distribución de tamaño de poro de P25.

En la Figura 2A) se representa la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K sobre P25. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (27) corresponde a una isoterma del tipo II propia de materiales no porosos. Esto es ratificado por la distribución de volumen de poro

mostrado en la Figura 2B). De acuerdo con su fabricante (2), P25 posee una densidad de $3.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM)

Como ya se ha apuntado en el apartado anterior, el tamaño de partícula influye fuertemente en la fotoactividad del fotocatalizador. Puede influir en la absorción, en la dispersión de luz (*scattering*) y en la dinámica de conducción de carga.

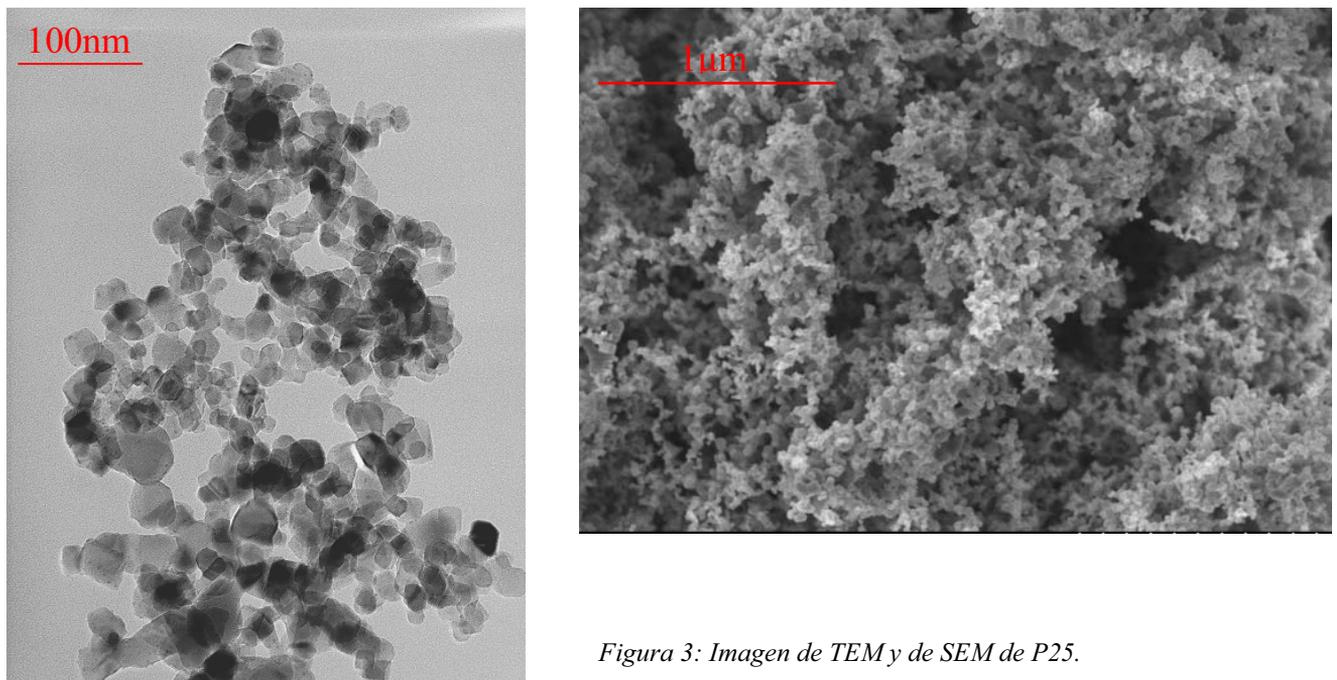


Figura 3: Imagen de TEM y de SEM de P25.

Como se observa en la Figura 3, las partículas son de apariencia casi esférica con un diámetro medio de 30 nm (2). En varios artículos se recopilan otros tamaños diferentes: 22 nm (28), 20-40 nm (29). Además, se observa por ambas microscopías que existe cierta aglomeración entre las partículas.

3.1.1.5 Distribución de tamaño de agregados

El tamaño de los agregados de P25 depende del medio en que se disperse. En este caso para una dispersión en agua a pH natural se ha obtenido de acuerdo a la Figura 4, un tamaño medio de agregado de $2.46 \mu\text{m}$. Al compararlo con el valor de $0.1 \mu\text{m}$ reportado por Mills y Le Hunte (3) se deduce que la dispersión en agua favorece la formación de agregados más grandes.

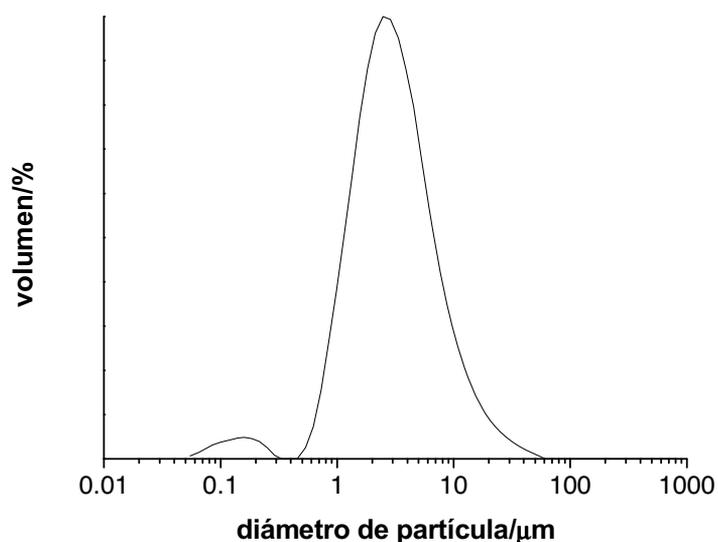


Figura 4: Distribución del diámetro de partícula de TiO_2 Degussa P25 suspendido en agua.

3.1.1.6 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

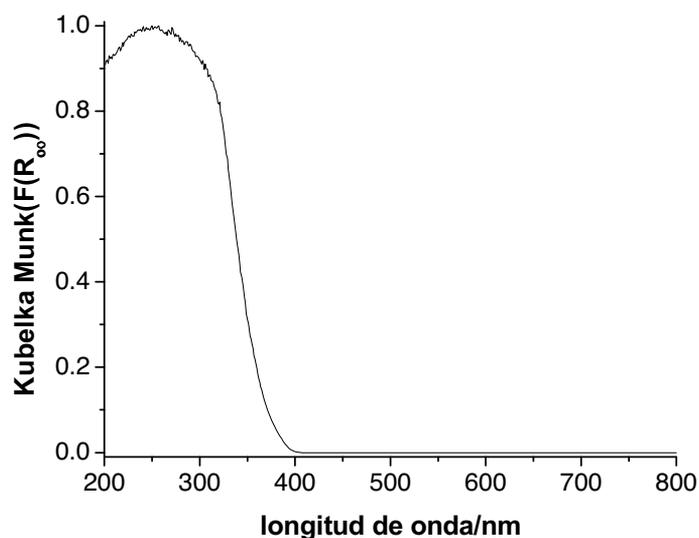


Figura 5: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis en unidades Kubelka-Munk para el TiO_2 Degussa P25.

La Figura 5 nos muestra que el umbral de absorción para P25 está por debajo de los 400 nm, lo que significa que los electrones pasan de la banda de valencia, formada por los orbitales 2p de los aniones O_2^{2-} , a la banda de conducción, formada por los orbitales $3d_{t_2g}$ de los cationes Ti^{4+} , mediante la irradiación de fotones con longitudes de onda inferiores a este valor de corte.

Mediante este tipo de espectros *DRS* es posible evaluar el nivel de separación (*band gap*) de estas bandas tal y como se describió en el Capítulo 2. Como se observa en la Figura 6, se obtiene un valor de 3.09 eV para transiciones indirectas lo que confirma una radiación de longitud de onda menor a 400 nm. Como cabe esperar, este valor es intermedio a los correspondientes a la fase anatasa y rutilo que son 3.23 eV y 3.02 eV respectivamente.

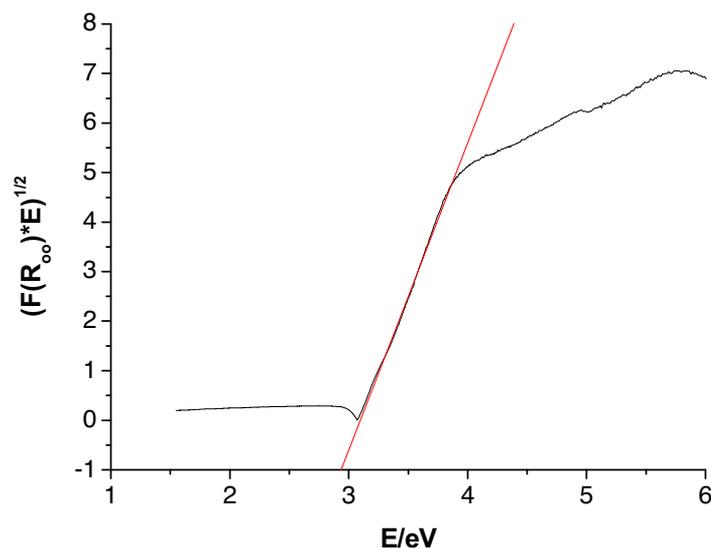


Figura 6: Obtención gráfica del valor del *band gap* de TiO_2 Degussa P25 para transiciones indirectas.

3.1.1.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): hidroxilos y centros ácidos

Las características superficiales del fotocatalizador son fundamentales para su reactividad. El punto isoeléctrico o cero de potencial zeta para el P25 ocurre a un valor de pH de 6.25. Este valor se puede obtener a partir de los correspondientes valores de pK_a de las dos reacciones ácido-base superficiales ($pK_{a1} = 4.5$ y $pK_{a2} = 8.0$) (30).

3.1.1.7.1 Caracterización de los grupos hidroxilos

La naturaleza y distribución de los grupos HO- en la superficie del fotocatalizador es en muchos casos un factor determinante en el comportamiento fisicoquímico del TiO_2 (31-33). Estos grupos también constituyen centros de adsorción para reactivos, intermedios y/o productos, pudiendo convertirse además, en precursores de los radicales hidroxilos responsables de los procesos de degradación. Una de las técnicas espectrofotométricas moleculares que puede ser

utilizada para la caracterización “promedio” de los grupos hidroxilo presentes en la superficie del fotocatalizador es la espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la superficie de los fotocatalizadores, en la región $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, se encuentran los diferentes tipos de grupos hidroxilos con diferentes caracteres ácido-base y moléculas de agua adsorbidas a través de puentes de hidrógeno (34). Enlaces intermoleculares de puentes de hidrógeno estabilizan una mezcla de agua disociada y molecular (35-37). El TiO_2 Degussa P25 muestra una banda centrada a 3400 cm^{-1} que es atribuida a sitios activos débiles (Figura 7). En estas zonas, las moléculas de agua fisisorbidas están enlazadas, mediante puentes de hidrógeno débiles, entre sí y a los grupos HO- de la superficie del fotocatalizador (38). La concentración de grupos hidroxilos superficiales es 3 veces superior en P25 respecto a Hombikat (39) y esto, se cree que está correlacionado con la mayor capacidad de adsorción de oxígeno por parte del P25. El TiO_2 Degussa P25 muestra la presencia de los grupos hidroxilos aislados en la banda 3698 cm^{-1} (Figura 7). Estos grupos están normalmente presentes en los vértices y defectos de la superficie del fotocatalizador y son considerados los más básicos y fotoactivos (40, 41).

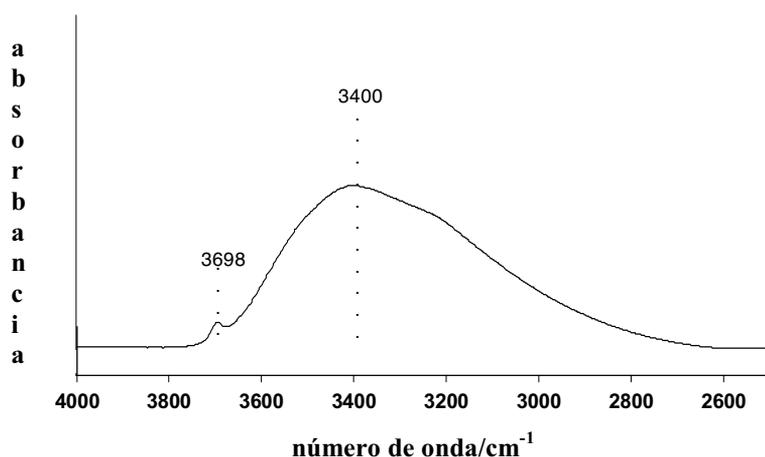


Figura 7: FTIR de TiO_2 Degussa P25 en la región $2400-4000\text{ cm}^{-1}$ donde se destacan las bandas de los grupos hidroxilos aislados (3698 cm^{-1}) y no aislados (3400 cm^{-1}).

3.1.1.7.2 Caracterización de los centros ácidos de Lewis y Brönsted

Haciendo espectros FTIR del fotocatalizador en presencia de amoníaco es posible establecer, mediante las señales de vibración características de los enlaces que contienen nitrógeno, los denominados centros ácidos de Lewis y de Brönsted (42, 43). Estos centros no son más que los que se corresponden con la adsorción del amoníaco sobre la superficie del P25.

La interacción de amoníaco con P25 (Figura 8) genera una banda centrada en 1457 cm^{-1} que es atribuida a la presencia de NH_4^+ adsorbido en centros ácidos de Brönsted (44). Además,

se muestra una banda centrada en 1218 cm^{-1} que es atribuida a amoniaco adsorbido en centros ácidos de Lewis (45, 46). Sin embargo, no se observa la banda a 1100 cm^{-1} que se atribuye a la interacción del amoniaco con los átomos de oxígeno de la superficie del óxido metálico (47).

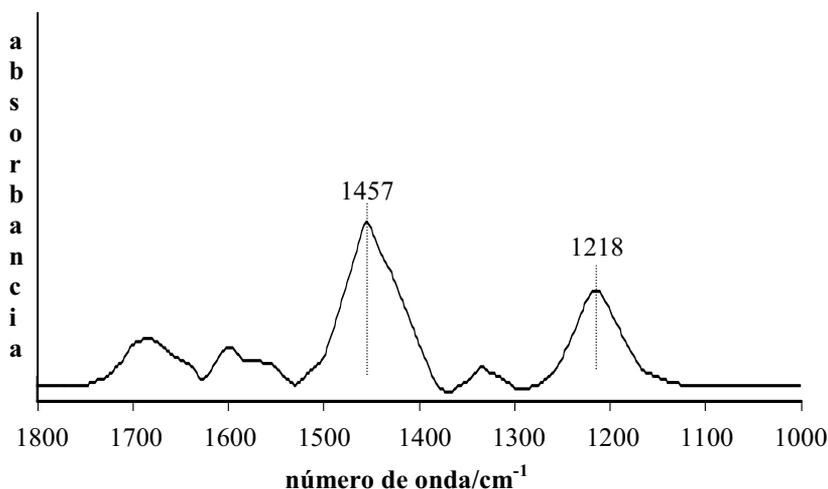


Figura 8: FTIR de la interacción del NH_3 con TiO_2 Degussa P25.

Los diferentes modos de adsorción del NH_3 que son correlacionadas con los centros ácidos de Lewis o Brönsted pueden ser ilustrados de la siguiente forma (Figura 9A)):

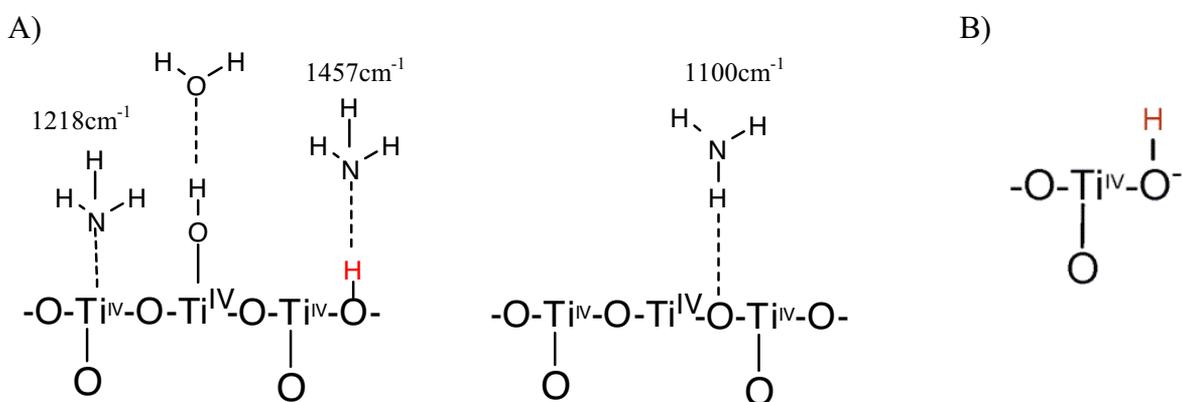


Figura 9: A) Modos de adsorción del NH_3 y B) representación de centros hidroxilados de la superficie de TiO_2 Degussa P25.

La ausencia de la banda a 1100 cm^{-1} en P25 puede ser debido a la mayor hidroxilación superficial de este fotocatalizador. El mayor grado de hidroxilación favorece la presencia de centros del tipo de los que se muestran en la Figura 9B. Dichos grupos se estabilizan por grupos

hidroxilos o moléculas de agua. Por tanto, la interacción del NH_3 con los átomos de oxígeno del óxido metálico de forma directa resulta minimizada.

Araña y colaboradores (28) enfatizan que no hay una relación entre la distribución de los centros ácidos de Lewis y Brönsted con el tamaño de partícula y superficie de los fotocatalizadores. No obstante, se ha encontrado para una serie de fotocatalizadores estudiados, que la banda en 1100 cm^{-1} únicamente se observa en fotocatalizadores que contienen anatasa como única fase cristalina.

3.1.2 xAC-TiO₂ Degussa P25

En fotocatalisis se está continuamente investigando para aumentar la fotoeficiencia del proceso. Para tal fin se emplean diferentes métodos: la deposición de metales nobles, el dopado con iones metálicos e incluso el uso de coadsorbentes (48, 49), sílice, alúmina, zeolitas, arcillas o como en este caso carbón activado.

Por carbón activado se entiende la denominación de una serie de carbones porosos preparados artificialmente con objeto de que exhiban un elevado grado de porosidad y, en consecuencia, un elevado valor de superficie específica expresada como unidades de área por unidad de masa de material. Estas dos características son las responsables de que los carbones activos tengan muy buenas cualidades adsorbentes, y que sean utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida.

Desde un punto de vista estructural, el carbón activado se prepara 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. Esta ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas contribuyen a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y, al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción.

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 nm), hasta los más grandes denominados macroporos (mayores de 50 nm), pasando, lógicamente, por los tamaños intermedios, o sea los mesoporos (de 2 a 50 nm) (véase la Figura 10). 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.

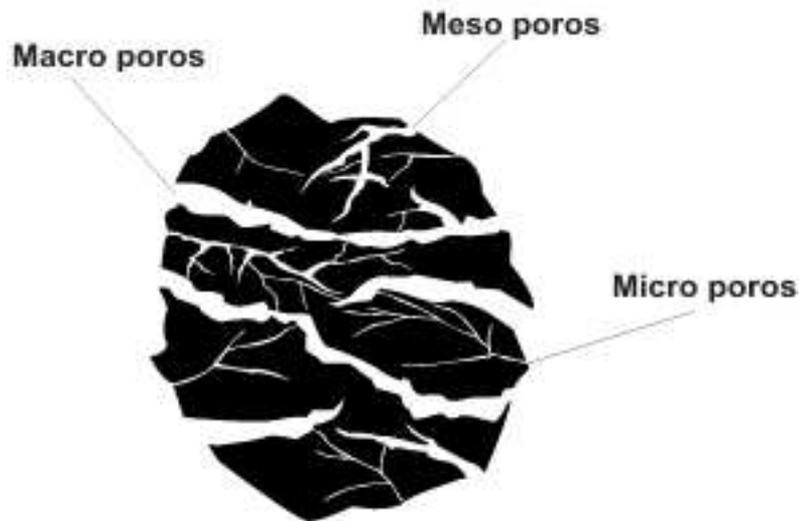


Figura 10: Representación de los diferentes tipos de poros presentes en el carbón activado (AC).

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.

Se ha visto que el carbón activado aumenta la fotoactividad del P25 en las degradaciones fotocatalíticas de algunas sustancias como son: fenol, 4-clorofenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 4-aminofenol y ácido salicílico (20, 50-52). Este efecto sinérgico entre la titania y el carbón activado se debe a la presencia de una interfase espontáneamente creada entre ambos sólidos que no solo promueve la difusión de contaminantes desde el carbón activado a la titania fotoactiva sino también puede introducir cambios en las propiedades superficiales del semiconductor (53). De tal manera que hay que prestar mucha atención a la naturaleza del coadsorbente seleccionado (50) ya que puede modificar el modo de interacción del sustrato con la superficie del fotocatalizador y por consiguiente jugar un importante papel en su fotoactividad (17, 54-57).

Los fotocatalizadores x AC-P25 (0-37% AC en peso) han sido ampliamente caracterizados en trabajos de nuestro grupo de investigación (17, 20). A modo de recordatorio, enumeraremos algunas de las modificaciones más importantes que el AC produce sobre P25:

- Las partículas de P25 se agregan a las partículas de AC sin entrar en sus poros. Esta conclusión fue obtenida del hecho de que el área experimental de los x AC-P25 es bastante similar a la estequiométrica y el volumen de poro de AC es reducido proporcionalmente a su contenido en el fotocatalizador.
- Los *band gaps* de los fotocatalizadores x AC-P25 (3.35-3.45 eV) están ligeramente desplazados con respecto al del P25 (3.58 eV). Estos valores se refieren a la determinación de las transiciones directas del fotocatalizador mediante los espectros de reflectancia difusa.
- x AC-P25 absorben a longitudes de onda largas, donde el P25 no absorbe, obteniendo colores azulados.
- En los estudios de FTIR se observa un desplazamiento de las vibraciones ν OH hacia números de onda menores comparado con P25 (de 3695 y 3590 cm^{-1} para P25 a 3540 y 3025 cm^{-1} para 13AC-P25) indicando un aumento del carácter ácido de la superficie de los fotocatalizadores x AC-P25.
- El AC solo suspendido en agua forma mayores agregados que en presencia de P25. Solo a bajos contenidos de AC, las partículas de AC están homogéneamente cubiertas por P25 formando agregados más densos.
- Los fotocatalizadores con bajo contenido en AC, 7AC-P25 y 13AC-P25, sedimentan más rápidamente que el P25 y que los fotocatalizadores con mayor contenido de AC.
- La fotorreactividad fue ensayada con fenol mostrando una mejora en la cinética de mineralización. La interacción del fenol con x AC-P25 es diferente a la observada con P25. El fenol interacciona formando un fenolato con P25 mientras que con x AC-P25 se produce la interacción de los grupos HO- del fotocatalizador por la posición *para* del fenol.

3.2 ZnO Y xAC-ZnO

Como ya se ha mencionado en el Capítulo 1, ZnO es el semiconductor más competitivo con el P25 (58-61). En un gran número de artículos se refleja su alta fotoactividad siendo, en muchos casos, mayor que la del P25 (62-70). La mayor ventaja de ZnO frente a TiO₂ es que absorbe una mayor fracción del espectro UV con el umbral en 425 nm (71) pero su mayor desventaja es su inestabilidad química. Además, ZnO es un semiconductor que no presenta altas superficies ni buenas propiedades adsorptivas. Para algunos autores, la combinación de ZnO con soportes inertes (72) parece ser una opción atractiva para resolver esos problemas. Así pues, fotocatalizadores consistentes en ZnO y carbón activado (AC) como soporte han mostrado buenos resultados en inhibición de bacterias (73), recuperación de metales desde disoluciones acuosas (74) y degradación de tintes (75).

3.2.1 Composición y estabilidad química del ZnO

El ZnO tiene una composición química con un 99.9% de pureza según la casa comercial. Es bien conocido que el ZnO es muy inestable en disolución acuosa. El ZnO se disuelve completamente a pH extremos. Bajo iluminación, los huecos fotogenerados (Ecuación 3.3) pueden oxidar termodinámicamente al semiconductor porque el potencial de descomposición del ZnO está localizado dentro del *band gap* del semiconductor y es más negativo que el potencial de oxidación del agua (Ecuación 3.3 y 3.7) (76-82). Sin embargo, la presencia en disolución de especies redox a la concentración adecuada que reaccionen más eficientemente con los huecos fotogenerados evitaría la fotooxidación del semiconductor. Sería el caso por ejemplo de I⁻ que tienen un potencial más negativo que el potencial de oxidación del ZnO. Aunque, también se ha observado que la presencia de determinados compuestos orgánicos capaces de formar complejos con el Zn²⁺ favorece su liberación desde el fotocatalizador en presencia y ausencia de luz (83, 84).

Doménech y Prieto (77) observaron la formación de H₂O₂ sometiendo la suspensión del fotocatalizador a iluminación en presencia de O₂ pero no de N₂ indicando que el H₂O₂ se produce a partir de la reducción del O₂ (Ecuación 3.6) y no de la oxidación del agua (Ecuación 3.7). Esto está de acuerdo con que la cantidad de H₂O₂ producida disminuye con la disminución de la presión de oxígeno (85). De este modo, la formación de H₂O₂ tiene lugar a través de los radicales O₂⁻ y HO₂ adsorbidos en las partículas del semiconductor (86).





Con respecto a los fotocatalizadores xAC-ZnO, en la Tabla 1 se recogen los porcentajes de Zn^{2+} liberado en disolución con respecto al contenido total en el fotocatalizador. En base a los resultados mostrados, se concluye que el AC no impide la inestabilidad de ZnO en cuanto a su solubilidad, fotocorrosión y extracción por parte de los contaminantes ensayados, fenol (Ph) y 2,4-diclorofenol (DCF), ya que la cantidad de Zn^{2+} liberada es independiente del contenido de AC del fotocatalizador.

15' en oscuridad				2 horas en iluminación			
AC/%	contaminante	media/%	σ	AC/%	Contaminante	media/%	σ
0	no contaminante	0.14	0.010	0	no contaminante	0.19	0.010
	Ph	0.19	0.010		Ph	1.05	0.037
	DCF	0.29	0.019		DCF	0.89	0.035
3	no contaminante	0.11	0.006	3	no contaminante	0.24	0.006
	Ph	0.36	0.033		Ph	1.59	0.036
	DCF	0.23	0.012		DCF	1.09	0.150
12	no contaminante	0.12	0.008	12	no contaminante	0.24	0.010
	Ph	0.38	0.010		Ph	1.07	0.000
	DCF	0.22	0.008		DCF	0.94	0.015
20	no contaminante	0.13	0.010	20	no contaminante	0.25	0.000
	Ph	0.44	0.006		Ph	1.30	0.006
	DCF	0.20	0.000		DCF	0.99	0.021

Tabla 1: Porcentaje de Zn^{2+} en disolución antes y después de iluminar en presencia o ausencia de contaminante ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO, 50 ppm fenol (Ph) o 50 ppm 2,4-diclorofenol (DCF)).

3.2.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

El patrón de DRX de ZnO y x AC-ZnO son similares (Figura 11). Los porcentajes de AC empleados no son suficientes para que el patrón de difracción de AC esté presente y además no produce ningún efecto en el patrón de difracción de ZnO. El patrón de difracción de ZnO corresponde a una estructura cristalina hexagonal con un tamaño de cristal, calculado por la ecuación de Scherrer aplicada al plano de difracción (101), de 49 nm.

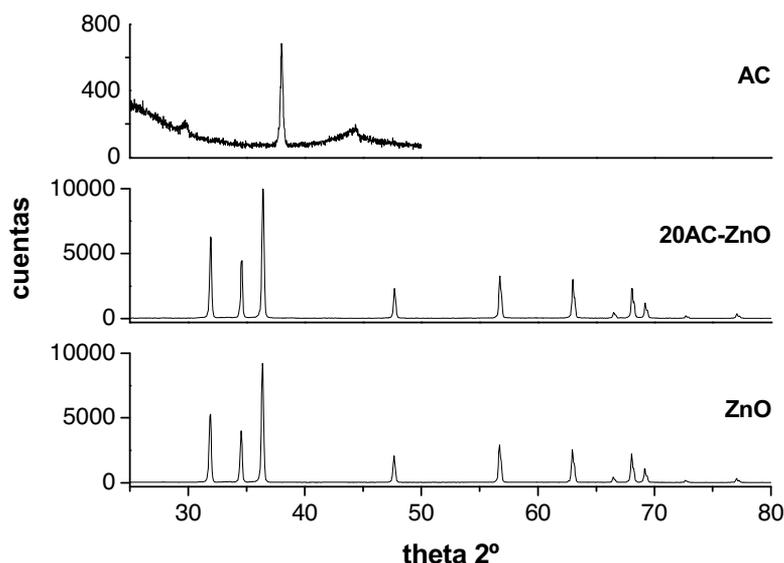


Figura 11: DRX de ZnO, 20AC-ZnO y AC.

3.2.3 Superficie BET y distribución de tamaño de poro

fotocatalizador	superficie BET/m ² ·g ⁻¹	superficie estequiométrica/m ² ·g ⁻¹
ZnO	>2	>2
3AC-ZnO	20.7	25.3
7AC-ZnO	45.9	56.3
12AC-ZnO	66.4	95.1
16AC-ZnO	96.3	126.2
20AC-ZnO	135.1	157.3

Tabla 2: Superficies BET y superficie estequiométrica de los diferentes fotocatalizadores x AC-ZnO.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de superficie para los diferentes fotocatalizadores. Claramente, cuanto mayor cantidad de AC esté presente en el fotocatalizador mayor es la superficie final de éste ya que el AC posee un área superficial de 778.3 m²·g⁻¹. Sin

embargo, la suma estequiométrica de las áreas de AC y ZnO que participan en los fotocatalizadores es superior a la observada experimentalmente.

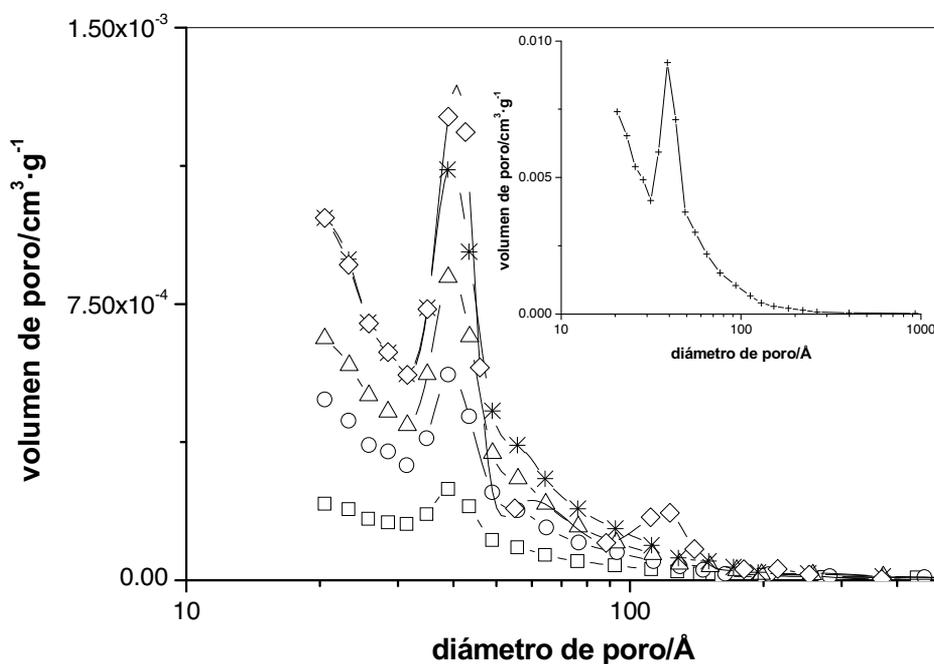


Figura 12: Distribución de tamaño de poro de: (\square) 3AC-ZnO, (\circ) 7AC-ZnO, (Δ) 12AC-ZnO, (*) 16AC-ZnO, (\diamond) 20AC-ZnO y (+) AC.

El volumen de poro fue también analizado (Figura 12) encontrándose que a medida que aumenta el contenido de AC también aumenta el volumen de poro centrado en 39Å, aunque el aumento fue menor al que se tendría que obtener de acuerdo al contenido de AC. Los resultados, tanto en superficie como en volumen de poro, parecen indicar que una proporción de partículas de ZnO se aglomeran en el interior de los poros del carbón activado, AC. Esto es similar a las observaciones hechas previamente por otros autores (75). Para el fotocatalizador 20AC-ZnO se observa que un pico secundario aparece en la distribución de volumen de poro aproximadamente a los 120Å. Este pico no es observado para el resto de los fotocatalizadores. Esto podría ser debido a que al aumentar la relación AC/ZnO las partículas de ZnO tienen menor capacidad para obstruir los poros dando lugar a la aparición de poros de mayor tamaño.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se observa en las imágenes de SEM (Figura 13) que AC está constituido por partículas irregulares mientras que ZnO se trata de partículas con forma de prismas hexagonales. En las imágenes de x AC-ZnO se observa esa agregación de las partículas de ZnO a AC y la introducción en los poros a pesar de que no exista un recubrimiento homogéneo de las partículas de AC por parte de ZnO.

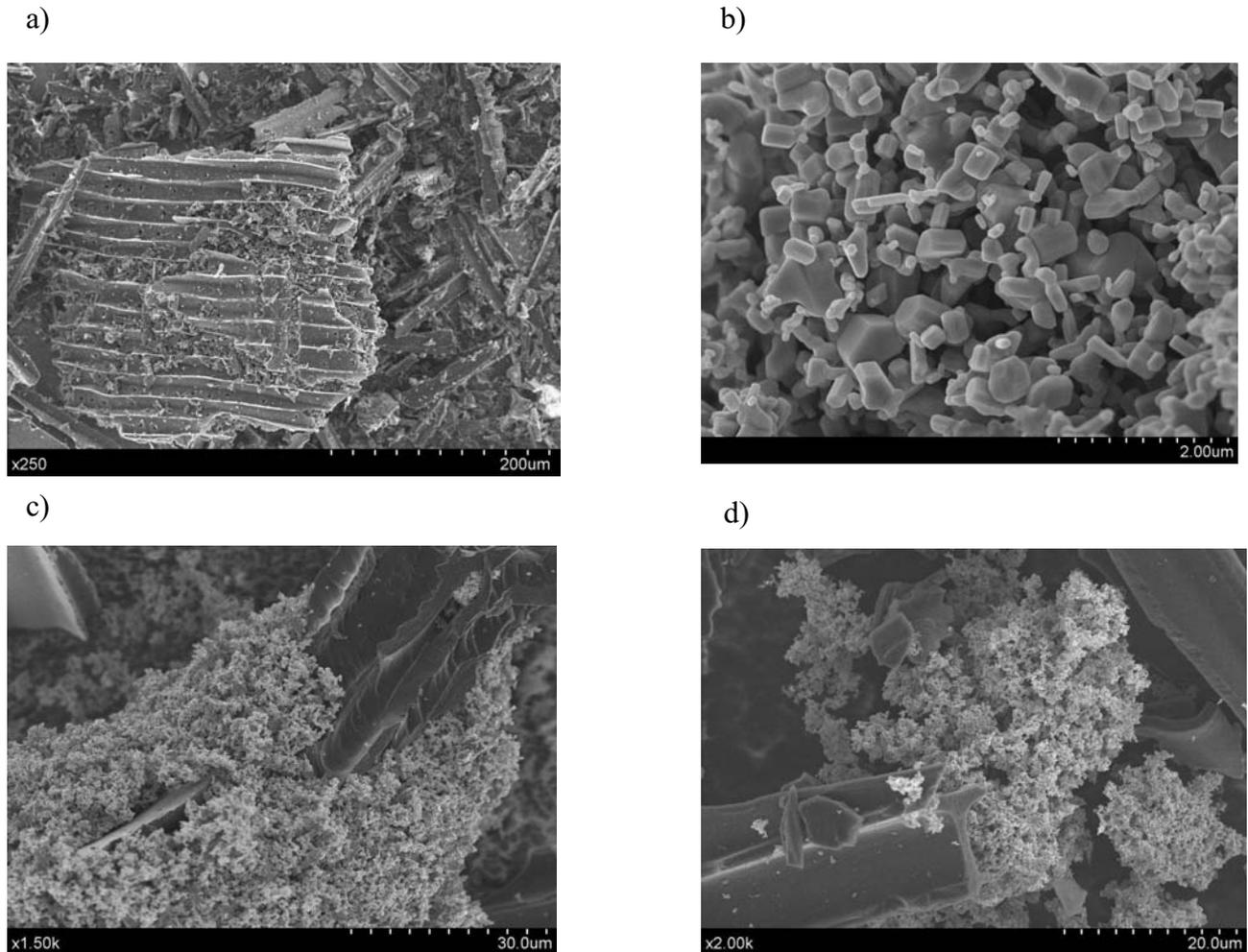


Figura 13: Imágenes de SEM: (a) AC, (b) ZnO, (c) 3AC-ZnO, (d) 20AC-ZnO

3.2.5 Distribución de tamaño de agregados

La Figura 14 muestra los resultados obtenidos de los estudios de *laser scattering*. Las suspensiones en agua de ZnO y AC están compuestas de agregados homogéneos con un tamaño medio de diámetro de partícula de 2.5 μm y 30 μm respectivamente. Como esperábamos el x AC-ZnO presentan una función bimodal en la que los dos máximos corresponden a los dos

componentes de la mezcla. Sin embargo, se observa que los agregados de ZnO en presencia de AC disminuyen su tamaño (87).

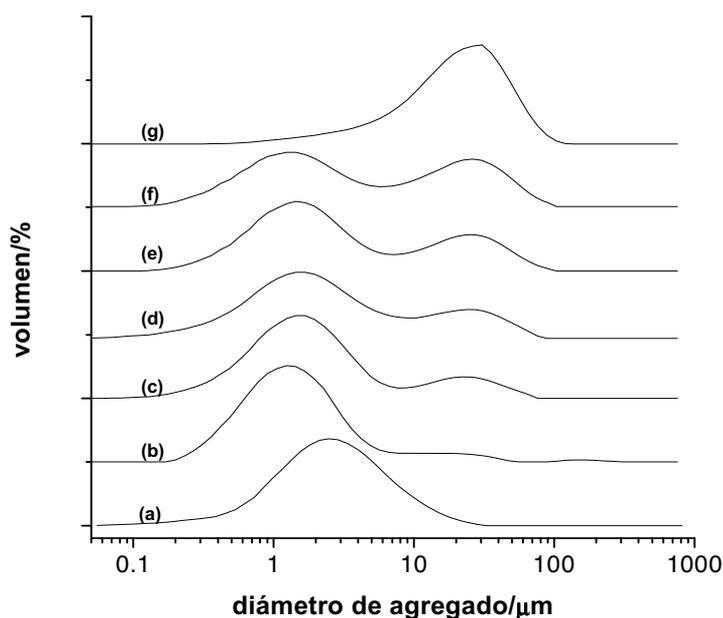


Figura 14: Distribución de tamaño de agregados: (a) ZnO; (b) 3AC-ZnO; (c) 7AC-ZnO; (d) 12AC-ZnO; (e) 16AC-ZnO; (f) 20AC-ZnO y (g) AC.

3.2.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro de ZnO en la región $1800-1100\text{ cm}^{-1}$ (Figura 15A) revela la presencia de unas bandas en 1561 , 1520 , 1423 y 1385 cm^{-1} que son atribuibles a acetatos monodentados (40, 88) y que deben provenir de algún precursor usado en la síntesis comercial de este fotocatalizador. Estas bandas permanecen en los fotocatalizadores $x\text{AC-ZnO}$. Por otra parte, a pesar de que estos fotocatalizadores hayan sido sintetizados por la suspensión física de la mezcla en agua, se echa de menos la banda del agua a 1640 cm^{-1} .

Observando la región $4000-2800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 15B) vemos que se producen cambios en el carácter ácido-base de los grupos hidroxilos de la superficie del fotocatalizador. Los espectros de AC y de los fotocatalizadores con más de un 7% AC no pueden ser resueltos debido a que el AC absorbe toda la radiación en esta región. En la Figura 15B mostramos únicamente los espectros de ZnO, 3AC-ZnO y 7AC-ZnO observando que existe un desplazamiento de la vibración νOH desde 3379 cm^{-1} para el ZnO a 3331 cm^{-1} para 7AC-ZnO. El desplazamiento de esta banda refleja un aumento de la carga positiva de estos grupos haciéndolos más ácidos.

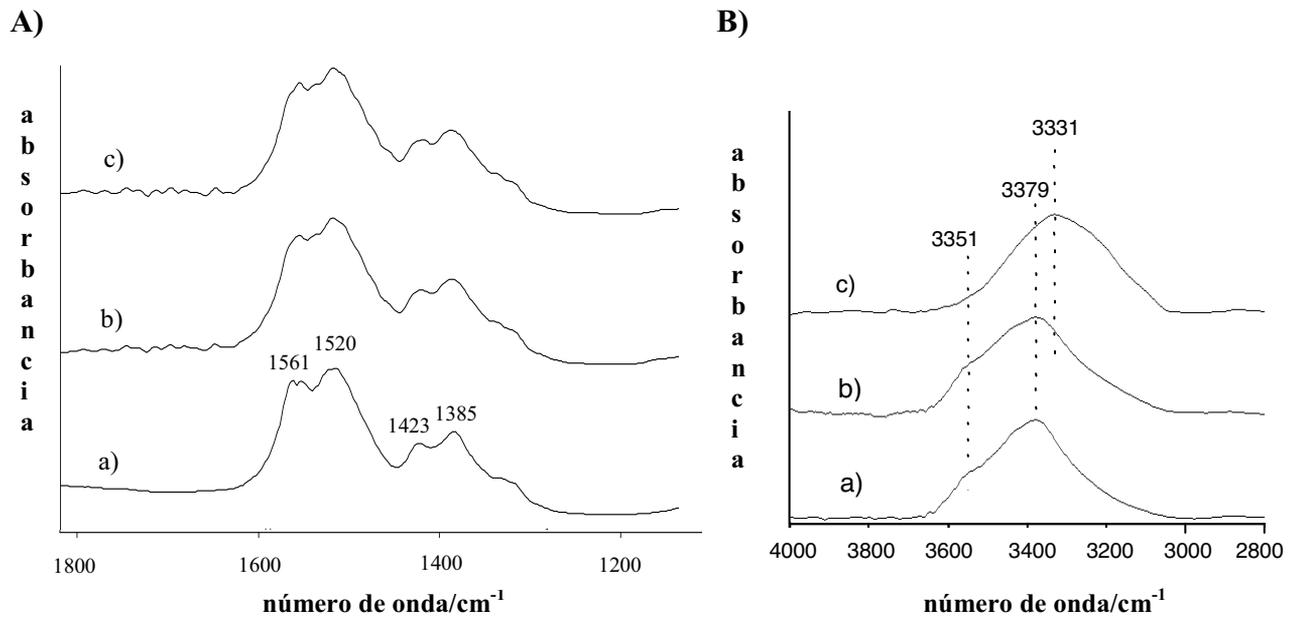


Figura 15: A) FTIR en la región $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ y B) región $4000\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$ para: a) ZnO, b) 3AC-ZnO y c) 7AC-ZnO.

3.2.7 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

A partir de los espectros de $x\text{AC-ZnO}$ se puede concluir que no se observan diferencias significativas con respecto al correspondiente al ZnO (Figura 16).

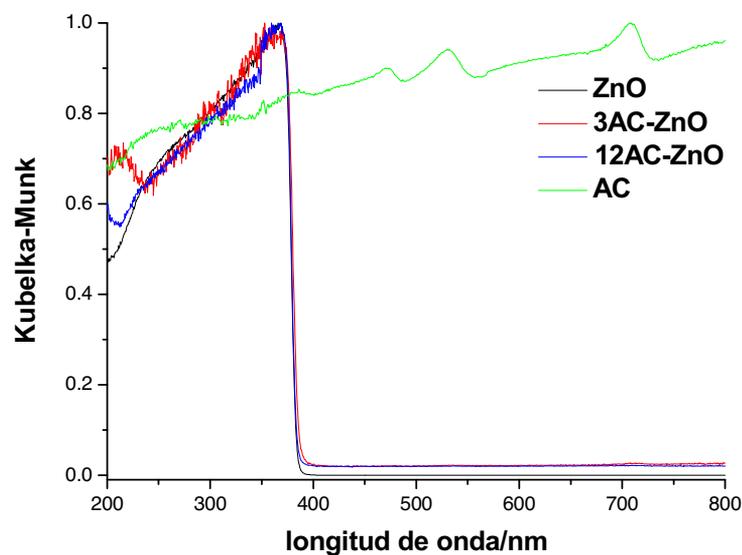


Figura 16: Espectros de reflectancia difusa de ZnO, 3AC-ZnO, 12AC-ZnO, AC.

La interacción entre ZnO y AC no es lo suficiente fuerte para producir modificación significativa en los niveles de absorción de ZnO, teniendo la interacción un carácter mayoritariamente físico que produce un cambio de color de blanco a gris más intenso con el mayor contenido de AC. El aumento del carácter ácido de los grupos hidroxilos superficiales es inferior al observado para x AC-P25 (17) de ahí que en este caso no se observe como consecuencia un aumento de absorción en el visible que sí que era evidenciado en aquel caso. Los *band gaps* fueron calculados a partir de los espectros de reflectancia por el método ya descrito en el Capítulo 2, dando un valor para todos los casos de 3.20 eV.

3.2.8 Estudio de la reactividad fotocatalítica

Al contrario que para los fotocatalizadores AC-P25, solo un limitado número de estudios acerca del comportamiento fotocatalítico de los fotocatalizadores AC-ZnO existe en la literatura. Siendo su fotoactividad testada en la degradación de 4-acetilfenol y el colorante Direct Blue 53 (75, 89).

La fotorreactividad de los fotocatalizadores AC-ZnO aquí sintetizados, fue probada usando fenol como contaminante de referencia. La elección de esta sustancia como patrón se debe, fundamentalmente, a dos razones:

- Se trata de la molécula más ampliamente usada para los ensayos de reactividad de nuevos fotocatalizadores.
- Se puede comparar los resultados con los obtenidos por nuestro grupo en los ensayos realizados sobre los fotocatalizadores x AC-P25.

Encontramos, de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 3, que los fotocatalizadores x AC-ZnO mejoran la cinética de mineralización en comparación con ZnO, al igual que ocurría en el caso x AC-P25 con respecto a P25 (20).

fotocatalizador	adsorción en oscuridad/%	$k_{TOC} \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	$k^\circ \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$
ZnO	0.6	4.2	34
3AC-ZnO	13	5.1	35
7AC-ZnO	21	5.8	32
12AC-ZnO	32	6.3	38
16AC-ZnO	39	6.4	35
20AC-ZnO	46	6.4	38
TiO ₂ Degussa P25	4.5	5.0	13

Tabla 3: Porcentaje de adsorción en oscuridad y constantes cinéticas aparentes de primer orden de mineralización (k_{TOC}) y de degradación (k°) para 50 ppm de fenol, 2 g·L⁻¹ fotocatalizador, pH₇.

También se produce un cambio en las concentraciones de los principales intermedios, hidroquinona y catecol, producidos en la degradación del fenol (Figura 17). En todos los casos dichas concentraciones son significativamente inferiores en comparación con las producidas para ZnO. Sin embargo, esta disminución es más evidente para 7AC-ZnO y 12AC-ZnO. Esta menor concentración de intermedios hace que la suspensión durante el proceso fotocatalítico sea menos tóxica ya que se ha comprobado que la toxicidad de estas sustancias es superior a la toxicidad del fenol (91).

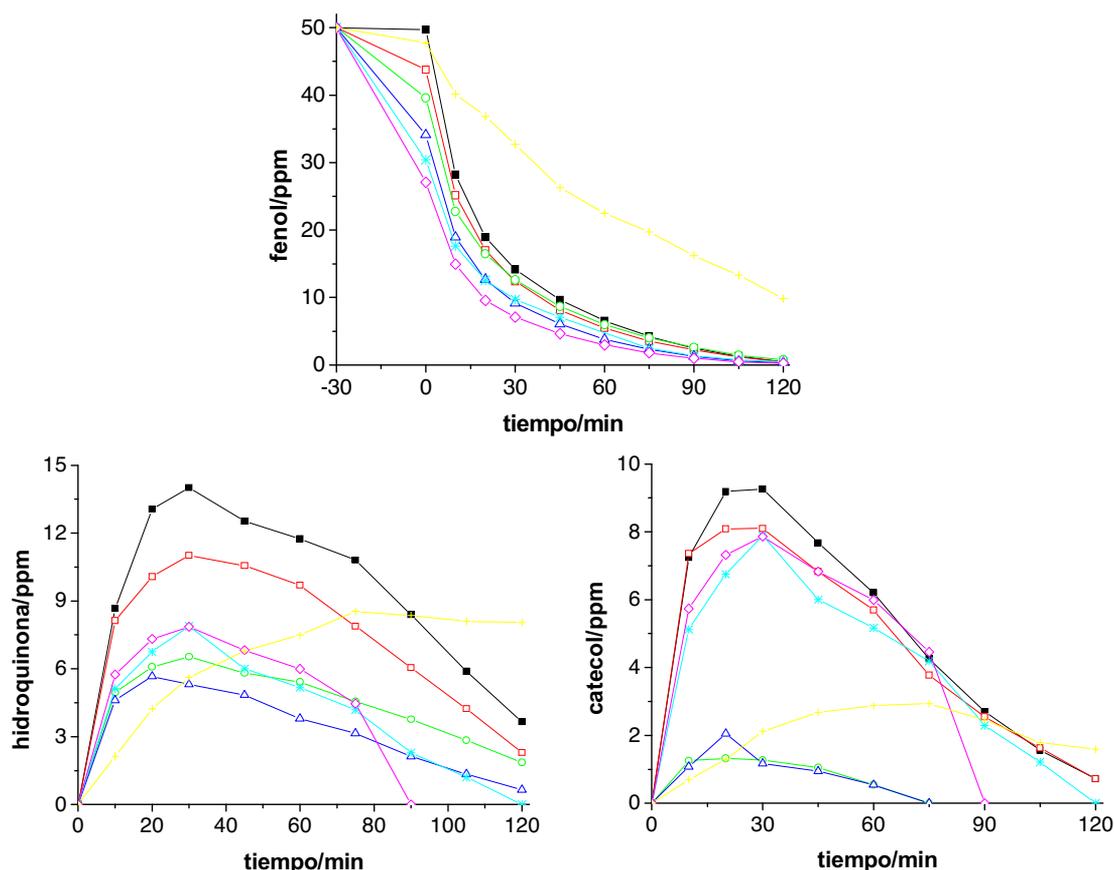


Figura 17: Concentración de fenol y de los intermedios principales, hidroquinona y catecol, detectados durante su fotodegradación (■) ZnO, (□) 3AC-ZnO, (○) 7AC-ZnO, (△) 12AC-ZnO, (*) 16AC-ZnO, (◇) 20AC-ZnO, (+) TiO₂ Degussa P25.

La Figura 18 c) y d) muestra la interacción del fenol con la superficie de ZnO y 3AC-ZnO respectivamente. Además, en la Figura 18 se muestra el espectro de referencia del fenol donde se distinguen las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu_{C=C}$ (1600, 1495 cm^{-1}), δ_{OH} (1370 cm^{-1}) y ν_{C-O} (1235 cm^{-1}) y el espectro de referencia del ZnO con las bandas de las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (1561 y 1520 cm^{-1}) y ν_s (1423 y 1385 cm^{-1}) de los acetatos presentes en la superficie del fotocatalizador. En los espectros de interacción, se observa el desplazamiento de la

vibración ν_{C-O} a mayores números de onda (1247 cm^{-1}) (90) y variaciones significativas de las intensidades y números de onda de las vibraciones ν_{as} y ν_s de los acetatos de la superficie del ZnO. Este desplazamiento parece resultar de la interacción entre el grupo metilo de los acetatos y el grupo HO- del fenol. La presencia de los acetatos en la superficie del ZnO no permite determinar con claridad el tipo de interacción del fenol con la superficie de estos fotocatalizadores. Sin embargo, la presencia de AC no parece producir diferencias en la interacción del fenol con la superficie del fotocatalizador como sí se observaron entre P25 y xAC-P25.

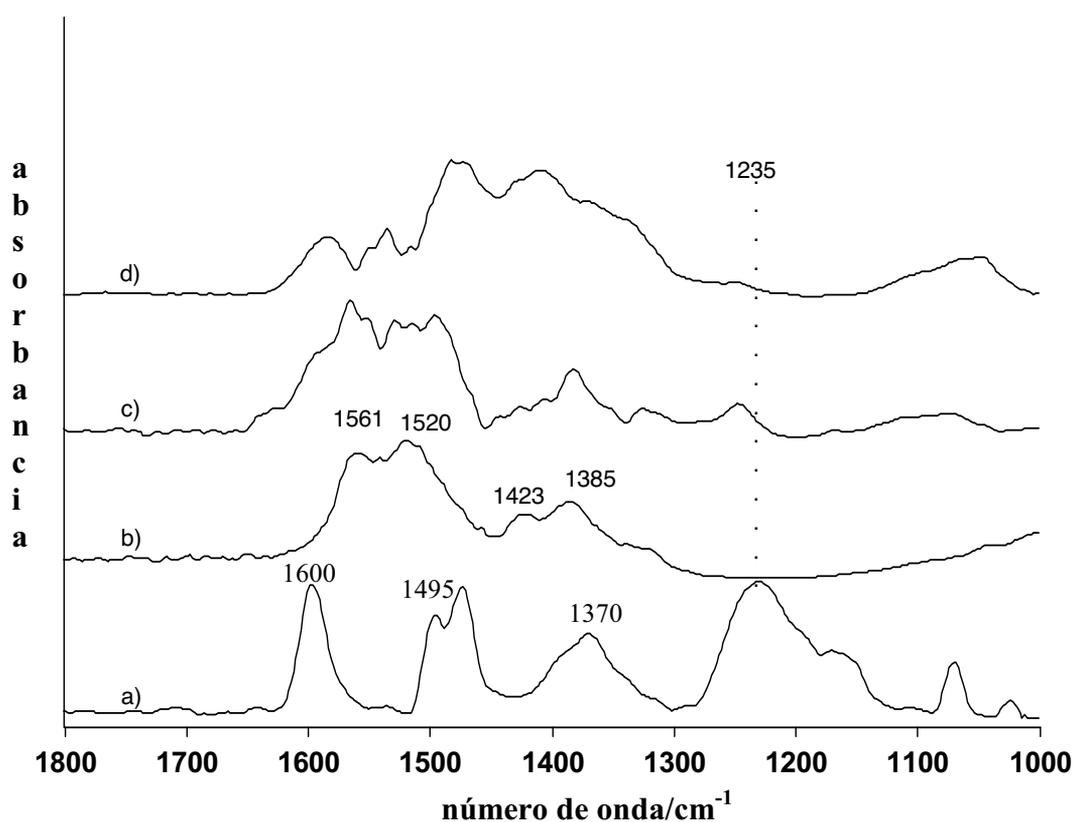


Figura 18: FTIR de la adsorción de fenol: a) fenol, b) ZnO, c) ZnO + fenol, d) 3AC-ZnO + fenol.

3.2.9 Recuperación del fotocatalizador (sedimentabilidad)

Uno de los principales inconvenientes que presenta hoy en día la fotocatálisis como técnica de oxidación avanzada es la eliminación/recuperación del fotocatalizador de la disolución después del tratamiento y antes de verter las aguas (92). Una de las posibles opciones es soportar el fotocatalizador, lo que conlleva normalmente a una importante disminución de la eficiencia del proceso (93). De acuerdo con la Figura 19, la sedimentación de ZnO parece no verse afectada por la presencia de AC al contrario de lo que ocurre para AC/TiO₂. Por tanto, tanto ZnO como

sus combinaciones con AC son muy competitivos con respecto al P25 en este sentido. Así, tras 30 min de sedimentación, se ha recuperado por gravedad a pH natural más del 91% de xAC-ZnO en contraposición al 12% de P25 en 3 horas.

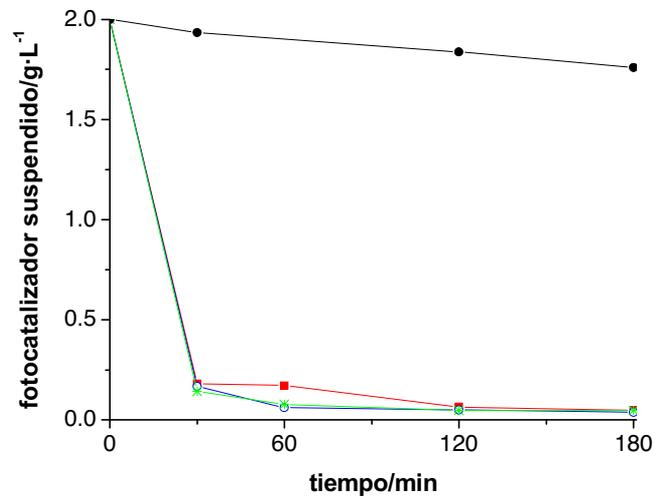


Figura 19: Sedimentabilidad de: (■) ZnO, (○) 7AC-ZnO y (*) 16AC-ZnO. Se ha incluido (●) TiO₂ Degussa P25 con fines comparativos.

3.2.10 Estudios de reutilización del fotocatalizador

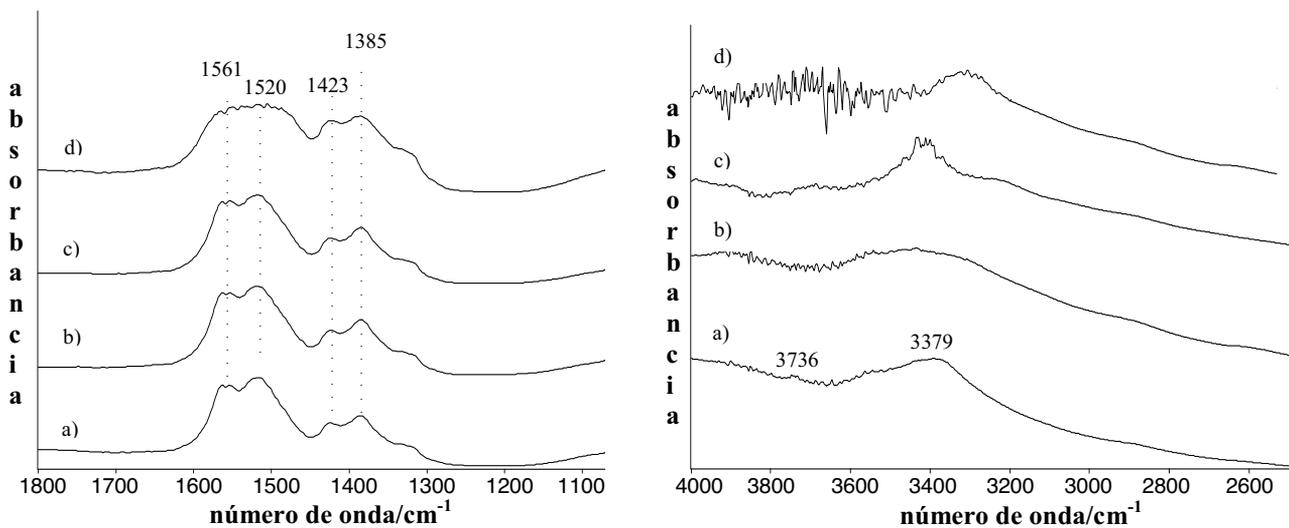


Figura 20: FTIR de la superficie de ZnO en 1800-1100 cm^{-1} y 4000-2600 cm^{-1} : a) ZnO, b) ZnO después del 1º uso, c) ZnO después del 2º uso, d) ZnO después del 3º uso.

En la Figura 20 se muestran los espectros de FTIR para ver si existe alguna modificación en los grupos superficiales del fotocatalizador ZnO después de ser usado hasta tres veces en la degradación de una disolución de fenol. Desde un punto de vista cualitativo, se observa que las bandas de los grupos acetatos no se ven modificadas hasta después del tercer uso. Sin embargo sí se observa modificación de las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos desde el primer uso; hay cambio en la forma y desplazamiento de las bandas.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de las constantes cinéticas de degradación y mineralización. Se observa un descenso de la eficiencia del fotocatalizador en el 3º uso que es más claro en mineralización para la que la constante cinética ha sufrido un descenso del 17%.

	$k^{\circ} \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	$k_{\text{TOC}} \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$
1º uso	34	4.2
2º uso	33	4.1
3º uso	30	3.5

Tabla 4: Constantes aparentes de primer orden de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}) de 50 ppm de fenol, 2 g·L⁻¹ ZnO, pH_o7.

Este descenso de la eficiencia del fotocatalizador es atribuible no solo a las modificaciones observadas en la superficie del fotocatalizador sino también a la desactivación debida a la pérdida de Zn por su inestabilidad química (sección 3.2.1).

3.3 CONCLUSIONES

A continuación se resumen los resultados más relevantes correspondientes al apartado 3.2.

- La superficie específica de x AC-ZnO y el volumen de poro es mayor con el aumento del contenido de AC sin embargo, el valor experimental es menor al valor esperado teóricamente por el cálculo estequiométrico. Esto es indicativo que las partículas de ZnO penetran en los poros de AC lo que se confirma con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Además se ha demostrado por *laser scattering* que las partículas de ZnO se agregan menos en presencia de AC.
- La presencia de AC no se detecta por DRX en x AC-ZnO y además, no produce ninguna modificación en sus patrones de difracción coincidiendo todos ellos con ZnO.
- La presencia de AC produce un aumento de la acidez de los grupos hidroxilos superficiales. Este aumento no es tan relevante como el que se producía para x AC-P25 y no da lugar a cambios en el espectro UV-Vis ni modificaciones en el *band gap* (3.20 eV).
- La presencia de AC no modifica la rápida velocidad de sedimentación que presenta el ZnO en comparación con P25, facilitando su recuperación. Sin embargo, la presencia de AC no inhibe la inestabilidad de ZnO frente a su solubilidad, fotocorrosión e incluso extracción por parte de los contaminantes.
- Estos fotocatalizadores producen una mejora en la mineralización de fenol y modifican la cinética de sus intermedios dando lugar a menores concentraciones de éstos a pesar de que la forma de interacción del fenol con la superficie no parece verse modificada por la presencia de AC.
- El ZnO puede ser reutilizado. Es en el tercer uso donde se observa un descenso de la eficiencia con una disminución del 17% en la constante cinética de mineralización. De esta desactivación no solo se responsabiliza a la inestabilidad química del fotocatalizador sino también a la modificación de los grupos hidroxilos y acetatos superficiales puesta en evidencia por FTIR.

3.4 REFERENCIAS

1. J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 294-300.
2. M. Ettlinger, *Degussa Tech. Bull.* 56 (1984) 8.
3. A. Mills, S. Le Hunte, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1-35.
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
5. H. Tahiri, N. Serpone, R. Le Van Mao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93 (1996) 199.
6. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red CYTED VIII-G. Editado por M. A. Blesa Capítulo 4 (2001).
7. A. L. Linsbigler, G. Q. Lu, J. T. Yates. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
8. K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73.
9. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
10. A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* (1991) 95274.
11. X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 135.
12. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
13. B. Sun, P. G. Smirniotis, *Catal. Today* 88 (2003) 49.
14. R. R. Bacsa, J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 19.
15. D. S. Muggli, L. Ding, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181.
16. Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 207.
17. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, G. Colón, J. A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153-160.
18. B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3153.
19. J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 294-300.
20. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 161-172.
21. M. J. G. Janssen, *The Titanium Dioxide/Electrolyte Interface*. Tesis doctoral. Univ. Eindhoven, Holanda (1984).
22. J. Munoz, X. Domenech, *J. App. Electrochem.* 20 (1990) 518-521.
23. J. Sabate, M. A. Anderson, M. A. Aguado, J. Giménez, S. C. March, C. G. Hill, *J. Molecular Catalysis* 71 (1992) 57-68.
24. R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *J. Sol. Stat. Chem.* 92 (1991) 178.
25. A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, M. R. Prairie, *J. Sol. Stat. Chem.* 115 (1995) 236.

26. J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 294-300.
27. K. S. W. Sing, D. H. Everett, W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemiewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
28. J. Araña, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 204-213.
29. R. R. Yeredla, H. Xu, *Nanotechnology* 19 (2008) 055706-055715.
30. C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494.
31. J. Araña, C. Garriga i Cabo, J. M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2004) 60.
32. G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmesano, M. Schiavello, *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003) 105.
33. S. H. Szczepankiewicz, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9842.
34. G. Martra, *Appl. Catal. A-Gen.* 200 (2000) 275.
35. U. Dielbord, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
36. P. J. D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, N. M. Harrison, M. Gilland, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 106 (1997) 135.
37. P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gilland, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 246.
38. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 175.
39. K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 123.
40. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 274-284.
41. C. Morterra, *J. Chem. Soc. Faraday T* 84 (1988) 1617.
42. B. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria, *J. Catal.* 246 (2007) 293.
43. V. Bolis, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, A. Carati, F. Rivetti, G. Spanò, G. Petrini, *Langmuir* 15 (1999) 5753.
44. D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 168 (2001) 153.
45. A. A. Davydov, in: *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Wiley, 1990, ISBN: 0 471 91813.
46. S. D. Lin, A. C. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 90 (2004) 175.
47. A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Catalyst Oxide Surfaces*, 2003, ISBN: 9780471987314.

48. N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986
49. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 103 (1997) 153
50. J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann *J. Catal.* 200 (2001) 10-20.
51. J. Matos, J. Laine, J.M. Hermann, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 281-291.
52. J. M. Hermann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 255-265.
53. J. Matos, J. Laine, J.M. Hermann, D. Uzcategui, J.L. Brito, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 461-469.
54. T. Cordero, C. Duchamp, J. M. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 227-235.
55. B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki, M. Toyoda, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 86-92.
56. W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 138-144.
57. W. Wang, C. Gomez Silva, J. L. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 470-478.
58. S. K. Pardeshi, A.B. Patil, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009a) 403.
59. L. S. Wang, M.W. Xiao, X.J. Huang, Y. D. Wu, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 49.
60. S. K. Pardeshi, A.B. Patil, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 308 (2009b) 32.
61. C. F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1033.
62. M. V. Rao, K. Rajeshwar, V.R. Pai, J. Dubow, *J. Phys. Chem.* 84 (1989) 1987.
63. S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484.
64. J. R. Harbour M. L. Hair, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 652.
65. T. Shimidzy, T. Iyoda, Y. Koide, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 35.
66. J. R. Harbour, B. Dietelbach, J. Duff, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5456.
67. S. K. Pardeshi, A.B. Patil, *Sol. Energy* 82 (2008) 700.
68. M. C. Yeber, *Chemosph.* 39 (1999) 10-16.
69. A. A. Khodja, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 231-239.
70. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 85 (2001) 247-253.
71. M. A. Gehnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, *J. Hazard. Mater. B* 133 (2006) 226-232.
72. S. Park, H. J. Park, K. Yoo, J. H. Lee, J.Ch. Lee, *Colloid. Surf. A* 300 (2007) 30.
73. O. Yamamoto, K. Nakakoshi, T. Sasamoto, H. Nakagawa, K. Miura, *Carbon* 39 (2001) 1643.
74. Y. Kikuchi, Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, *Carbon* 44 (2006) 195.
75. N. Sobana, M. Swaminathan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 91 (2007) 727-734.
76. A. J. Bard, M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1706.

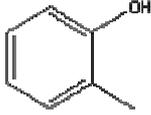
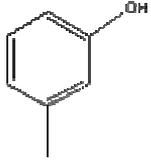
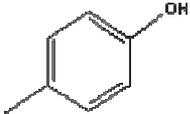
77. J. Doménech, A. Prieto, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1123-1126.
78. P. E. Jongh, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 7686.
79. M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. Verneker, J. Dubow *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1987.
80. N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A.* 162 (2004) 317.
81. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
82. J. M. Herrmann, M. N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol.* 22 (1983) 333-343.
83. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, J. Araña, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña. *J. Adv. Ox. Technol.* 11 (2008) 1-9.
84. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. Araña, J. Herrera Melián, J. A. Navío, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 174-181.
85. T. Rubin, J. Calvert, G. Rankin y W. Macnevin, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2850.
86. J. R. Harbour M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 652.
87. S. X. Liu, X. Y. Chen, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 257-263.
88. J. Araña, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, C. Garriga i Cabo, J. Pérez Peña, M. Carmen Hidalgo, José A. Navío-Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 157-171.
89. N. Sobana, M. Muruganandam, M. Swaminathan, *Catal. Commun.* 9 (2008) 262-268.
90. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, first ed., Academic Press, New York, 1964.
91. J. Araña, J. A. Herrera Melián, J. A. Ortega, J. I. Macías Sánchez, J. Pérez Peña, *J. Adv. Oxid. Technol.* 2 (2008) 292-299.
92. B. J. Aronson, C. F. Blandford, A. Stein, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2842-2851.
93. M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 91 (1995) 137-144.

Capítulo 4

Estudios de degradación de *m*-cresol

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1 Nomenclatura

Nombre	Otros nombres	NºCAS	Fórmula
<i>o</i>-cresol	2-cresol ácido <i>o</i> -cresílico 1-hidroxi-2-metilbenceno <i>o</i> -hidroxitolueno; 2-hidroxitolueno <i>o</i> -metilfenol 2-metilfenol <i>o</i> -metilfenilol <i>o</i> -oxitolueno	95-48-7	
<i>m</i>-cresol	3-cresol ácido <i>m</i> -cresílico 1-hidroxi-3-metilbenceno <i>m</i> -hidroxitolueno 3-hidroxitolueno <i>m</i> -metilfenol 3-metilfenol	108-39-4	
<i>p</i>-cresol	4-cresol ácido <i>p</i> -cresílico 1-hidroxi-4-metilbenceno <i>p</i> -hidroxitolueno 4-hidroxitolueno <i>p</i> -metilhidroxibenceno 1-metil-4-hidroxibenceno <i>p</i> -metilfenol 4-metilfenol	106-44-5	

4.1.2 Peligrosidad

Los efectos tóxicos de los cresoles son similares a los del fenol (1,2). Pueden absorberse a través de la piel, el sistema respiratorio y el sistema digestivo. La velocidad de penetración a través de la piel depende más del área de la superficie que de la concentración. Al igual que el fenol, son veneno protoplásmico general y tóxico para todas las células. Las disoluciones concentradas producen corrosión local de la piel y de las membranas mucosas, mientras que las soluciones diluidas producen irritación, vesiculación y ulceración de la piel. El contacto con la piel puede causar también neuritis periférica facial, deterioro de la función renal e incluso necrosis del hígado y de los riñones.

En personas susceptibles puede aparecer dermatitis por sensibilización tras su exposición a soluciones inferiores al 0.1 %. A nivel sistémico, es un potente depresor de los sistemas cardiovascular y nervioso central, actuando sobre todo en la columna vertebral y la médula. La administración oral produce una sensación de quemazón en la boca y el esófago, pudiendo causar vómitos. La concentración de vapor alcanzada a temperaturas relativamente altas causa irritación de las vías aéreas superiores y de la mucosa nasal. La absorción sistémica va seguida de colapso vascular, shock, hipotermia, inconsciencia, insuficiencia respiratoria y muerte. Se han descrito también complicaciones pancreáticas.

La dosis oral tóxica media para animales de pequeño tamaño es $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, y, específicamente, $0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el *p*-cresol, $0.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el *o*-cresol, y $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el *m*-cresol. Por su similitud con el fenol, la dosis letal en el hombre puede estimarse en unos 10 g. En el organismo, una pequeña parte se oxida a hidroquinona y pirocatequina, mientras que el resto se excreta tal cual o se conjuga con ácido glucurónico o sulfúrico. Al analizar la orina se observan células hemáticas, cilindros y albúmina. Los cresoles conllevan también un peligro moderado de incendio.

4.1.3 Aplicaciones

Los cresoles tienen una gran diversidad de aplicaciones en las industrias de resinas fenólicas, explosivos, petróleo, fotografía, pintura y agricultura. Son ingredientes de muchos de los productos desinfectantes de uso doméstico. Los cresoles se utilizan también como aditivos de los aceites lubricantes y como ingredientes de compuestos desengrasantes y limpiadores de pinceles. El *m*-cresol es un detergente para la ropa así como un excipiente en la insulina humana (Humalog, Apidra, InsumanR); el *o*-cresol se utiliza para el curtido, el tratamiento de fibras y el desengrasado de metales; el *p*-cresol sirve como disolvente de esmaltes metálicos, agente para la limpieza de metales y la flotación de minerales y componente de aromatizantes sintéticos y perfumes.

Todos estos usos hacen que los cresoles se encuentren en una gran cantidad de efluentes industriales y que tenga una alta participación en la contaminación de las aguas (3,4).

4.1.4 Antecedentes

La bibliografía cuenta con algunos trabajos dedicados a la degradación fotocatalítica de los isómeros *o*-, *m*- y *p*-cresol. Así pues, existen trabajos dedicados a la comparación de las reactividades de los tres isómeros (5, 6) y otros dedicados exclusivamente a uno de ellos;

- Pal y colaboradores (7) presentan un trabajo en el que el *o*-cresol se toma como contaminante modelo para comprobar la fotoactividad de un fotocatalizador no comercial Fe/TiO₂, y, Chen y colaboradores (8, 9) lo fotodegradan con TiO₂ Degussa P25 y Pt/TiO₂ Degussa P25 tratando de aumentar la eficiencia de su descomposición mediante iluminación controlada.
- Clarke y colaboradores (10) presentan un trabajo centrado en elucidar el mecanismo de la degradación fotocatalítica del *p*-cresol y Mylonas y colaboradores tratan de degradarlo con un óxido mixto Si/W o P/W (11).
- Hatipoglu y colaboradores (12) tratan de modelar la distribución de intermedios de la degradación del *m*-cresol.

Por otra parte, algunos de los isómeros aparecen en trabajos en los que se pretende encontrar relación entre la velocidad de degradación de los derivados fenólicos y los grupos funcionales presentes en ellos (13, 14).

Pese a la existencia de cierta bibliografía se echa en falta un estudio más sistemático de la degradación fotocatalítica de los cresoles. Este capítulo trata de dar respuesta a esa carencia y entre todos los isómeros se ha optado por el *m*-cresol por constar de menor número de referencias bibliográficas. Sin embargo, también se realiza un estudio comparativo de cinética y adsorción de los tres isómeros.

4.2 TiO₂ DEGUSSA P25

4.2.1 Influencia del pH

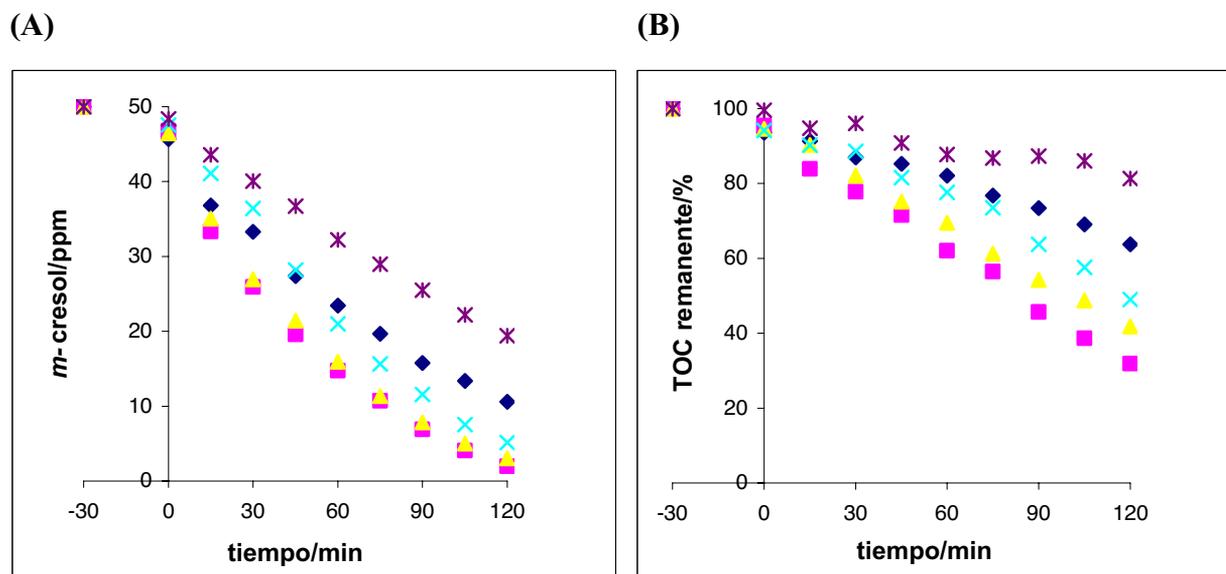


Figura 1: Cinéticas de (A) degradación y (B) mineralización de 50 ppm de *m*-cresol en 0.5 g·L⁻¹ de P25 a diferentes pH₀: (♦) pH₀3, (■) pH₀5, (▲) pH₀7, (x) pH₀9 y (*) pH₀12.

En la Figura 1, se puede observar que tanto la degradación del *m*-cresol como su mineralización siguen la misma dependencia con el pH, siendo:

$$\text{pH } 5 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9 > \text{pH } 3 > \text{pH } 12$$

El *m*-cresol se degrada preferentemente a pH neutro o ligeramente ácido o básico. Como ya se ha mencionado en la introducción, en general, los valores de pH extremos, muy ácidos o muy básicos, van en detrimento de la degradación de los derivados fenólicos (15). A pH 12 se produce la degradación más lenta debido a que a ese pH tanto el fotocatalizador como el *m*-cresol ($pK_a=10.09$ (16)) se encuentran cargados negativamente produciéndose entre ellos la correspondiente repulsión electrostática, lo que origina un claro impedimento a la adsorción del sustrato (contaminante) sobre la superficie del fotocatalizador (Figura 2) y posterior oxidación del contaminante bien por reacción directa con los huecos, o bien, mediante la reacción con los radicales hidroxilos fotogenerados por la oxidación del agua o los iones hidróxido.

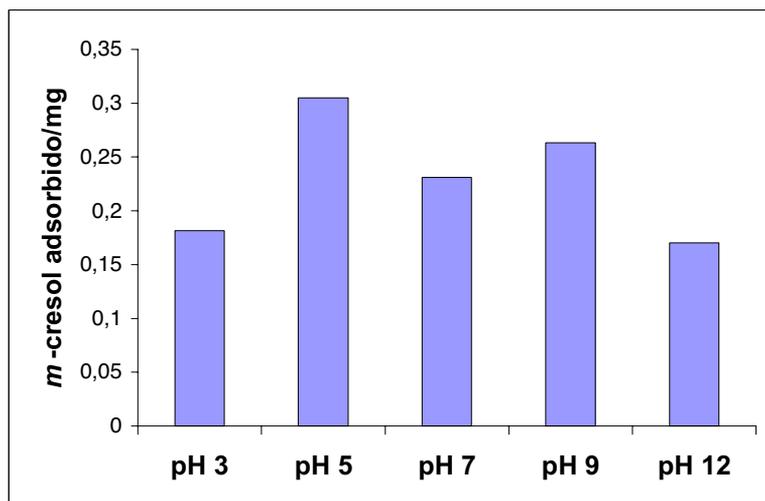
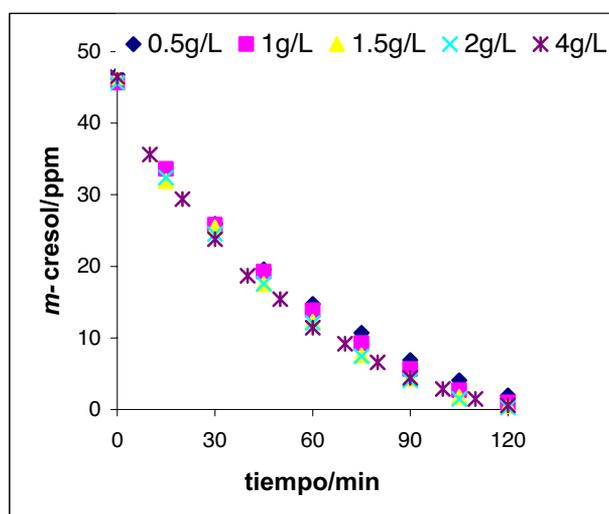


Figura 2: Miligramos de *m*-cresol adsorbido en función del pH (C_0 50 ppm, $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25).

4.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador

Como ya se ha explicado en la parte introductoria, la carga de fotocatalizador es otra de las variables que influyen en el proceso fotocatalítico. En general, se observa un aumento de la velocidad de degradación de los contaminantes con el aumento de la carga de fotocatalizador ya que se incrementa la superficie activa expuesta al contaminante en la suspensión. Sin embargo, de acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3, la degradación fotocatalítica del *m*-cresol es indiferente a la carga de fotocatalizador en el intervalo considerado, $0.5\text{-}4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

(A)



(B)

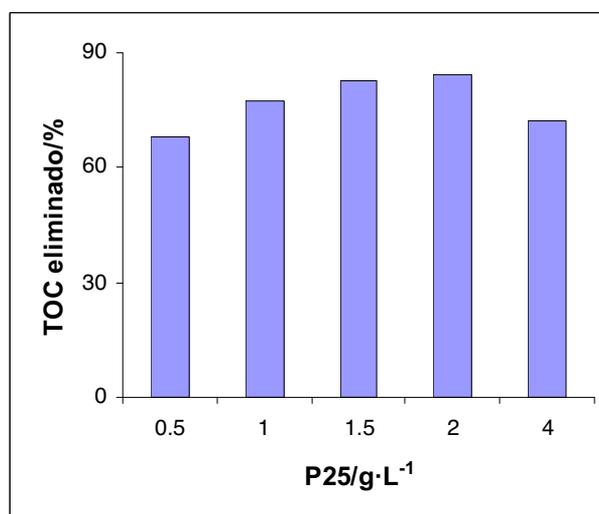


Figura 3: (A) Cinética de degradación de 50 ppm de *m*-cresol a pH_{05} y (B) %TOC eliminado a los 120 min en función de la carga de P25.

Sin embargo, la mineralización sí que se ve influenciada. La mineralización aumenta hasta alcanzar un óptimo entre 1.5 y $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ volviendo a descender para la carga más alta ensayada, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En esta carga se ponen en evidencia: el efecto de dispersión de la luz (17) que hace que parte de la radiación sea reflejada al exterior por las partículas del fotocatalizador más cercanas a las paredes del reactor evitando su penetración y absorción por parte de partículas en el seno de la suspensión y, el efecto de agregación de las partículas del fotocatalizador que reduce el área interfacial entre éste y la disolución (18).

4.2.3 Cinéticas de degradación de los tres isómeros cresólicos: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

En la Figura 4 tenemos representadas las cinéticas de degradación del *m*-cresol en tanto por ciento para varias concentraciones iniciales. Observamos que para un tiempo $t=30$ min para una concentración inicial de 10 ppm se han degradado 9.7 ppm; para 25 ppm, 17 ppm; para 50 ppm, 24.4 ppm; para 75 ppm, 26.8 ppm; para 100 ppm, 29.8 ppm y para 125 ppm, 29.3 ppm; es decir, llega un momento en que la cantidad degradada para un tiempo t es asintótica con la concentración inicial. Esto se debe a la saturación de los centros activos del fotocatalizador a concentraciones altas de contaminante.

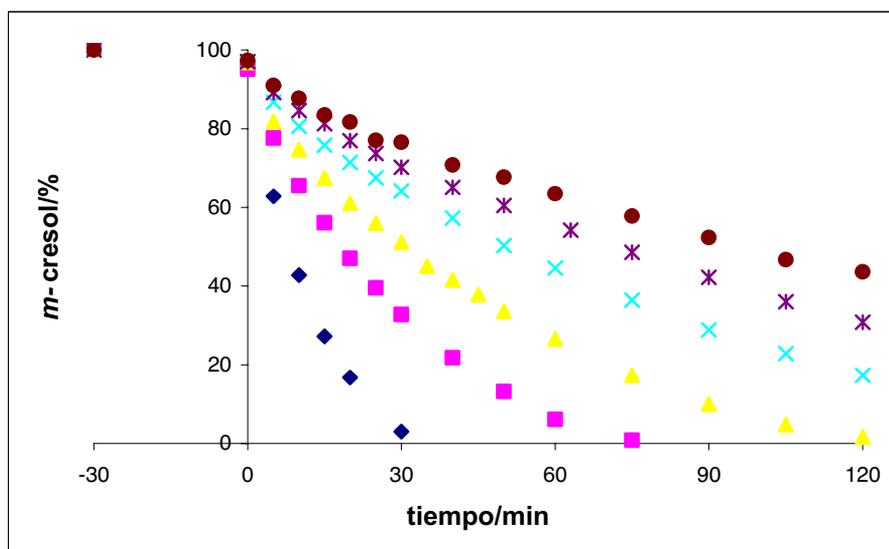


Figura 4: Cinéticas de degradación de *m*-cresol en % para diferentes concentraciones iniciales, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25 y $\text{pH}_0 5$: (◆) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm.

En la Figura 5 se observa que para las concentraciones aquí ensayadas, las cinéticas de degradación fotocatalítica de los cresoles pueden ser reducidas a cinéticas de orden uno

(Ecuación 1.24) ya que se obtiene linealidad de la representación: $\ln(C/C_0)$ vs t . De las pendientes de estas rectas se obtienen, con unos coeficientes de correlación (r^2) superiores a 0.993, las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) recogidas en la Tabla 1. Sin embargo, esta linealidad se mantiene hasta que se ha degradado un 72% de la concentración inicial para el *m*-cresol, un 87 % para *o*-cresol, y 75 % para *p*-cresol. Esta pérdida de linealidad se debe a que al tiempo al que se alcanza ese porcentaje de degradación, la relación de concentraciones intermedio/contaminante original es lo suficientemente alta para que los intermedios se muestren competitivos en la adsorción a la superficie del fotocatalizador y consiguiente degradación y, no puedan ser despreciados en la ecuación cinética original (Ecuación 1.27).

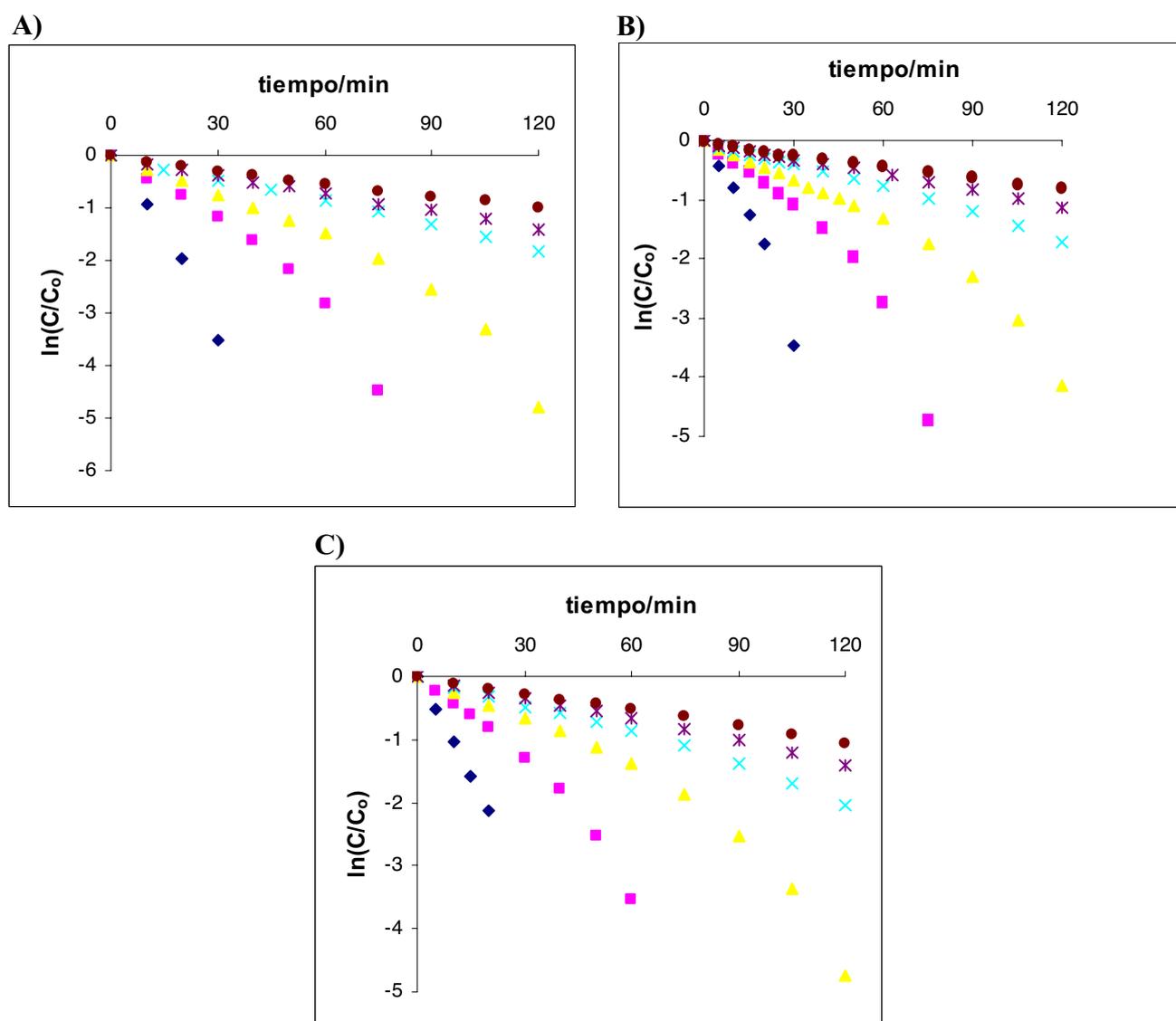


Figura 5: Linealización de las cinéticas de degradación de A) *o*-cresol, B) *m*-cresol y C) *p*-cresol para diferentes concentraciones iniciales, 2 g·L⁻¹ P25 y pH₀5: (♦) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm.

Los valores de k^o disminuyen rápidamente a bajas concentraciones iniciales de cresol, y después empiezan a disminuir más lentamente a medida que las concentraciones iniciales aumentan. La razón para esta dependencia de las constantes con la concentración inicial podría ser atribuida al hecho de que a altas concentraciones el número de centros activos productores de radicales hidroxilos disminuye por la adsorción competitiva de las moléculas de cresol (18). Además, una mayor concentración de sustrato absorbe mayor cantidad de radiación impidiendo que se excite a mayor número de partículas de fotocatalizador para formar pares e^-/h^+ (19). Se debe destacar que la agitación mantenida durante las degradaciones hace que las etapas de transferencia de masa de sustrato desde la disolución al fotocatalizador no sean determinantes ni a concentraciones bajas dentro del esquema cinético global de la reacción heterogénea.

sustrato	C_o/ppm	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	r^2
o-cresol	10	16.10	0.999
	25	6.70	0.997
	50	4.11	0.997
	75	2.43	0.998
	100	1.98	0.996
	125	1.45	0.986
m-cresol	10	13.80	0.999
	25	5.91	0.999
	50	3.54	0.996
	75	2.23	0.993
	100	1.57	0.996
	125	1.17	0.984
p-cresol	10	17.30	0.998
	25	6.99	0.997
	50	3.76	0.998
	75	2.41	0.995
	100	1.91	0.997
	125	1.47	0.997

Tabla 1: Valores de constantes aparentes de primer orden (k^o) a diferentes concentraciones iniciales de o-, m- y p- cresol.

Ajustando los valores de las concentraciones y constantes de velocidad de la Tabla 1 al modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación 1.25), se obtienen las constantes de velocidad (k) y de adsorción (K). Se optó por llevar a cabo el ajuste directo haciendo uso del programa Sigma Plot 8.0. El ajuste directo de k^o y C_o es mejor que el método tradicional empleado por numerosos

autores (20) que consiste en la linealización de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood ($1/r^o$ vs $1/C_o$ ó $1/k^o$ vs $1/C_o$) ya que la constante cinética se obtendría de la ordenada en el origen que es un parámetro muy susceptible de error. En la Figura 6 se muestra el ajuste y en la Tabla 2 se recogen las constantes k y K obtenidas.

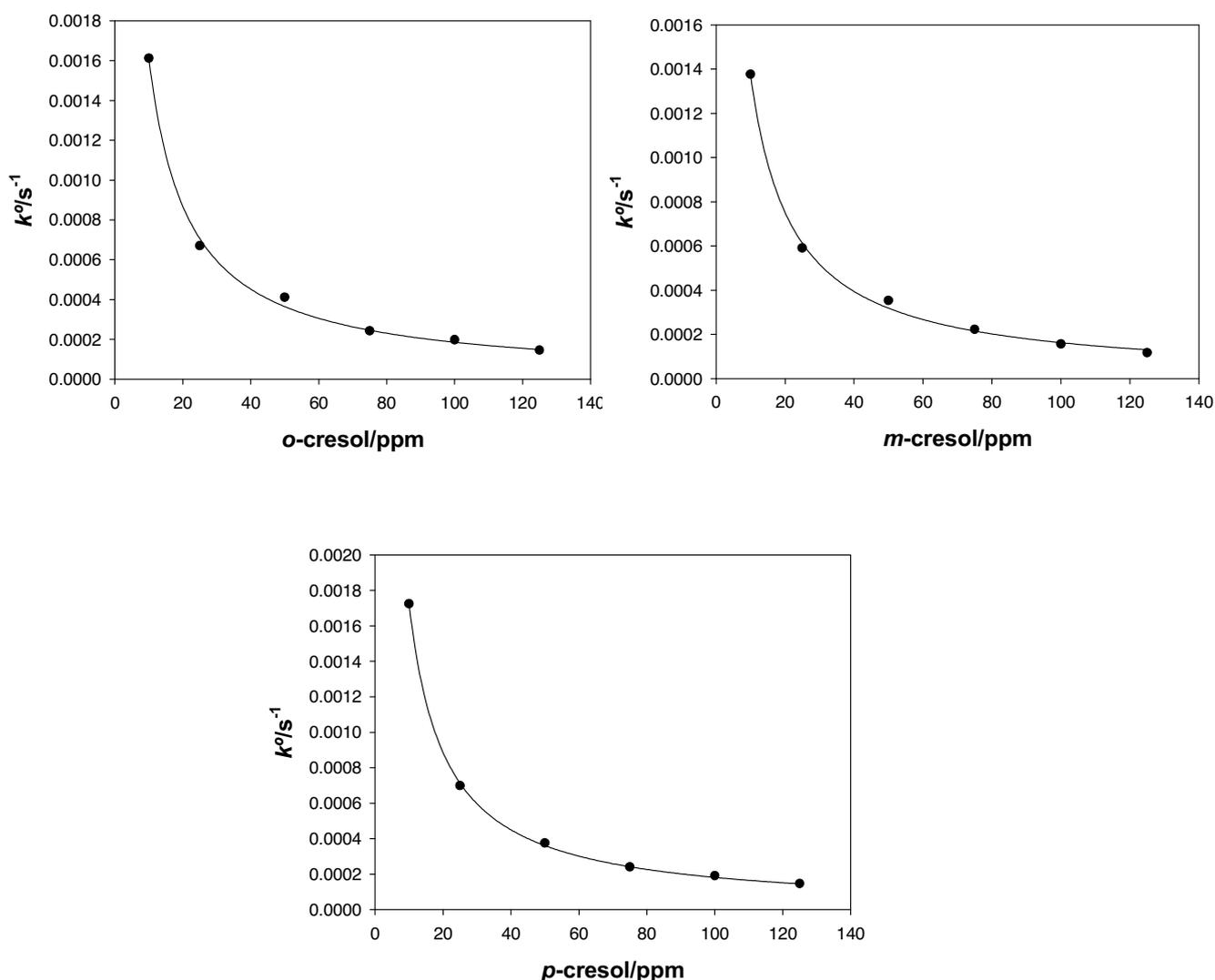


Figura 6: Ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

Parra y colaboradores (21) observaron que la posición, *-o*, *-m* y *-p*, de los sustituyentes $-NO_2$, $-Cl$, y $-COOH$ en los compuestos fenólicos sustituidos no afecta a la velocidad de degradación fotocatalítica siendo la gran excepción los dihidroxibencenos: catecol, resorcinol e hidroquinona; que sí muestran cinéticas de fotodegradación muy diferentes entre sí. A la vista de los resultados de las constantes cinéticas recogidas en la Tabla 2, podemos añadir a este listado de sustituyentes, el $-CH_3$, ya que no hemos encontrado diferencias significativas en las

velocidades de degradación de los cresoles a pesar de que en el *m*-cresol nos encontramos con tres posiciones doblemente activadas mientras que para el *o*- y *p*- cresol son cuatro las posiciones activadas. Como sabemos, la interacción con la superficie del fotocatalizador puede modificar la intensidad de activación pudiendo ser éste el caso ya que se han encontrado mayores diferencias entre los valores de las constantes de adsorción. El *p*-cresol posee una constante de adsorción que es unas tres veces superior a la del *o*- y *m*- cresol. Los posteriores estudios de las isothermas de adsorción y FTIR nos ayudarán a clarificar un poco más estos resultados.

	$k/\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$	K/ppm^{-1}	r^2
<i>o</i>-cresol	0.0188	0.579	0.999
<i>m</i>-cresol	0.0166	0.481	0.999
<i>p</i>-cresol	0.0182	1.695	1.000

Tabla 2: Constantes cinéticas (k) y constantes de adsorción (K) obtenidas de la aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood a las cinéticas de degradación de los tres isómeros cresólicos.

4.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales

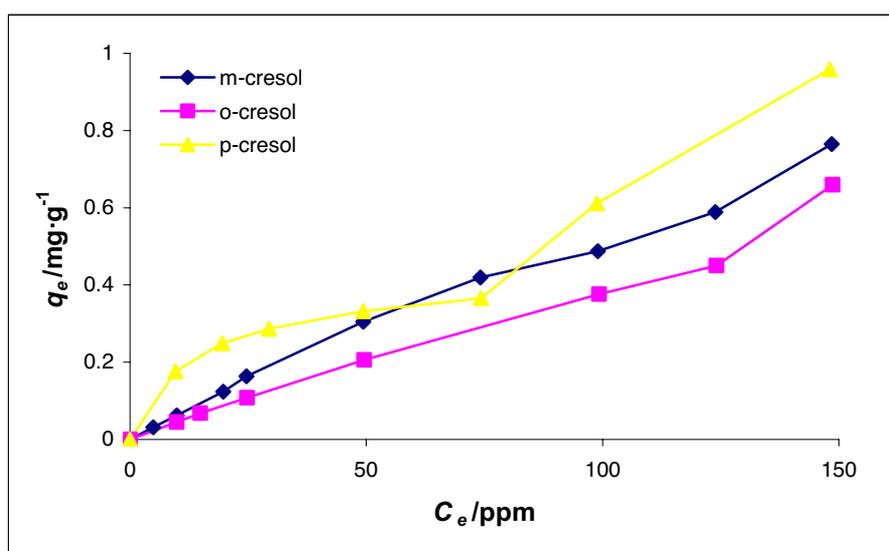


Figura 7: Isothermas de adsorción del *o*-, *m*- y *p*- cresol en $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25.

En la Figura 7 se representan las isothermas de adsorción de los tres isómeros cresólicos. Se observa que la adsorción de todos ellos es muy pequeña. Mohamed y colaboradores (22) indican que la baja adsorción de compuestos aromáticos como el fenol se debe a que estos

sustratos están solvatados por moléculas de agua y, para que se puedan adsorber sobre el TiO₂, se hace necesario la rotura de esta capa de solvatación y por tanto, una reorganización de las moléculas de agua que la constituyen.

Como ya se ha mencionado anteriormente las isothermas de adsorción más extensamente aplicadas en los estudios de fotocatalisis heterogénea son las isothermas de Langmuir (Ecuación 1.29) y de Freundlich (Ecuación 1.30).

Con objeto de obtener las constantes de la isoterma de Langmuir ajustamos los valores experimentales q_e y C_e a la ecuación 1.29 mediante el programa de ajuste estadístico Sigma Plot 8.0. Igualmente que con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, otros autores (23, 24) prefieren linealizar la ecuación aunque nosotros consideramos que de la forma aquí aplicada se minimizan los errores que se asocian a los valores obtenidos. Los valores de las constantes Q_o y b son recogidos en la Tabla 3. El intervalo de concentración al que se ha aplicado el modelo de Langmuir es 10-125 ppm ya que por encima de estas concentraciones el error de los ajustes aumentaba considerablemente.

Comparando el valor de la constante de adsorción de Langmuir-Hinshelwood y la constante de adsorción de Langmuir, vemos que no son equivalentes (20, 25, 26). Generalmente las constantes de adsorción de Langmuir son más pequeñas que las obtenidas por Langmuir-Hinshelwood. Estas diferencias entre la constante de adsorción obtenida del estudio cinético y la obtenida en oscuridad se atribuyen a que la redistribución de los electrones bajo radiación podría afectar a la interacción del sustrato con la superficie. A pesar de la no equivalencia, se vuelve a observar la misma tendencia entre las constantes de adsorción en oscuridad, siendo la constante de adsorción del *p*-cresol muy superior a la del *o*- y *m*-cresol.

Los parámetros n y K_F de la isoterma de Freundlich se obtienen fácilmente de la representación de $\log q_e$ vs $\log C_e$ a partir de la pendiente y ordenada en el origen respectivamente (Tabla 3). El modelo de Freundlich se ha ajustado hasta 150 ppm. A mayores concentraciones se observaban concentraciones de equilibrio irreproducibles. Robert y colaboradores (27) que ya habían observado esta irreproducibilidad para los derivados fenólicos tratan de explicarla usando el modelo de Stafford y colaboradores (28) desarrollado para la interacción gas-sólido del 4-clorofenol con P25, en el que la clásica monocapa formada en el equilibrio de adsorción, en altas concentraciones evoluciona a una multicapa en la que se mezcla quimi- y fisisorción.

El parámetro n está relacionado con la energía de adsorción. Valores de n mayor que uno, como ocurre con el *p*-cresol, sugieren una fuerte interacción fotocatalizador-sustrato. Sin embargo, n es muy cercano a uno para *o*- y *m*-cresol lo que sugiere que para estos sustratos todos los sitios son energéticamente similares, lo que permite un buen ajuste con el modelo de

Langmuir al ser una de sus premisas. También la mayor K_F obtenida para el *p*-cresol indica una adsorción por parte de este isómero más importante en el equilibrio.

Los buenos ajustes obtenidos a través de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich indican que los dos modelos son adecuados para representar la adsorción de estos sustratos en P25 a las concentraciones consideradas. Además, ambos modelos conducen a resultados convergentes.

sustrato	límite superior C_o/ppm	$Q_o/mg/g$	b/ppm^{-1}	r^2
<i>o</i> -cresol	125	2.105	0.0022	1.000
<i>m</i> -cresol	125	1.624	0.0045	0,999
<i>p</i> -cresol	75	0.417	0.0874	0,986
sustrato	límite superior C_o/ppm	K_F/ppm^{-1}	n	r^2
<i>o</i> -cresol	150	0.0052	1.059	0.996
<i>m</i> -cresol	150	0.0088	1.127	0.994
<i>p</i> -cresol	75	0.0793	2.745	0.982

Tabla 3: Parámetros obtenidos de la modelización de las isotermas de adsorción del *o*-, *m*- y *p*-cresol a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

4.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

La Figura 8 muestra los espectros de FTIR de cada isómero y su interacción con P25. La región $1550-1300\text{ cm}^{-1}$ es particularmente interesante debido a la presencia de las bandas de vibración: $\nu(C=C)$ y $\delta(OH)$. La variación o desaparición de estas bandas revela el tipo de interacción de los compuestos con la superficie del fotocatalizador. La aparición de tales “perturbaciones” en dichas señales puede ser interpretada a la luz de la formación de un enlace por puente de hidrógeno o mediante la formación de un cresolato (29, 30). Así pues, un desplazamiento de la primera componente de la vibración $\nu(C=C)$ hacia menor número de onda revelaría una menor electrodonación al anillo aromático como consecuencia de la interacción con la superficie y viceversa (30).

4.2.5.1 *o*-cresol

La interacción con la superficie del fotocatalizador produce una importante reducción de la intensidad de la banda δOH (1362 cm^{-1}). Sin embargo, no se observan cambios en la banda $\nu C=C$ (1486 cm^{-1}) indicando que la electrodonación al anillo aromático no es alterada por la

interacción. Por tanto, esta molécula interacciona a través de la formación de un puente de hidrógeno.

4.2.5.2 *m-cresol*

Al igual que en el caso del *o-cresol*, la banda δOH (1350 cm^{-1}) es notablemente reducida. En este caso sí que se observa un desplazamiento de la banda $\nu\text{C}=\text{C}$ pero, muy pequeño, desde 1491 cm^{-1} a 1485 cm^{-1} , indicando una reducción poco significativa de la electrodonación al anillo aromático. Por tanto, su interacción con la superficie del fotocatalizador también es a través de un puente de hidrógeno.

4.2.5.3 *p-cresol*

El *p-cresol* presenta diferencias con respecto a los otros isómeros. En este caso no solo la intensidad de la banda δOH (1359 cm^{-1}) se ve reducida sino también la de la banda νCH_3 (1445 cm^{-1}). Por otra parte, la banda $\nu\text{C}=\text{C}$ es desplazada desde 1513 cm^{-1} a 1497 cm^{-1} indicando una significativa reducción de la electrodonación. Además el desplazamiento de la banda $\nu\text{C}-\text{O}$ desde 1233 a 1260 cm^{-1} revela que la interacción es fuerte (28). De acuerdo con estos resultados algunas de las moléculas de *p-cresol* podrían estar interaccionando a través de una estructura resonante entre un cresolato y un puente de hidrógeno como ocurre con el fenol (30), y otras por medio de puentes de hidrógeno a través del grupo metilo. También es posible que una molécula interaccione de ambas formas al mismo tiempo. En este caso las moléculas de *p-cresol* se dispondrían con el anillo aromático paralelo a la superficie de P25 como ya se ha indicado en la bibliografía para el *p-nitrofenol* (27).

Los resultados de FTIR están de acuerdo con los resultados de las isotermas de adsorción con las que ya se proponía un particular comportamiento para el *p-cresol*, siendo el isómero que más fuertemente interacciona con la superficie del fotocatalizador. La electrodonación al anillo aromático se ve disminuida según la siguiente secuencia: *p-cresol* > *m-cresol* > *o-cresol*. Por tanto, el *o-cresol* es el que menor activación le resta a las cuatro posiciones activadas de su anillo aromático ya que presenta la adsorción más lábil sobre el fotocatalizador.

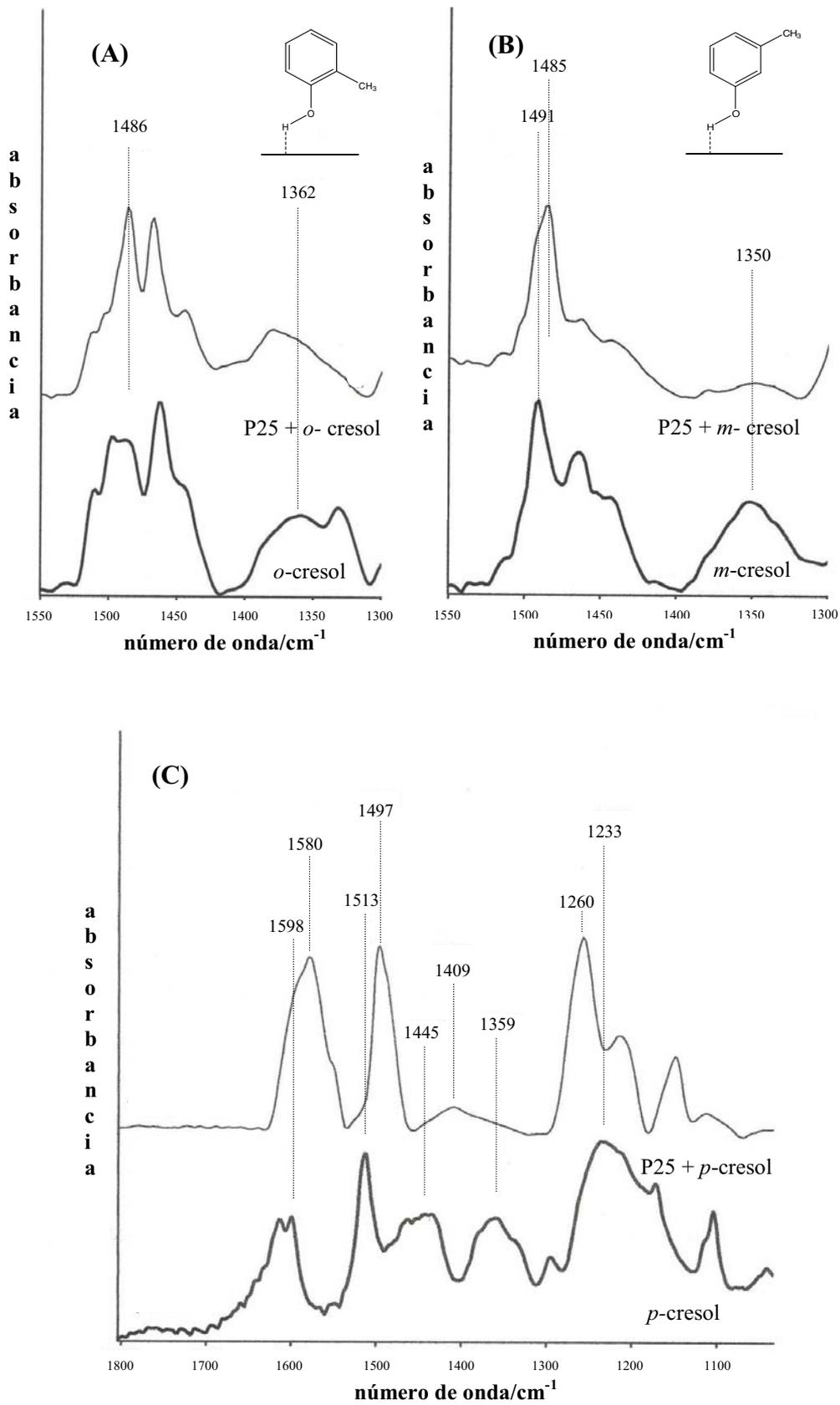


Figura 8: Espectros de FTIR de la interacción de: (A) *o*-cresol, (B) *m*-cresol y (C) *p*-cresol con P25.

4.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono

4.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

En la Figura 9 se muestra el perfil de degradación fotocatalítica del *m*-cresol en presencia de diferentes concentraciones de H₂O₂. Observamos que el H₂O₂ produce un efecto positivo en la degradación fotocatalítica del *m*-cresol, mejorando la velocidad de degradación del sustrato.

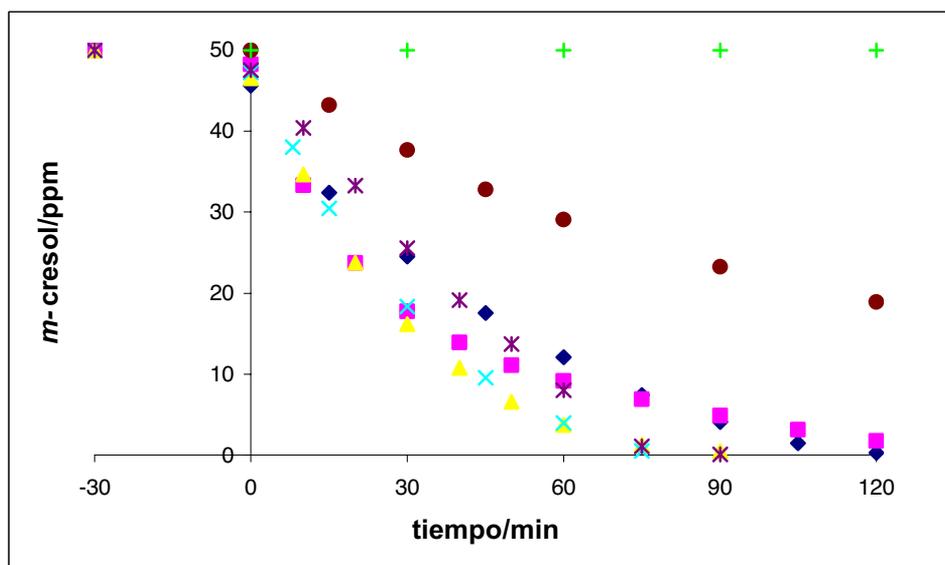


Figura 9: Cinéticas de degradación del *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2g \cdot L^{-1}$ P25): (◆) 0 mM H₂O₂, (■) 5.81 mM H₂O₂, (▲) 11.63 mM H₂O₂, (x) 23.26 mM H₂O₂, (*) 46.52 mM H₂O₂. Además, (+) 23.26 mM H₂O₂ sin P25 y sin luz, (●) 23.26 mM H₂O₂ sin P25 pero con luz.

Se observa que la menor concentración ensayada no es suficiente ya que a pesar de un aumento inicial de sustrato degradado por unidad de tiempo aproximadamente a partir de los 40 min la degradación se ralentiza. Por tanto, esta concentración inicial de oxidante es insuficiente y no mantiene su acción durante el tiempo necesario para la degradación del sustrato. A la vista de los resultados expuestos en la Tabla 4, la concentración óptima de H₂O₂ para 50 ppm de *m*-cresol está entre los 11.63 y 23.26 mM. La mayor concentración ensayada aunque posee una velocidad inicial de degradación más lenta garantiza la eliminación total de la concentración inicial del contaminante en el mismo tiempo que las concentraciones óptimas de H₂O₂. En cuanto a la mineralización el uso de H₂O₂ no produce mejora significativa posiblemente por competir con los mismos centros de adsorción que los intermedios generados.

Por otra parte, para una concentración de 23.26 mM de H₂O₂ se muestran dos blancos en ausencia de P25, uno en ausencia y otro en presencia de luz. Se observa que para el primer caso no se observa ninguna degradación del *m*-cresol, sin embargo para H₂O₂/UV se observa degradación del *m*-cresol aunque mucho más lenta que en presencia de P25, permaneciendo todavía 23 ppm a 90 min, y no se observa nada de mineralización. Por tanto, la combinación de H₂O₂/UV y UV/P25 produce un efecto sinérgico positivo sobre ambos procesos por separado.

H ₂ O ₂ /mM	$k^{\circ} \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0.00	3.54	4.09	84.4
5.81	5.70	4.04	73.9
11.63	5.73	5.10	84.5
23.26	5.15	4.92	87.0
46.52	2.92	4.44	78.8
23.26 ^a	1.41	0.00	0.0

^a ausencia de P25

Tabla 4: Constantes cinéticas de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}) y %TOC eliminado para *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2g \cdot L^{-1}$ P25) a diferentes concentraciones de H₂O₂.

4.2.6.2 Peroxodisulfato sódico (Na₂S₂O₈)

Se ha estudiado la degradación de *m*-cresol mediante el proceso P25/UV/S₂O₈²⁻. En la Tabla 5 se muestran los valores de las k° , k_{TOC} y de %TOC eliminado en 120 min para diferentes concentraciones de S₂O₈²⁻. Observamos, que la adición de S₂O₈²⁻ conduce a una degradación y mineralización mucho peor. Además, los valores son prácticamente independientes de la concentración de S₂O₈²⁻ ensayada (1.3-10.42 mM).

Al igual que en el caso del H₂O₂, también se han hecho dos blancos en ausencia de P25 y en presencia y ausencia de luz para una concentración de 10.42 mM de S₂O₈²⁻. En la Figura 10 observamos que el S₂O₈²⁻ no produce ningún efecto, ni en degradación ni en mineralización, sobre el *m*-cresol sin luz y sin fotocatalizador. En presencia de luz y ausencia de P25 observamos como desde el principio de la reacción se genera una turbidez en disolución que corresponde a un producto sólido de color rojizo fácilmente separable por filtración (0.45 μm). Por tanto, la evolución de *m*-cresol representada en la Figura 10 corresponde a las medidas post-filtración, obteniéndose a los 90 min la eliminación del *m*-cresol de la disolución y a los 120 min una eliminación de TOC de 87.94%. Así pues, una combinación de fotocatálisis homogénea y filtración parece ser un proceso igualmente efectivo que UV/P25 para la eliminación del

m-cresol de la disolución. Sin embargo, mediante $S_2O_8^{2-}/UV$ no se está produciendo una degradación sino un cambio de fase mediante una transformación química.

$S_2O_8^{2-}/mM$	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3/ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0.00	3.54	4.09	84.4
1.30	2.85	2.33	43.2
2.60	2.68	2.15	45.9
10.42	2.78	1.87	45.6
10.42 ^a	-	-	87.9

^a ausencia de P25

Tabla 5: Valores de k^o , k_{TOC} y %TOC eliminado en 120 min para la degradación de *m*-cresol (C_o 50 ppm, $2g \cdot L^{-1}$ P25, pH_o 5), a diferentes concentraciones de $S_2O_8^{2-}$.

En la Figura 10 también, se muestra el seguimiento de SO_4^{2-} . Se observa como en ausencia de fotocatalizador y sin luz las concentraciones son muy bajas manteniéndose prácticamente desde el principio en un valor constante en torno a 6 ppm. Sin embargo, en presencia de luz y en presencia de luz y P25 aumenta constantemente aunque más rápidamente para el segundo caso. La presencia de esta alta concentración de aniones sulfato podría ser responsable de la inhibición sobre la cinética de degradación.

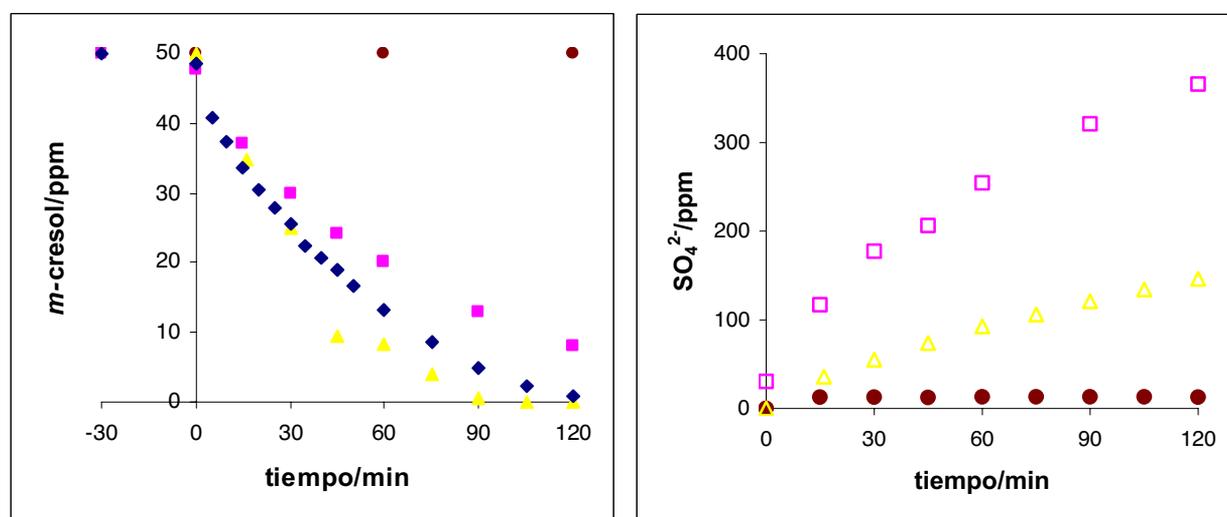


Figura 10: Degradación de *m*-cresol (C_o 50 ppm, pH_o 5), 10.42 mM $S_2O_8^{2-}$, los símbolos vacíos es la evolución de SO_4^{2-} : (■) $2 g \cdot L^{-1}$ P25 + luz; (▲) sin P25 pero con luz; (●) sin P25 y sin luz. Como referencia se ha representado (◆) P25/UV.

Con intención de identificar el producto de reacción separado por filtración se llevó a cabo su espectro de FTIR que se recoge en la Figura 11.

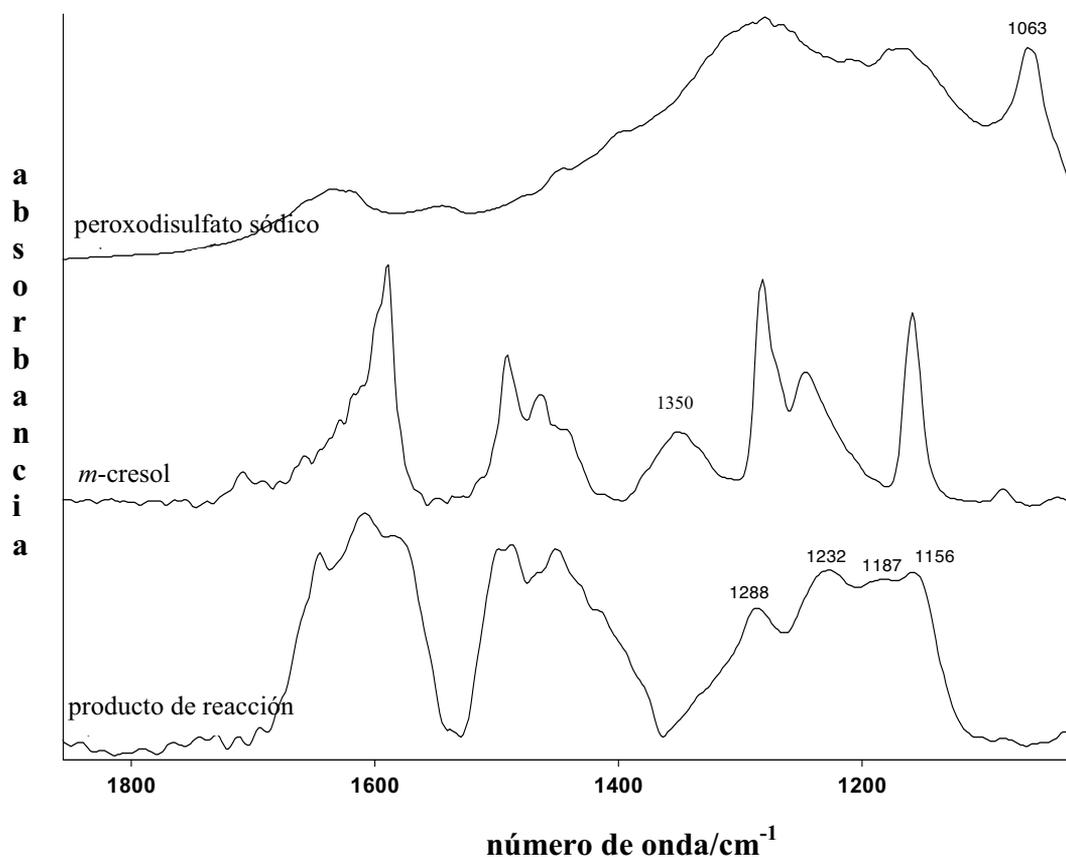


Figura 11: Espectro de FTIR del producto de reacción obtenido por fotocatalisis homogénea en presencia de 10.28 mM $S_2O_8^{2-}$ y, los espectros de referencia de $Na_2S_2O_8$ y *m*-cresol.

La única banda del *m*-cresol que ha sufrido modificación es la banda a 1350 cm⁻¹ que corresponde a la vibración δ OH que ha desaparecido en el producto de reacción por tanto, indicando la existencia de interacción a través de este grupo. Por otra parte, la ausencia de bandas en la región entre 1125 y 1050 cm⁻¹ indicaría que el grupo que se inserta no es un SO_4^{2-} . Sin embargo, las bandas a 1288, 1232, 1187 y 1156 cm⁻¹ se correlacionan bastante bien con las de una sal del grupo sulfónico. Estas observaciones indican que el producto de reacción podría tratarse de sulfonato de *m*-cresol. La formación de sulfonato de *m*-cresol está descrita en la bibliografía mediante reacciones bioquímicas (2), ya que el *m*-cresol se excreta de nuestro cuerpo tal cual o se conjuga con ácido glucurónico o sulfónico. Sin embargo, con objeto de aclarar la naturaleza de este producto es necesario profundizar en el estudio del compuesto formado.

4.2.6.3 Ozono (O₃)

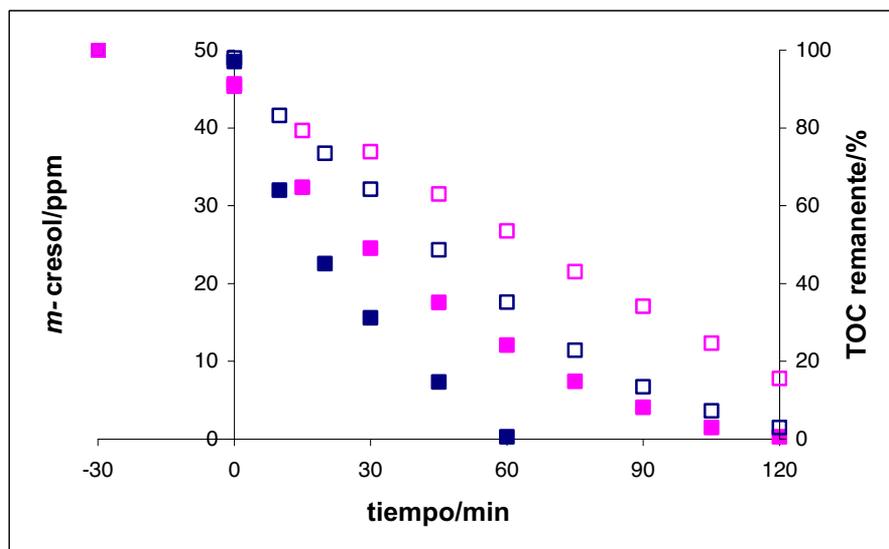


Figura 12: Degradación de *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25) con O₃ (■) y sin O₃ (■). Los símbolos vacíos representan el porcentaje de mineralización remanente.

En la Figura 12 se muestra que la presencia de O₃ produce una mejora tanto en la degradación como en la mineralización del *m*-cresol. Para una concentración inicial de 50 ppm de *m*-cresol en presencia de O₃, el *m*-cresol es eliminado en 60 min mientras que para UV/P25 necesita 120 min. Acerca de la mineralización obtenida a 120 min tenemos que de 84.4% pasamos a 97.0% en presencia de O₃.

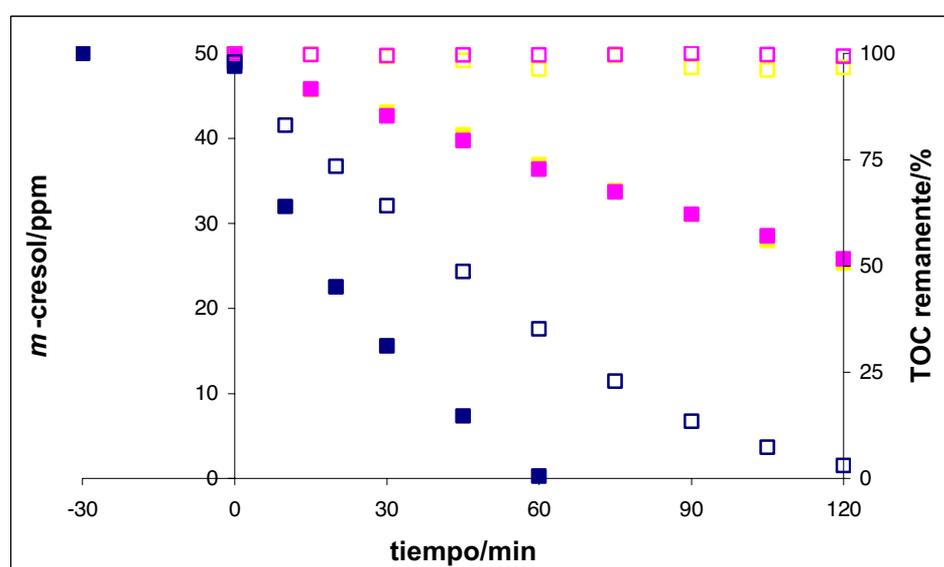


Figura 13: Degradación de *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5) en presencia de O₃ (■) sin luz y sin P25, (■) con luz pero sin P25, (■) con luz y con P25 ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25). Los símbolos vacíos representan la mineralización remanente.

Para este oxidante también se han hecho dos blancos en ausencia de P25 que se recogen en la Figura 13. El efecto del O₃ sin fotocatalizador, con presencia u ausencia de luz, es muy parecido; en ambos casos se produce una reducción a la mitad de la concentración inicial de *m*-cresol en 120 min y además, no se produce ningún descenso de la carga orgánica inicial en disolución.

4.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H₂O₂/UV/P25 y O₃/UV/P25

En la Figura 14 aparecen representadas las velocidades iniciales de degradación de *m*-cresol en función de la concentración inicial para los procesos UV/P25, H₂O₂/UV/P25 y O₃/UV/P25. Se observa que el O₃ es el que produce mayores velocidades de degradación para todo el rango de concentraciones ensayadas (10-125 ppm). Estas velocidades parecen independientes de la concentración al igual que sucede para el proceso UV/P25. En el caso del H₂O₂, su efecto es muy diferente de una concentración a otra. Para las concentraciones inferiores a 50 ppm se observa un efecto inhibitorio y a partir de ahí el efecto de H₂O₂ es a medida que aumenta la concentración de sustrato cada vez más positivo alcanzando los valores de mejora del O₃ a partir de 100 ppm. El comportamiento del H₂O₂ está de acuerdo con lo ya establecido experimentalmente por otros autores, los cuales describen una relación molar sustrato/oxidante óptima. Se observa que la concentración óptima de 23.26 mM para C₀ 50 ppm es muy alta para concentraciones inferiores donde produce la inhibición del proceso fotocatalítico.

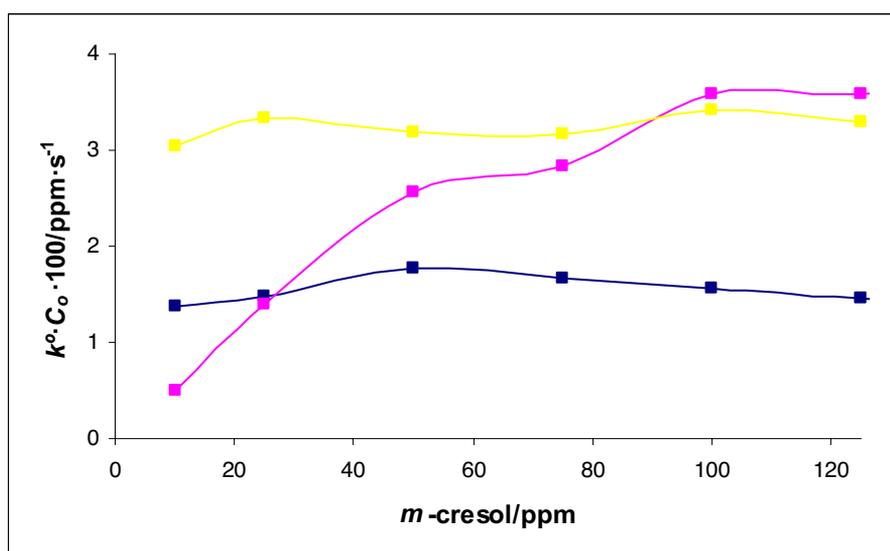


Figura 14: Velocidades iniciales de degradación ($k^{\circ} \cdot C_0$) de *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ P25): (■) UV/P25, (■) H₂O₂/UV/P25 (23.26 mM), (■) O₃/UV/P25.

4.2.7 Combinación de TiO₂ Degussa P25 con carbón activado (AC-P25)

Así como para los sustratos fenol, *p*-aminofenol y ácido salicílico se observó un evidente efecto sinérgico positivo entre el AC y P25 que mejoraba sus degradaciones (31), para el caso del *m*-cresol se observa que el uso de fotocatalizadores *x*AC-P25 produce una mejora algo más moderada sobre su degradación fotocatalítica (Tabla 6). Se observa un ligero incremento de k^o con un máximo para el fotocatalizador 13AC-P25. En cualquier caso, la mejora con respecto al P25 no es muy grande ni en el caso de la degradación del sustrato ni en cuanto a la mineralización, ya que para 120 min del proceso se ha pasado de un 84.4% para P25 a un 92.7% para 17AC-P25 a pesar de que la velocidad de mineralización disminuye enormemente.

En la Figura 15 observamos la interacción del *m*-cresol con AC-P25 al 5% y 7% en peso. El espectro del fotocatalizador con mayor cantidad de AC presenta una banda ancha de absorción que dificulta el estudio de las bandas a número de onda mayores de 1300 cm⁻¹. Sin embargo, si nos fijamos preferentemente en el espectro de la interacción con el fotocatalizador con menor cantidad de AC apreciamos que la interacción de *m*-cresol con estos fotocatalizadores parece ser más fuerte que con P25. La interacción del *m*-cresol con 5AC-P25 da lugar a la desaparición de las bandas 1350 y 1248 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones de deformación del grupo hidroxilo lo cual indica la formación de un cresolato. Para otros sustratos estudiados con estos fotocatalizadores se observaron mayores modificaciones en la forma de interaccionar con respecto a su interacción con P25 (31). Así pues, para el fenol se tenía que la interacción ocurre por los electrones π del anillo aromático y los grupos funcionales ácidos presentes en el carbón activado y no por la formación de un fenolato a través de su grupo funcional como con P25.

AC/% en peso	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%	$k^o_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$
0	3.54	84.4	4.06
7	4.12	89.2	2.48
13	4.82	88.4	1.98
17	4.27	92.7	0.94

Tabla 6: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de mineralización de orden cero (k_{TOC}) y porcentaje de TOC eliminado a 120 min de la degradación de *m*-cresol (C_o 50 ppm, pH_o5) para 2 g·L⁻¹ de *x*AC-P25.

El estudio de la adsorción del *m*-cresol sobre AC mediante la aplicación de la isoterma de Freundlich ($n= 4.33$ y $K_F= 6.26$ ppm⁻¹), pone en evidencia la fuerte interacción entre ellos, mayor que con P25 (Tabla 3). Esto refuerza lo ya observado por los estudios de FTIR.

Esta fuerte interacción puede ser la responsable de las bajas actividades de estos fotocatalizadores al limitarse la transferencia de masa del *m*-cresol hacia el semiconductor para ser degradado.

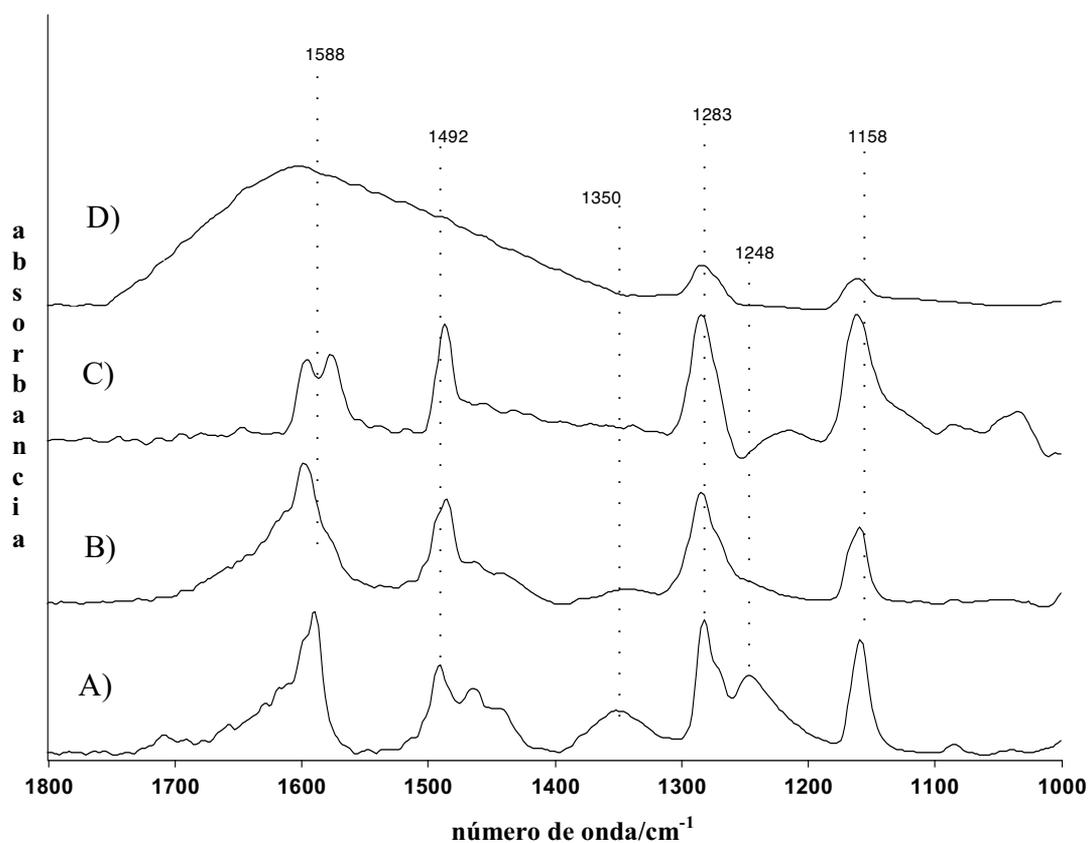


Figura 15: FTIR de: A) *m*-cresol de referencia, B) *m*-cresol/P25, C) *m*-cresol/5AC-P25 y D) *m*-cresol/7AC-P25 en 1800-1000 cm⁻¹.

Aunque desde el punto de vista de velocidad de degradación y mineralización estos fotocatalizadores no se presenten importantes mejoras, poseen una mayor velocidad de sedimentación (32) que los hace muy atractivos pues reducen costes en el proceso de separación del fotocatalizador que precede a la reutilización o vertido de las aguas.

4.2.8 Influencia de la coexistencia de otros sustratos

Cuando una técnica de oxidación avanzada (TAO) como la fotocatálisis heterogénea se enfrenta a un problema real de aguas residuales es importante tener en cuenta la carga y la mezcla de orgánicos que tenemos que tratar, ya que la presencia de una sustancia podría inhibir o favorecer la degradación de otras. Existen trabajos acerca de sistemas mixtos, de más de un

contaminante (33-38). Si el establecimiento de modelos cinéticos para una única sustancia se hace difícil, para una mezcla es aún peor, la necesidad de la inclusión de intermedios y CO_2 en la evolución de la cinética llega a hacer necesario e ineludible (Ecuación 1.27) (17).

En la Figura 16 se muestra la modificación de la velocidad inicial de degradación de *m*-cresol por la presencia a igual concentración de otros contaminantes orgánicos como son: sus isómeros, *o*-cresol y *p*-cresol; fenol, un dihidroxilado como catecol y un trihidroxilado como pirogalol. En general, los gráficos de *velocidad vs concentración* muestran un máximo que es diferente para cada sustrato. En el caso del *m*-cresol su máximo, para las condiciones ensayadas, se encuentra para una concentración de 50 ppm. La formación, migración y reacción de los radicales fotogenerados con los contaminantes se producen consecutivamente. A bajas concentraciones, la reacción de los radicales con los contaminantes parece ser el paso limitante ya que la velocidad de degradación aumenta a mayores concentraciones iniciales. Mientras que en altas concentraciones, la formación y migración de los radicales parece ser el paso limitante. Además, los intermedios generados durante la degradación fotocatalítica pueden afectar a la velocidad de degradación compitiendo por los centros de adsorción (39).

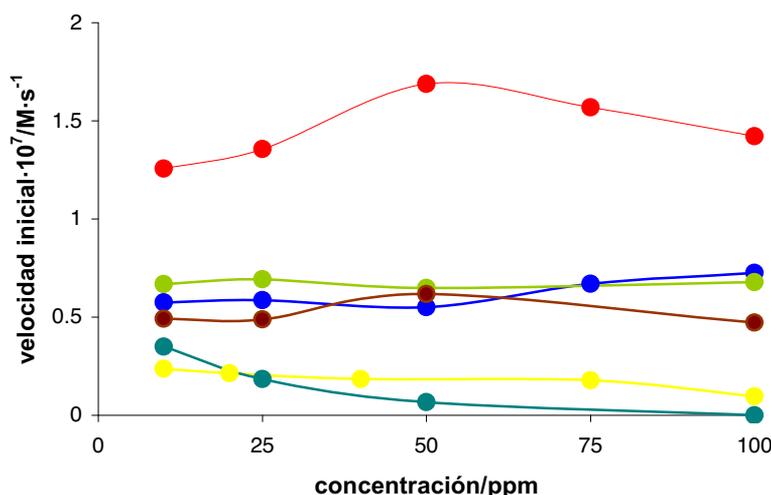
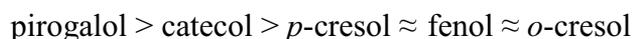


Figura 16: Velocidades iniciales de la degradación de *m*-cresol en presencia de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 y $\text{pH}_o 5$: solo (●) o en presencia de: *o*-cresol (●), *p*-cresol (●), fenol (●), catecol (●) y pirogalol (●).

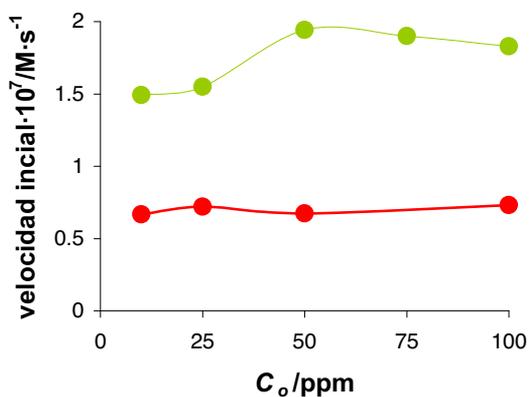
En fotocatalisis, según se ha descrito por algunos autores la proximidad entre los centros de adsorción y los centros fotoactivos determina la velocidad de reacción (40). Los centros fotoactivos son en los que se generan los radicales ($\text{HO}\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$) capaces de oxidar a los sustratos, que componen otra vía de degradación fotocatalítica a parte de la oxidación directa por los huecos. Los sustratos se adsorben en diferentes centros por tanto, es necesario llevar a cabo

estudios de adsorción y degradación para cada orgánico. Algunos compuestos pueden interaccionar con centros activos, como son los grupos hidroxilos de la superficie del fotocatalizador, determinando así su reactividad (41). No obstante, el ataque de estos radicales al sustrato dependerá de la afinidad de los compuestos por estos radicales. La velocidad de degradación de los compuestos fenólicos está determinada por la habilidad de los sustituyentes en generar posiciones activantes o desactivantes en el anillo aromático (21, 42, 43). Esto es cuantificado por la constante de Hammett, cuanto más negativo sea el valor para un sustituyente, mayor es la activación del anillo y más probabilidades de ataque por los radicales. La constante de Hammett para HO- es -0.37 que es mucho mayor que la correspondiente a -CH₃, -0.17.

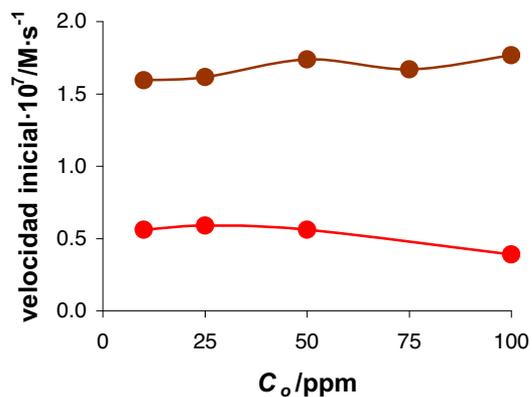
Se observa como la velocidad de degradación del *m*-cresol se ve disminuida en presencia de cualquiera de los sustratos testados. De mayor a menor inhibición tenemos:



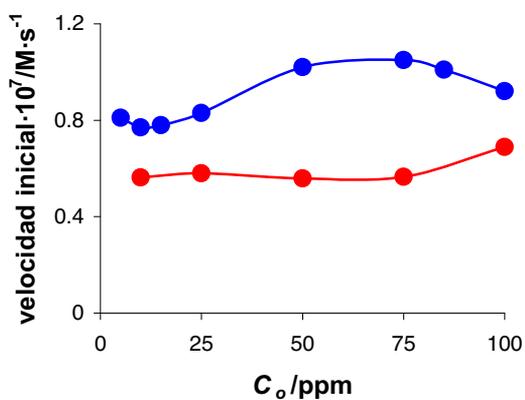
En la Figura 17, se observa que también estos otros sustratos sufren un efecto inhibitorio en su degradación en presencia del *m*-cresol, salvo el catecol a concentraciones inferiores a 30 ppm.



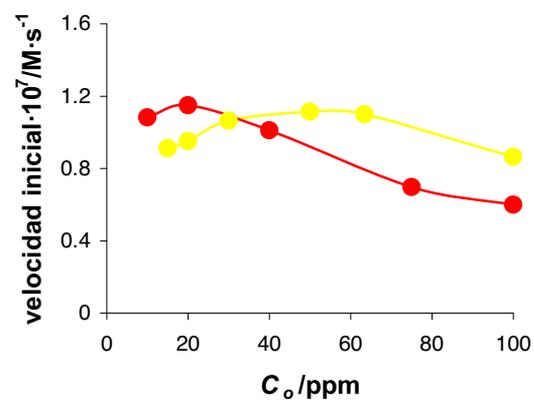
o-cresol solo (●) y en presencia de m-cresol(●)



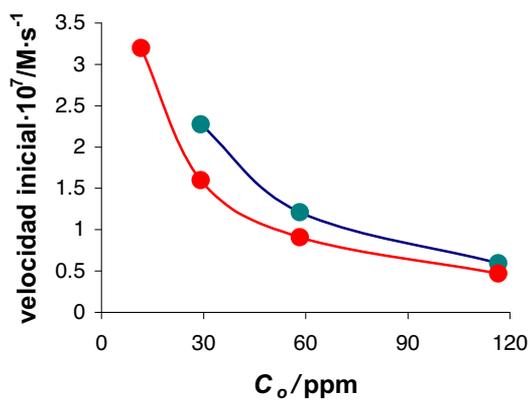
p-cresol solo (●) y en presencia de m-cresol(●)



fenol solo (●) y en presencia de m-cresol(●)



catecol solo (●) y en presencia de m-cresol(●)



pirogalol solo (●) y en presencia de m-cresol(●)

Figura 17: Efecto del m-cresol en la velocidad inicial de degradación de otros sustratos.

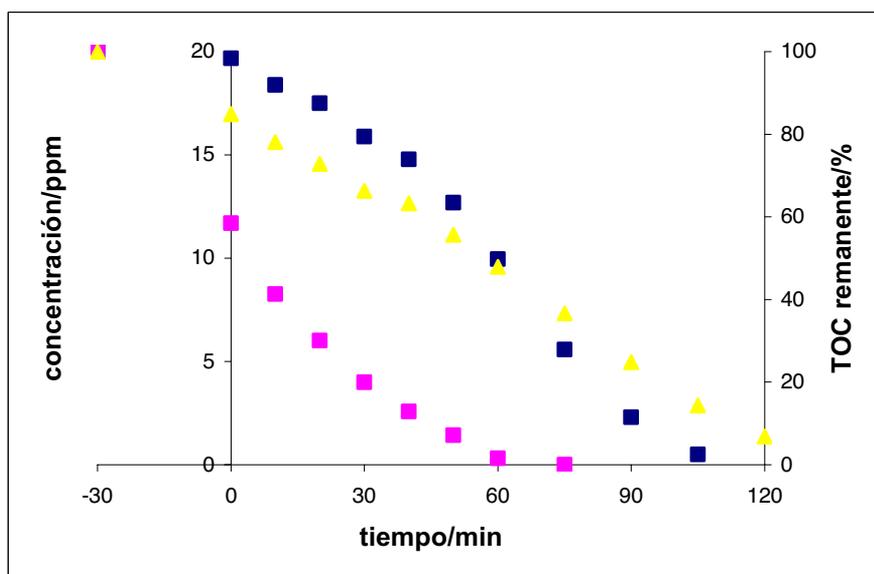


Figura 18: Cinética de degradación de una mezcla *m*-cresol(■)/catecol(■) (40 ppm, 2 g·L⁻¹ P25, pH₀5) y %TOC remanente (▲).

En presencia de sus isómeros y fenol, la velocidad inicial graficada representa la velocidad del proceso global sin embargo, en presencia de catecol, la degradación del *m*-cresol se acelera a medida que el catecol va siendo degradado (Figura 18). Se ha observado que el catecol en el caso de mezclas con otros compuestos fenólicos también produce un significativo efecto inhibitorio (44). El pirogalol por su parte ejerce mayor inhibición ya que el *m*-cresol prácticamente no se degrada hasta su completa eliminación aún cuando la concentración inicial del pirogalol es la mitad que la del *m*-cresol (Figura 19). La razón de estas fuertes inhibiciones es que el pirogalol seguido del catecol presentan las mayores constantes de adsorción (Tabla 7) entre estos compuestos. Además, es sabido que el catecol se adsorbe por los grupos hidroxilos aislados (30, 45) que han resultado ser los más fotoactivos debido, entre otros factores, a su basicidad (45-48). En definitiva, la interacción del catecol con estos grupos puede ser la principal causa de la importante disminución de la velocidad de degradación de los otros compuestos en su presencia (44). El pirogalol al igual que el catecol cambia el color de las suspensiones de P25, en este caso de blanco a amarillo, evidencia de la formación de un complejo de transferencia de carga *titanio(IV)*-*pirogalato* (49).

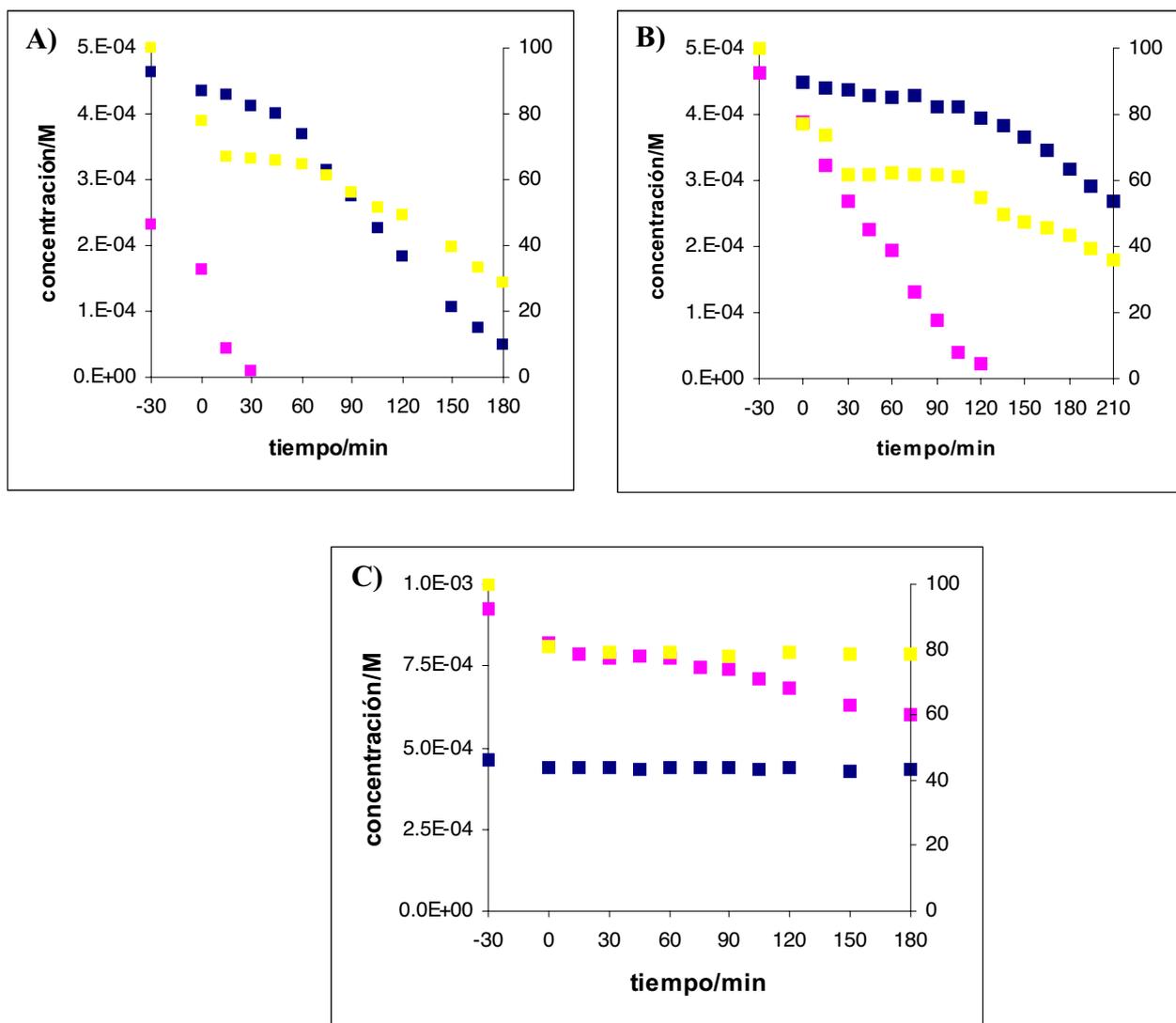


Figura 19: Cinéticas de degradación de mezclas *m*-cresol(■)/pirogalol(■) ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25, pH_0 5) y %TOC remanente(■) con las siguientes relaciones molares de concentraciones iniciales: (a) 2, (b) 1 y (c) 0.5.

sustrato	b/ppm^{-1}	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	r^2	n	K_f/ppm^{-1}	r^2
<i>o</i> -cresol	0.002	2.11	1.000	1.06	0.005	0.996
<i>m</i> -cresol	0.005	1.62	0.999	1.13	0.009	0.994
<i>p</i> -cresol	0.087	0.42	0.986	2.75	0.079	0.982
fenol	0.005	7.58	0.993	1.02	0.031	0.979
catecol	0.015	11.14	0.964	2.63	1.157	0.977
pirogalol	0.169	8.76	0.994	7.26	4.380	0.987

Tabla 7: Parámetros resultantes del ajuste de las isotermas de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich para diferentes compuestos fenólicos.

Diferentes autores han correlacionado la actividad fotocatalítica con los cambios de adsorción del compuesto (41, 50-52). Los cambios observados en la degradación del *m*-cresol por la presencia de otros sustratos, no se puede atribuir a competición por los centros de adsorción ya que según la Figura 20, la adsorción del *m*-cresol no se ve modificada ni siquiera por la presencia del catecol.

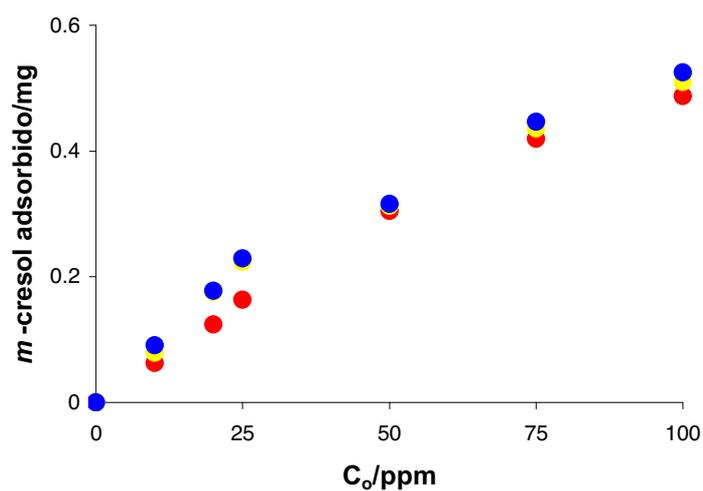


Figura 20: Adsorción en equilibrio del *m*-cresol en $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25, a pH5: solo (●) o en presencia de: fenol(●) y catecol(●).

4.3 ZnO

Como ya se ha mencionado en el Capítulo 3, entre los fotocatalizadores disponibles para la fotodegradación de compuestos orgánicos el más comúnmente empleado es el TiO_2 , pero en muchos casos el ZnO se presenta como una buena alternativa (53-61). Incluso, se ha observado que ZnO llega a ser más activo que TiO_2 en varios procesos (62, 63).

4.3.1 Influencia del pH

En la Figura 21 se muestran las cinéticas de degradación y de mineralización del *m*-cresol a diferentes pH iniciales. Los únicos valores de pH_0 testados han sido 7, 9 y 11 por encontrar problemas de solubilidad del ZnO a mayores y menores pH.

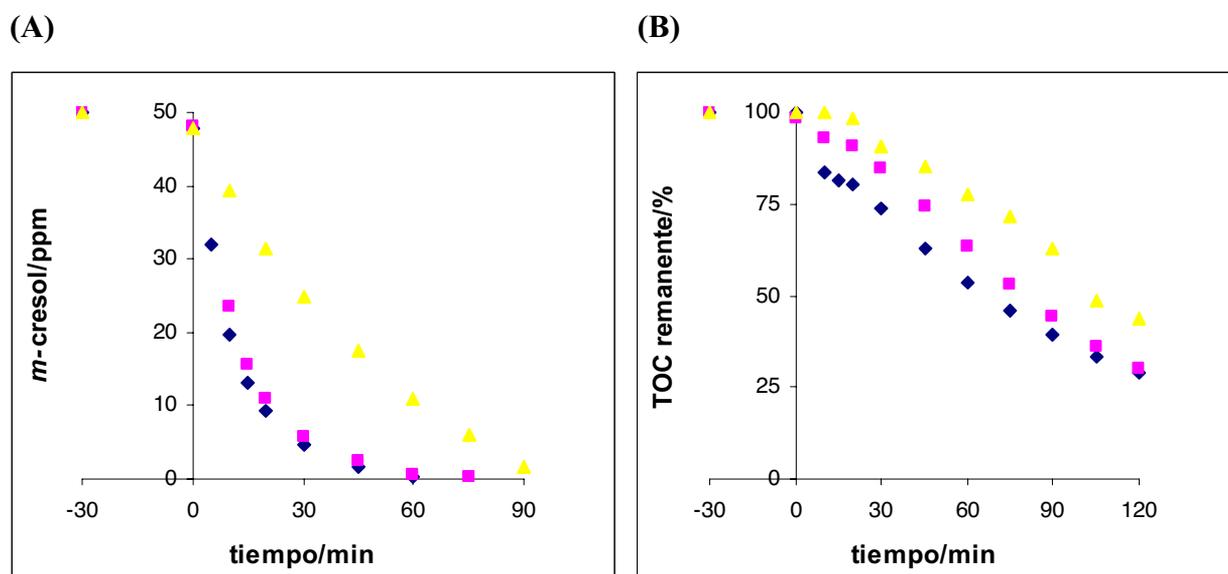


Figura 21: Cinéticas de degradación y de mineralización de *m*-cresol (C_0 50 ppm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO) a diferentes pH_0 : (♦) pH_0 7, (■) pH_0 9 y (▲) pH_0 11.

Se observa que tanto la degradación como la mineralización siguen la secuencia:

$$\text{pH } 7 \approx \text{pH } 9 > \text{pH } 11$$

Como se ve en la Figura 22 la adsorción del *m*-cresol sobre el ZnO a los diferentes pH es muy parecida aunque ligeramente superior para pH 7. Incluso a pH 11 donde claramente existe una repulsión electrostática entre el *m*-cresol ($\text{p}K_a = 10.09$) y el fotocatalizador ($\text{pH}_{zcp} = 8$), la adsorción se mantiene. Además, la adsorción es del mismo orden que la obtenida para P25.

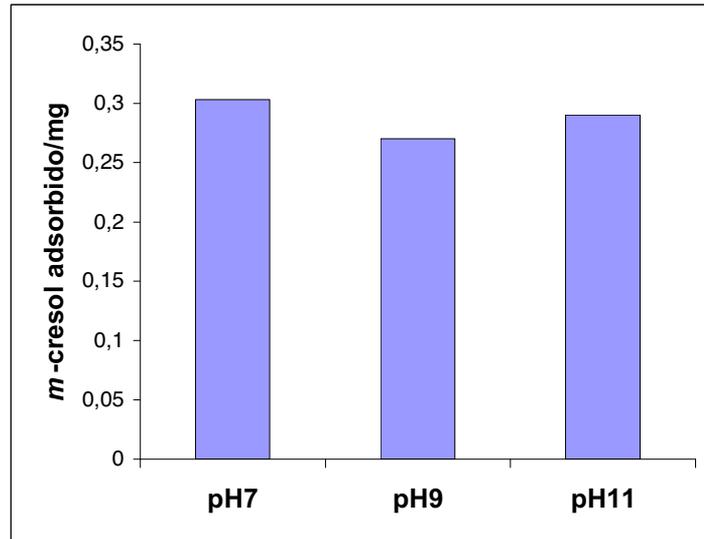


Figura 22: Miligramos de *m*-cresol adsorbido en función del pH a partir de 50 ppm *m*-cresol y 2 g·L⁻¹ de ZnO.

4.3.2 Influencia de la carga de fotocatalizador

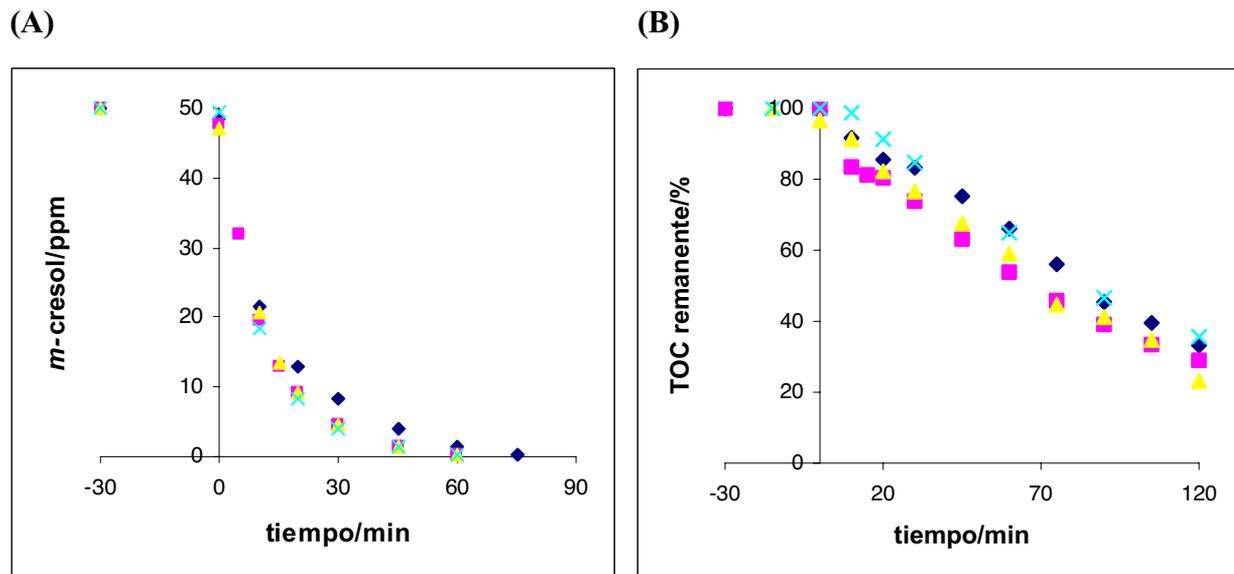


Figura 23: Cinéticas de (A) degradación y (B) mineralización de 50 ppm de *m*-cresol, pH₀7, a diferentes cargas de ZnO: (◆) 1 g·L⁻¹, (■) 2 g·L⁻¹, (▲) 3 g·L⁻¹ y (×) 4 g·L⁻¹.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 23, desde el punto de vista de la degradación del *m*-cresol, 1 g·L⁻¹ parece ser una carga insuficiente pues, cuando se pasa a 2 g·L⁻¹ se produce una ligera mejora que se mantiene para las cargas superiores ensayadas. Considerando la mineralización se observa el mismo comportamiento; una ligera mejora cuando se pasa a cargas de 2 y 3 g·L⁻¹ sin embargo, a 4 g·L⁻¹ se vuelve a observar un ligero descenso.

4.3.3 Inestabilidad de ZnO

Como se ha mencionado en el Capítulo 3, el gran problema del ZnO es su inestabilidad química produciendo la liberación de Zn al medio. En la Figura 24 se muestra el seguimiento de la concentración de Zn en disolución durante la degradación fotocatalítica de 50 ppm de *m*-cresol en las condiciones óptimas, de pH₀ 7 y 2 g·L⁻¹ de ZnO. Se observa que la concentración de Zn aumenta durante todo el proceso alcanzando a las 2 horas una concentración superior a la que se alcanza en ausencia de carga orgánica (Tabla 1 Capítulo 3) poniendo en evidencia la extracción que se produce por parte de los sustratos a parte de la fotocorrosión y la solubilidad propia del fotocatalizador (64).

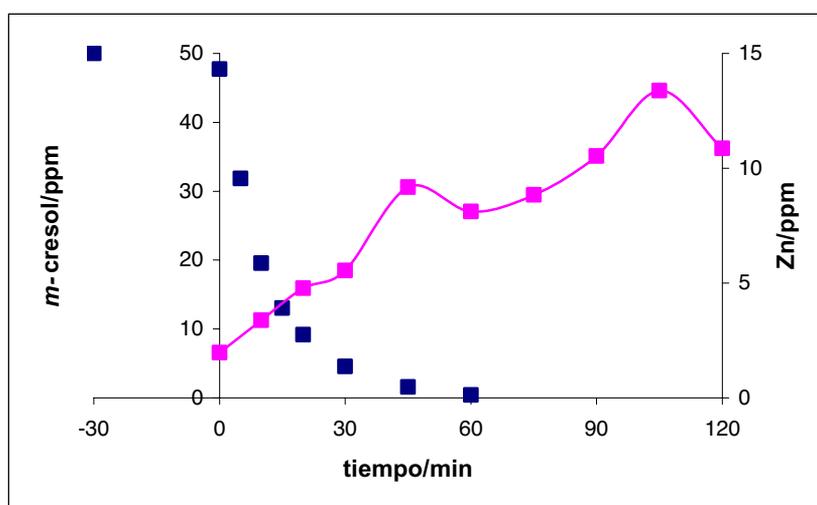


Figura 24: Cinética de degradación de 50 ppm *m*-cresol en 2g·L⁻¹ ZnO y pH₀7 (■) y evolución de Zn en disolución (■).

4.3.4 Cinéticas de degradación: aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

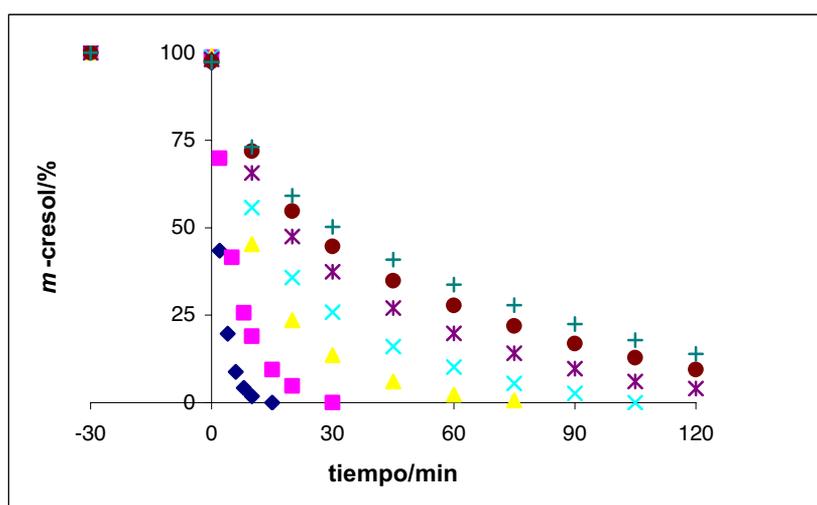


Figura 25: Cinéticas de degradación de *m*-cresol en % para diferentes concentraciones iniciales, 2 g·L⁻¹ ZnO y pH₀7: (◆) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm y (+) 150 ppm.

Igual que ocurría para P25, a medida que aumenta la concentración inicial de sustrato disminuye la velocidad de degradación. Mientras una C_o de 10 ppm es degradada en 15 min y 50 ppm en 60 min, para 100 ppm todavía permanece una concentración de 4 ppm después de 120 min.

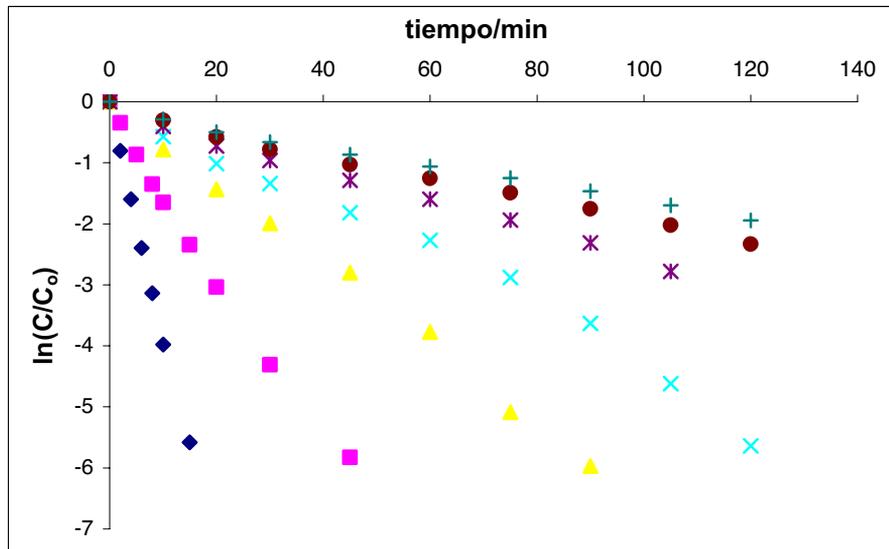


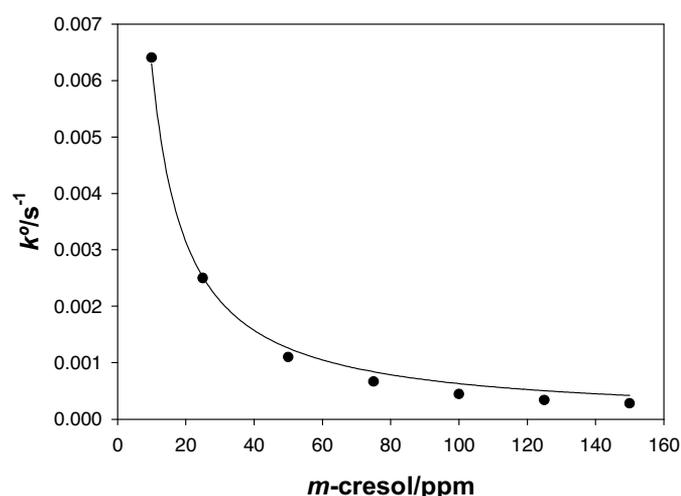
Figura 26: Linealización de las cinéticas de degradación de *m*-cresol para diferentes concentraciones iniciales, $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO y pH_o7 : (♦) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm, (+) 150 ppm.

A diferencia de cuando usamos P25, la linealidad ($\ln(C/C_o)$ vs t) de las cinéticas de degradación con ZnO que se muestran en la Figura 26 no se pierde. De las pendientes se obtienen las k^o que son recogidas en la Tabla 8. A través de estos valores se observa más claramente la disminución de la velocidad de degradación con el aumento de la concentración inicial. Se produce un descenso muy rápido a concentraciones bajas y mucho más lento a concentraciones altas.

<i>m</i> -cresol/ppm	$k^o\cdot 10^4/\text{s}^{-1}$	r^2
10	64.05	0.997
25	24.98	0.993
50	13.13	0.996
75	6.65	0.997
100	4.43	0.997
125	3.37	0.997
150	2.78	0.997

Tabla 8: Valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) a diferentes concentraciones iniciales de *m*-cresol.

Los valores experimentales k^o vs C_o se han representado ajustándose a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood con ayuda del programa Sigma Plot 8.0. Este ajuste es mostrado en la Figura 27 y a la vista del coeficiente de correlación se puede afirmar que este modelo representa bien la cinética de degradación del *m*-cresol en las condiciones ensayadas. Así pues, se han obtenido un valor de $0.0398 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ para la constante cinética (k) y 0.106 ppm^{-1} para la constante de adsorción (K).



$k/\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$	K/ppm^{-1}	r^2
0.0398	0.106	0.995

Figura 27: Ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y valores de la constante cinética (k) y constante de adsorción (K).

4.3.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

En la Figura 28 se muestra el espectro de referencia del *m*-cresol y el obtenido de la interacción de éste con ZnO. En el Capítulo 3 ya hemos descrito la superficie del ZnO usado en este estudio. Hemos hecho hincapié en la presencia de restos de acetatos (bandas a 1561 , 1520 , 1423 y 1385 cm^{-1}) de precursores que debieron ser usados para su síntesis. La presencia de estas bandas no permite determinar desplazamientos de la banda atribuida a la vibración δOH (1350 cm^{-1}). Sin embargo, sí se observa un claro desplazamiento de las bandas atribuidas a la vibración $\nu\text{C-O}$ (1283 y 1248 cm^{-1} en el espectro de referencia) hacia números de onda inferiores. Estos desplazamientos podrían ser debidos a la formación de un cresolato como en los fotocatalizadores $\alpha\text{AC-P25}$. Por otra parte, las bandas de los acetatos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 1561 y 1520 cm^{-1} aparecen desplazadas en el espectro a 1580 y 1540 cm^{-1} . Esto indicaría la interacción del *m*-cresol con los acetatos de la superficie del ZnO al igual que ocurría con el fenol (Capítulo 3).

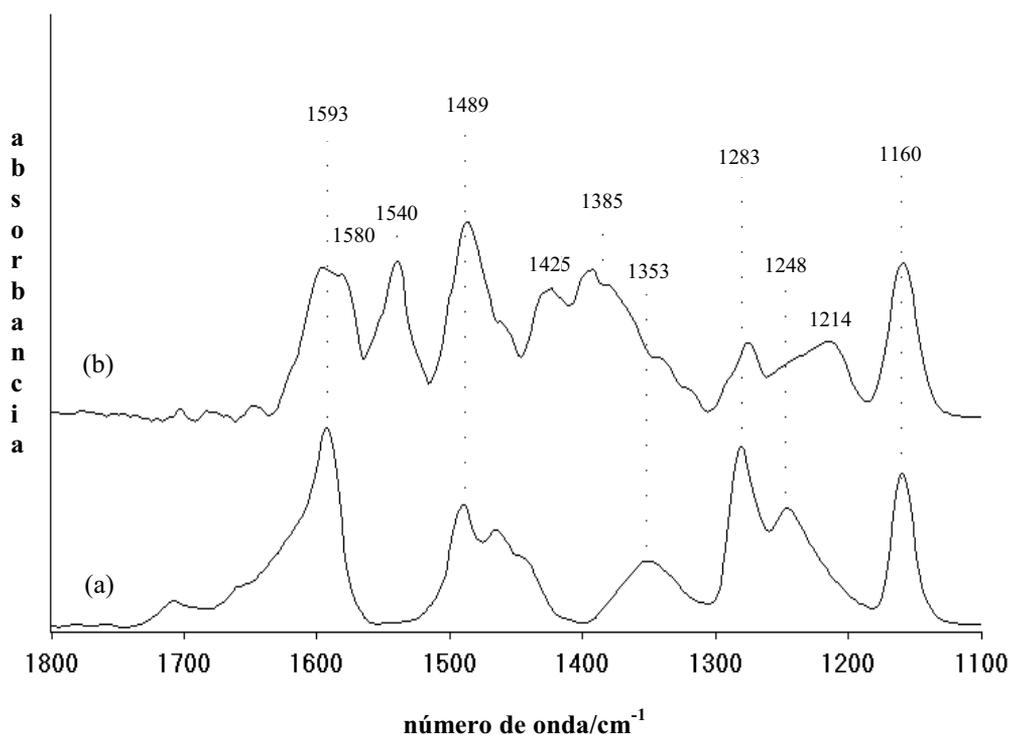


Figura 28: Espectros FTIR de *m*-cresol (a) y de su interacción con el ZnO (b).

4.3.6 Combinación de carbón activado con ZnO (AC-ZnO)

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9, los fotocatalizadores *x*AC-ZnO no tienen efecto sobre la degradación del *m*-cresol ya que no existen diferencias significativas entre los valores de las k^o en presencia o ausencia de AC. En cuanto a la mineralización, se observa un aumento del TOC eliminado de la disolución después de dos horas de proceso por la presencia de AC. Esta mejora en la eliminación de materia orgánica de la disolución es sin embargo independiente del contenido de AC en los fotocatalizadores debido a la fuerte disminución de la velocidad de mineralización. En definitiva, los fotocatalizadores AC-ZnO no son lo suficientemente efectivos para considerar su uso sobre ZnO.

%AC	$k^o \cdot 10^3 / s^{-1}$	TOC remanente 120min/%	$k_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$
0	13.13	71.0	3.65
3	12.52	78.4	3.36
7	13.05	78.7	2.66
12	12.73	78.9	1.28

Tabla 9: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de TOC remanente a los 120 min para la degradación de *m*-cresol (C_o 50 ppm, pH_o 7) en $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de *x*AC-ZnO.

4.4 COMPARACIÓN DE TiO₂ DEGUSSA P25 Y ZnO

La Figura 29 está de acuerdo con los valores de las constantes cinéticas de Langmuir-Hinshelwood obtenidas para *m*-cresol con ambos fotocatalizadores, siendo para ZnO 2.4 veces superior a la obtenida para P25. Sin embargo, la mineralización es mejor para P25 a concentraciones bajas y a partir de 75 ppm las velocidades de mineralización son muy parecidas.

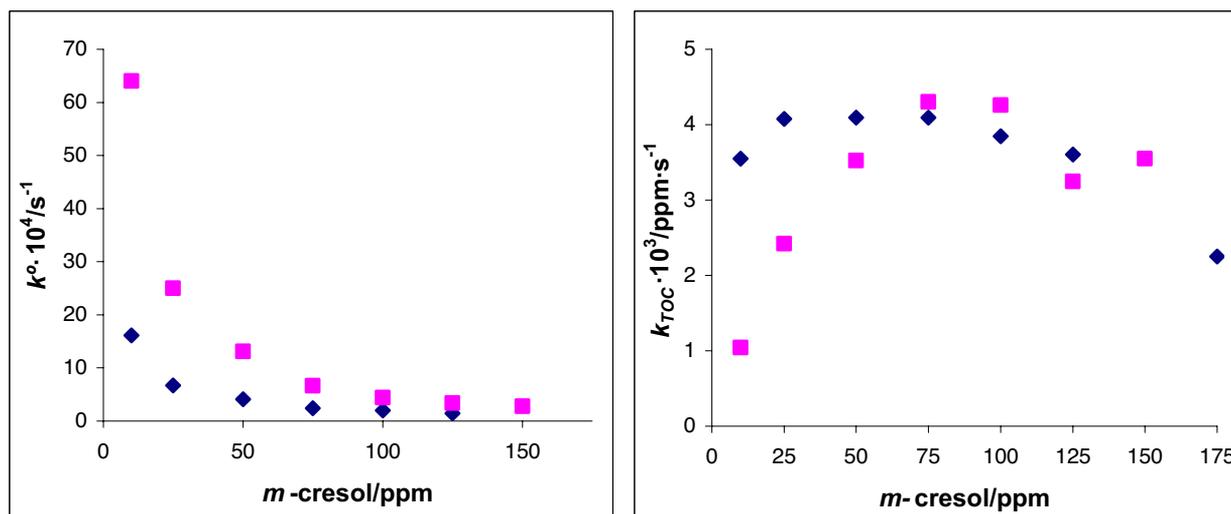


Figura 29: Comparación de k° y k_{TOC} en función de la concentración inicial de *m*-cresol para 2 g·L⁻¹ de fotocatalizador: (■) P25 (pH_o5) y (□) ZnO (pH_o7).

4.5 CONCLUSIONES

- El pH_o óptimo para la degradación de *m*-cresol con P25 es 5 y coincide con el pH al que se produce una mayor adsorción. La degradación del *m*-cresol se muestra indiferente a la carga de P25, no así la mineralización que encuentra su óptimo a 1.5-2 g·L⁻¹.
- Las cinéticas de degradación de los tres isómeros cresólicos son susceptibles de ser ajustadas al modelo de Langmuir-Hinshelwood. No existen diferencias significativas entre las constantes cinéticas de los tres isómeros pero sí entre las constantes de adsorción obteniendo para el *p*-cresol un valor que es el doble del valor obtenido para el *m*- y *o*-cresol.
- La pérdida de linealidad de la representación $\ln(C/C_0)$ vs t se debe al efecto de los intermedios generados sobre la cinética de degradación del sustrato original. Lo curioso es que esta linealidad se mantiene hasta un determinado porcentaje de degradación diferente para cada uno de los isómeros e independiente de su concentración inicial: 72% para el *m*-cresol, 87 % para *o*-cresol, y 75 % para *p*-cresol.
- La adsorción en oscuridad de los isómeros cresólicos sobre P25 es muy baja. Los valores experimentales se ajustan con altos coeficientes de correlación tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich y dan resultados convergentes. Aunque las constantes de adsorción de Langmuir son inferiores a las obtenidas por Langmuir-Hinshelwood se vuelve a observar la misma tendencia: la correspondiente al *p*-cresol es muy superior a la del resto de los isómeros. Además, n es también superior para *p*-cresol indicando que su interacción con la superficie es más fuerte. Estos resultados se correlacionan perfectamente con las observaciones de FTIR; mientras el *o*- y *m*- cresol interaccionan con la formación de un puente de hidrógeno, en el caso del *p*-cresol el importante desplazamiento de las vibraciones $\nu_{C=C}$ y ν_{C-O} indica una interacción más fuerte sugiriendo la formación de un cresolato. Además, para el *p*-cresol se observa interacción por parte del metilo sugiriendo una disposición paralela del anillo aromático a la superficie de P25.
- De los tres oxidantes ensayados, el S₂O₈²⁻ va en detrimento del proceso fotocatalítico y H₂O₂ produce mejora sobre la degradación pero no sobre la mineralización siendo el O₃

el único que mejora tanto degradación como mineralización y su efecto es constante para el rango de concentraciones iniciales ensayado, 10-125 ppm. El O₃ es el único que demuestra su poder oxidante en ausencia de luz y P25. En fotocatalisis homogénea, S₂O₈²⁻/UV parece un proceso igual de efectivo para remover el *m*-cresol de la disolución pero mediante una transformación química a un compuesto insoluble en agua que parece ser sulfonato de *m*-cresol aunque, necesita de más estudios.

- Los fotocatalizadores *x*AC-P25 producen un aumento moderado de la velocidad de eliminación de *m*-cresol de la disolución siendo I2AC-P25 el fotocatalizador óptimo. Este ligero mejoramiento se atribuye a la interacción más fuerte del *m*-cresol sobre estos fotocatalizadores mediante la formación de un cresolato. Los valores de las constantes de la isoterma *m*-cresol-AC de Freundlich también convergen con las observaciones de FTIR.
- La degradación de *m*-cresol se ve inhibida en presencia de *o*-cresol, *p*-cresol, fenol, catecol y pirogalol a pesar de que su adsorción permanece inalterada. La inhibición es mayor en presencia de catecol y aún más en presencia de pirogalol ya que el *m*-cresol prácticamente no comienza a degradarse hasta la desaparición de éste último.
- El pH₀ óptimo para la degradación de *m*-cresol con ZnO es 7 que coincide con el pH al que se produce una mayor adsorción. La carga óptima de fotocatalizador para degradar una concentración inicial de 50 ppm es de 2 g·L⁻¹.
- En el caso de las cinéticas con ZnO la linealidad se mantiene durante toda la degradación. Sus cinéticas también permiten ser ajustadas al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Comparando con lo que sucedía con P25, el valor de la constante cinética es mucho mayor pero el de la constante de adsorción es muy inferior. Además, la mineralización es más rápida con P25 a concentraciones iniciales inferiores a 75 ppm mientras que a concentraciones mayores son idénticas.
- De las observaciones de FTIR se concluye que el *m*-cresol interacciona con el ZnO mediante la formación de un cresolato, por tanto su interacción parece ser algo más intensa que la observada para P25 en oposición a las constantes de adsorción.

- Los fotocatalizadores $x\text{AC-ZnO}$ no aportan un beneficio significativo con respecto al uso de ZnO en la degradación de *m*-cresol.

4.6 REFERENCIAS

1. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for cresols: o-cresol, p-cresol and m-cresol, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1992.
2. Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo en formato electrónico, creada por el Ministerio de trabajo y asuntos sociales de España y la Organización Internacional del Trabajo (OIT); <http://www.mtas.es/insht/EncOIT/Index.htm>.
3. E. Harbin, J. Flyvbjerg, Groundwater pollution arising from the disposal of creosote waste, *J. Int. Waste Eng. Manage.* 6 (1992) 646-651.
4. P. H. Howard, Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, vol. I: Large Production and Priority Pollutants, Lewis Publishers, MI, USA, 1989.
5. R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, E. Pelizzetti, *J. Catal.* 128 (1991) 352-365.
6. K. H. Wang, Y. H. Hsieh, L. J. Chen, *J. Hazard. Mater.* 59 (1998) 251-260.
7. B. Pal, T. Hata, K. Goto, G. Nogami, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 147-155.
8. H. W. Chen, Y. Ku, Y. L. Kuo, *Wat. Res.* 41 (2007) 2069-2078.
9. H. W. Chen, Y. Ku, A. Irawan, *Chemosphere* 69 (2007) 184-190.
10. J. Clarke, R. R. Hill, D. R. Roberts, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68 (1997) 397-404.
11. A. Mylonas, E. Papaconstantinou, V. Roussis, *Polyhedron* 15 (1996) 3211-3217.
12. A. Hatipoglu, N. San, Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 165 (2004) 119-129.
13. C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1315-1321.
14. G. Sivalingam, M. H. Priya, G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 67-76.
15. K. H. Wang, Y. H. Hsieh, L. J. Chen., *J. Hazard. Mater.* 59 (1998) 251-260.
16. Morrison & Boyd, Química Orgánica, Quinta edición, Addison-Wesley Iberoamericana.
17. C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.* 119 (1989) 483
18. A. Hatipoglu, N. San, Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 119-129.
19. T. A. Egerton, P. A. Christensen, R. W. Harrison, J. W. Wang, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 799-813.
20. J. P. S. Valente, P. M. Padilla, A. O. Florentino, *Chemosphere* 64 (2006) 1128-1133.
21. S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 293-301.
22. K. Mohamed, Z. Asma, B. Rachid, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 61-70.
23. S. Bekkouche, N. Boouhelassa, N. Hadj Salah, F. Z. Meghlaoui, *Desalination* 166 (2004) 355-362.
24. V. K. Gupta, C. K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V. K. Sain, *Wat. Res.* 37 (2003) 4038-4044.

25. A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997) 1-35.
26. E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2005) 211-216.
27. D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51-58.
28. U. Stafford, P. V. Gray, A. Kamat, A. Varma, Chem. Phys. Lett. 205 (1993) 55.
29. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, Inc., (1973).
30. J. Araña, E. Pulido Melián, V. M. Rodríguez López, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 520-528.
31. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, G. Colón, J. A. Navío, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 161-172.
32. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, G. Colón, J. A. Navío, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 153-160.
33. H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox, R. B. Draper, Langmuir 5 (1989) 250.
34. D. W. DeBerry, A. Viehbeck, G. R. Peyton, M. Karpinski, "Investigation of Photocatalytic Oxidation for Wastewater Cleanup and Reuse" US Dep. of Interior, No, RU-83/12, (1983).
35. H. A. Ekabi, G. Edwards, W. Holden, A. Safarazadeh-Amiri, J. Story in "Chemical Oxidation", W. W. Eckenferlder, A. R. Bowers, J.A. Roth (eds.), Technomic: P. A. Lancaster, 254-261 (1992).
36. C. Maillard-Dupuy, C. Guillard, P. Pichat, New J. Chem. 18 (1994) 941-948.
37. C. S. Turchi, D. F. Ollis, J. Catal. 119 (1989) 483-496.
38. G. Marci, A. Sclafani, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 89 (1995) 69-74.
39. O. Carp, C. L. Huisman, A. Feller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
40. W. Han, W. Zhu, P. Zhang, L. Li, Catal. Today 90 (2004) 319-324.
41. Y. Cao, W. Yang, Y. Chen, H. Du, P. Yue, Appl. Surf. Sci. 236 (2004) 223-230.
42. A. G. Rincón, C. Pulgarin, C. N. Alder, P. Peringer, J. Photochem. Photobiol. A 139 (2001) 233-236.
43. J. Araña, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, Catal. Today 101 (2005) 261-266.
44. J. Araña, V. M. Rodríguez López, E. Pulido Melián, M. I. Suárez Reyes, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, Catal. Today 129 (2007) 177-184.

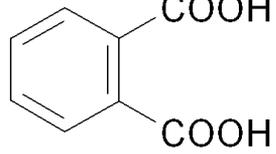
45. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 274.
46. A. R. González-Elipe, G. Munuera, J. Soria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 748.
47. G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 736.
48. G. Munuera, A. R. González-Elipe, J. Soria, J. Sanz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* 76 (1980) 1535.
49. A. E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, *Langmuir* 14 (1998) 868.
50. M. Muruganandham, M. Swanimathan, *Dyes Pigments* 68 (2006) 133-142
51. Y. Yu, J. C. Yu, C. Y. Chan, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 1-11.
52. M. Addano, V. Augugliaro, S. Coluccia, M. G. Faga, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, G. Martra, L. Palmisano, *J. Catal.* 235 (2005) 209-220.
53. N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162 (2004) 317-332.
54. S. A. Halawy, M. A. Mohamed, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 8 (1995) 63.
55. J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol. A.* 87 (1995) 261.
56. A. Sakthivel, S. U. Geissen, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, A. Vogelpohl, *J. Photochem. Photobiol. A.* 148 (2002) 283.
57. C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* 40 (2000) 433.
58. M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Duran, H. D. Mansilla, *Chemosphere* 39 (1999) 10.
59. A. A. Khodja, T. Sehili, J. F. Pihichowski, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A.* 141 (2001) 231.
60. N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pellizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A.* 247 (1995) 85.
61. G. Marci, V. Augugliaro, M. J. L. Muñoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R. J. D. Tilley, A. M. Venezia, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 1033.
62. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, *Bull Chem. Soc. Jpn* 58 (1985) 2015.
63. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.* 16 (1988) 89.
64. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. Araña, J. Herrera Melián, J. A. Navío, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 174-181.

Capítulo 5

Estudios de degradación de ácido ftálico

5.1 INTRODUCCIÓN

5.1.1 Nomenclatura

Nombre	Otros nombres	NºCAS	Fórmula
ácido ftálico	ácido ortofenilendicarboxílico ácido benceno-1,2-dicarboxílico ácido <i>o</i> -bencenodicarboxílico ácido 1,2-bencenodicarboxílico <i>o</i> -dicarboxibenceno ácido <i>o</i> -ftálico	88-99-3	

5.1.2 Aplicaciones y peligrosidad.

El ácido ftálico (o su anhídrido que se genera del ácido fácilmente por simple calentamiento) es un compuesto de partida importante en numerosas síntesis orgánicas, sobre todo de colorantes del grupo trifenilmetil. Se utiliza como reactivo en la síntesis de la fenolftaleína, la fluoresceína, etc. El ácido ftálico es usado en la fabricación de tintes, perfumes, productos farmacéuticos y fibras sintéticas. Además, ha sido caracterizado como uno de los principales intermedios en la degradación fotocatalítica de: 9-acetilantraceno, antraceno y naftaleno (1). El ácido ftálico puede provocar corrosión de los metales. Además, en bajos niveles, afecta la actividad de la enzima tirosinasa (2) que cataliza la producción de melanina.

Los ésteres del ácido ftálico con alcoholes alifáticos de cadena larga se utilizan para modificar las propiedades mecánicas de plásticos como el policloruro de vinilo (PVC). Hay sospechas de que estos ésteres son neurotóxicos y podrían ser cancerígenos.

5.1.3 Antecedentes

Poco hay publicado acerca de la degradación fotocatalítica del ácido ftálico (1) y de su adsorción (3), no así quizás de algunos de sus derivados: *n*-butil bencil ftalato (4), dimetilftalato (5), di-*n*-butilftalato (6), 1,2-dietilftalato (7). Una de las conclusiones más importantes de Taborda y colaboradores (1), en su estudio sobre la degradación del ácido ftálico en TiO₂/UV, es que el ácido ftálico se degrada tanto por la oxidación directa por los huecos generados en el semiconductor fotoexcitado como por la oxidación indirecta con los radicales hidroxilos.

Este capítulo pretende completar la deficiencia de trabajos que existe en la bibliografía acerca de la degradación fotocatalítica del ácido ftálico (H₂Ph).

5.2 TiO₂ DEGUSSA P25

5.2.1 Influencia del pH

Como ya sabemos, el efecto del pH en la fotocatalisis se intenta explicar en términos de interacciones electrostáticas entre la superficie del fotocatalizador y el compuesto orgánico a degradar (8), ya que según las cargas de la superficie del fotocatalizador y del sustrato, se beneficia o inhibe la aproximación física del sustrato a dicha superficie y, en consecuencia, a los centros activos de la reacción directa (huecos), o a las zonas del fotocatalizador abundantemente hidroxiladas donde se produce con mayor frecuencia la reacción indirecta (ataque por radicales hidroxilos).

pH _o	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	TOC eliminado 120 min/%
3	4.43	71.9
5	6.63	86.0
7	5.27	70.9
9	5.32	63.3
12	5.27	33.5

Tabla 1: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) y porcentaje de TOC eliminado en 120 min para la degradación de 50 ppm de H₂Ph en presencia de 2 g·L⁻¹ de P25 a diferentes pH_o.

La Tabla 1 muestra las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) obtenidas en la degradación de una concentración inicial de 50 ppm de H₂Ph con 2 g·L⁻¹ de P25 a diferentes pH_o. Se observa que k^o aumenta desde pH 3 a pH 5 y después de eso, se mantiene constante en un menor valor. Considerando que los pK_a de H₂Ph son 4.8 y 8 y el pH_{zcp} del P25 es 6.25, estos resultados se pueden tratar de interpretar en función de la carga electrostática del sustrato y del fotocatalizador.

Así pues, en la Figura 1 observamos que la adsorción del H₂Ph sobre el P25 aumenta al pasar de pH 3 a pH 5 y a partir de ahí desciende hasta dar adsorciones despreciables a valores de pH superior a 7. A pH 3 la adsorción de la especie molecular que es la predominante es baja debido a que el fotocatalizador está cargado positivamente. Por otra parte, a pH 5 la forma mono-iónica del ácido será más fuertemente atraída por la superficie del fotocatalizador cargada positivamente. Sin embargo, a pH > 7 tanto el fotocatalizador como el H₂Ph están cargados negativamente y se repelen uno a otro resultando en una significativa disminución de la adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador. No obstante, esta despreciable adsorción no se correlaciona en este sustrato, con lo observado en los valores de los parámetros derivados de los

estudios de su cinética de degradación (constantes cinéticas aparentes). Es decir, para este caso, no hay una disminución consecuente en la cinética de degradación asociada a la disminución de la adsorción.

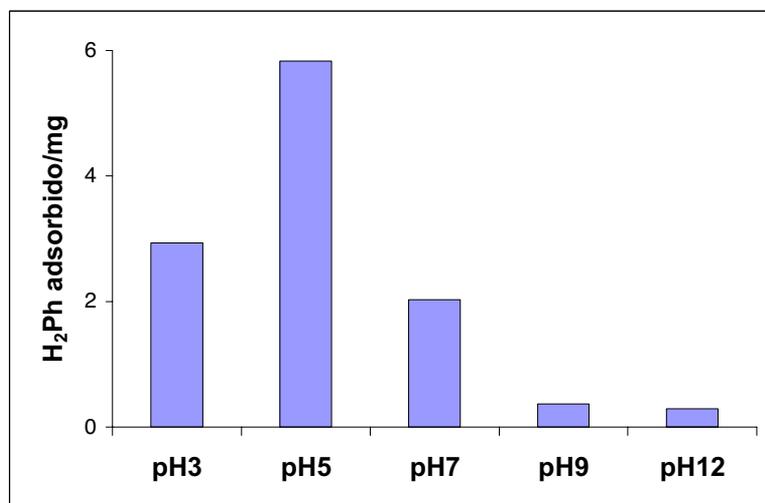


Figura 1: Miligramos de H₂Ph adsorbido en función del pH (C_0 50 ppm, 2 g·L⁻¹ de P25).

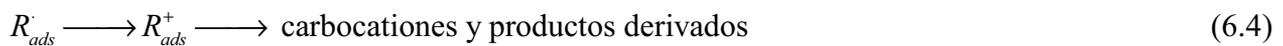
Desafortunadamente, el argumento electrostático que explica convenientemente, en la mayoría de los casos, la adsorción del sustrato, no es capaz de justificar exhaustivamente el comportamiento fotocatalítico en función del pH, a veces, ni siquiera desde un punto de vista cualitativo (8). Esto podría justificarse atendiendo a la tipología del mecanismo de reacción implicado que está inherentemente relacionado con la naturaleza química del contaminante a degradar. Entre otros argumentos que podrían justificar el hecho de que no disminuyan los valores de las constantes cinéticas aparentes a valores de pH más altos que el correspondiente al del potencial de carga cero del fotocatalizador es que, en estas condiciones, hay un aumento significativo en la concentración de iones hidróxido en el medio susceptibles de ser oxidados a radicales hidroxilos. En otras palabras, en estas condiciones de pH, opera un cambio de mecanismo en la degradación y, en éste, no es determinante la adsorción del sustrato.

En cuanto a la mineralización se observan mayores diferencias entre los distintos valores de pH más afín con la argumentación electrostática. La mineralización aumenta para valores de pH de 3 a 5 y disminuye a medida que sigue aumentando el pH con una disminución considerable a pH 12. Esto se debe a que a este pH muchos compuestos intermedios ácidos que se forman necesitan de la adsorción para completar la mineralización, la cual estaría desfavorecida por la repulsión electrostática entre las moléculas del intermedio y las partículas del fotocatalizador. La dependencia con la adsorción es muy grande si se tiene en cuenta que la

mineralización conlleva la formación del dióxido de carbono que siempre está asociada a un proceso en dos etapas:

- adsorción del intermedio ácido en centros activos tipo hueco
- proceso de formación del CO₂ vía foto-Kolbe (9)

que se puede esquematizar de la siguiente forma:



El pH óptimo tanto en degradación como en mineralización es pH 5, muy común entre los derivados fenólicos y que cumple la regla electroestática: $pK_{a,1} < pH_{\text{óptimo}} < pH_{zcp}$.

5.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador

carga/g·L ⁻¹	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$
0.25	5.32
0.50	5.50/7.06*
1.00	5.95/8.05*
2.00	6.63
3.00	5.47
4.00	4.30

*fotocatalizador sonicado durante 45 min previamente a la degradación fotocatalítica.

Tabla 2: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) en función de la carga de fotocatalizador (C_o 50 ppm, pH_o 5).

La Tabla 2 muestra los valores de k^o para la degradación de 50 ppm de H₂Ph al pH_o óptimo en presencia de diferentes cargas del fotocatalizador. A concentraciones entre 0.25-2 g·L⁻¹, se observa un ligero incremento de k^o . A mayores cargas de P25, k^o disminuye. La

reducción a altas concentraciones de fotocatalizador ha sido observada y explicada por diferentes autores (10, 11). El exceso de fotocatalizador disminuye la penetración de la radiación dentro de la disolución reduciendo la cantidad de fotones efectivos. Además, la agregación de las partículas de P25 reduce la cantidad de centros activos. El efecto adverso de la agregación se hace evidente cuando la suspensión de P25 es sonicada (12) antes del proceso fotocatalítico. Así pues, en la Figura 2 se muestra la linealización, $\ln(C/C_0)$ vs t , de la cinética de degradación para $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 previamente sonicado y sin sonicar. Se ve claramente como la sonicación mejora la cinética de degradación obteniendo una k° que es 35% mayor. Lo mismo se ha hecho para una carga de $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ obteniendo una constante 28% mayor.

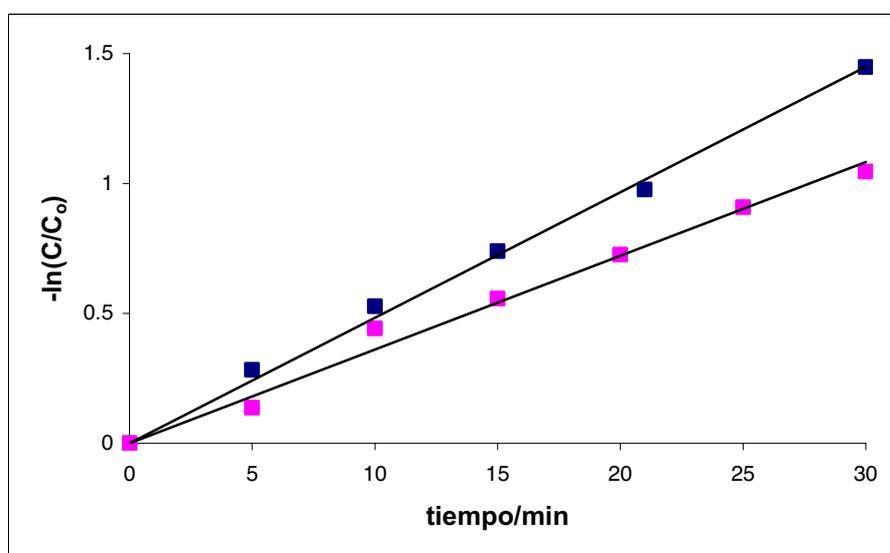


Figura 2: Linealización de la cinética de degradación de H_2Ph (C_0 50 ppm, pH_0 5) con una carga de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25: (■) con sonicación, (■) sin sonicación previa a la degradación.

En cuanto a la mineralización, tal y como se observa en la Figura 3, de 0.25 a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se produce un aumento significativo sin embargo entre 1 y $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ la mineralización se mantiene constante en torno a un porcentaje de TOC eliminado del 86%. Para mayores cargas de fotocatalizador, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, se produce una disminución por los efectos adversos de las altas concentraciones de fotocatalizador ya comentados anteriormente. En el caso de la mineralización no se ha observado ninguna mejora por someter al fotocatalizador a sonicación previamente a la degradación.

En definitiva, desde el punto de vista de la degradación y mineralización, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sin mayor tratamiento, parece ser la carga óptima para una concentración inicial de 50 ppm de H_2Ph .

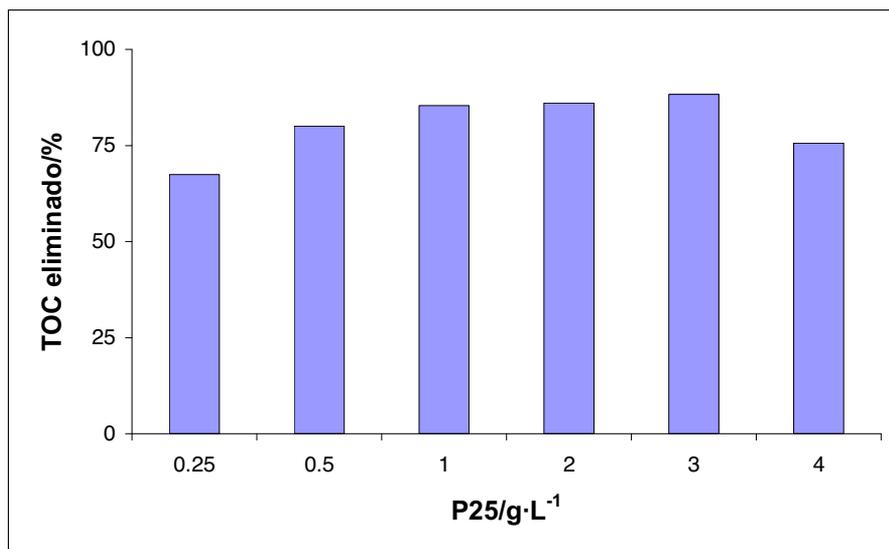


Figura 3: %TOC eliminado a los 120 min de degradación de H₂Ph (C_o 50 ppm, pH_o5) en función de la carga de P25.

En la Figura 4 aparece el perfil de la degradación de H₂Ph y de su mineralización para las condiciones óptimas de pH y carga de fotocatalizador. Se observa una ralentización en la mineralización del H₂Ph después de 90 min. Parece que en la degradación de este sustrato se produce algún intermedio que es difícilmente mineralizable por fotocatalisis. Por tanto, una constante inicial de mineralización no tiene una correspondencia exacta con lo que ocurre en el proceso global, ya que entre los 90 y 120 min el TOC ha descendido menos de un 7%.

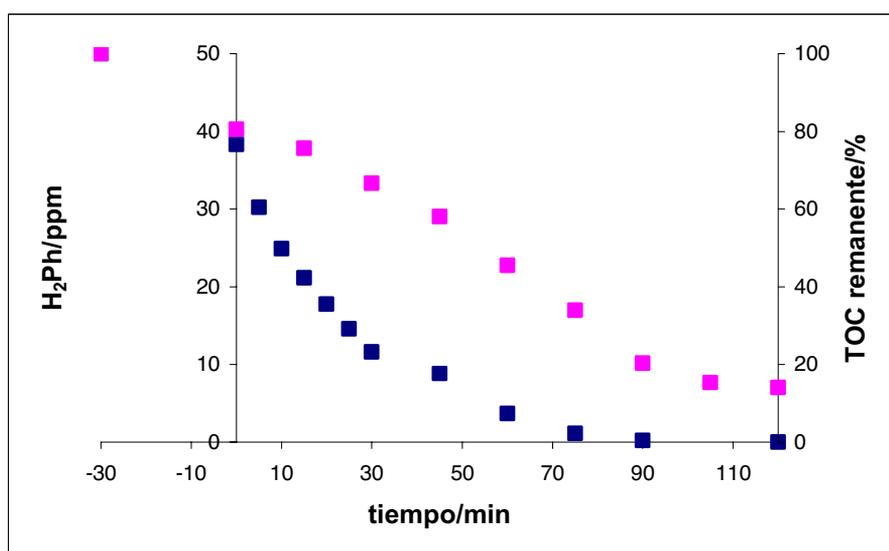


Figura 4: Perfil de degradación (■) y mineralización (◆) de H₂Ph (C_o 50 ppm) para las condiciones óptimas (2 g·L⁻¹ P25 y pH_o5).

5.2.3 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

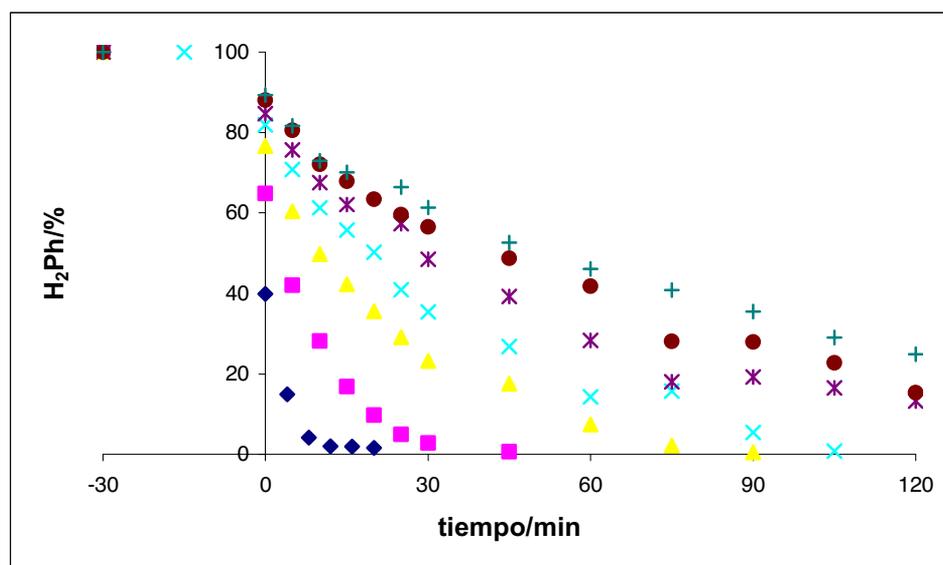


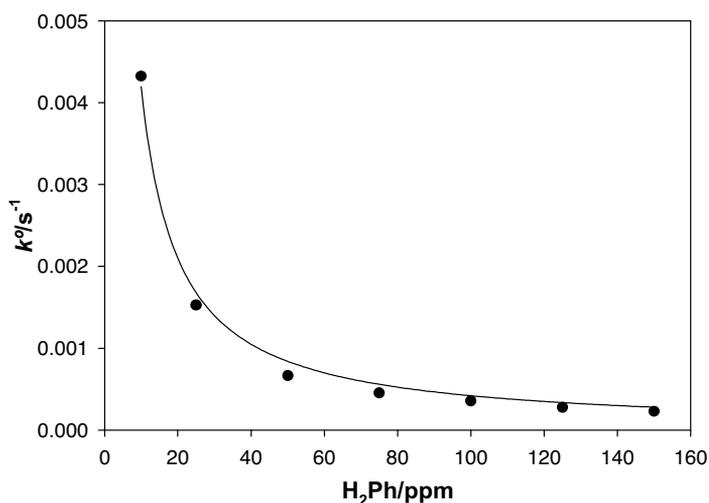
Figura 5: Cinéticas de degradación de H_2Ph en % para diferentes concentraciones iniciales, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25 y $pH_0 5$: (\blacklozenge) 10 ppm, (\blacksquare) 25 ppm, (\blacktriangle) 50 ppm, (\times) 75 ppm, ($*$) 100 ppm, (\bullet) 125 ppm, ($+$) 150 ppm.

La Tabla 3 muestra los valores de k^o en el rango de concentración estudiado (10-150 ppm). Los valores de esta constante se obtuvieron de la pendiente de la linealización mediante una cinética de primer orden de los perfiles de degradación mostrados en la Figura 5. La linealidad, al contrario que lo que sucedía con los cresoles, se mantiene hasta el final de la degradación pese a la presencia de los intermedios. Los valores de k^o disminuyen con el aumento de la concentración inicial: disminuyen rápidamente a bajas concentraciones y más lentamente a altas. Esta disminución viene justificada por la inhibición de generación de radicales hidroxilos debido a la adsorción de las moléculas de H_2Ph sobre los centros activos (13).

H_2Ph/ppm	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	r^2
10	43.20	0.999
25	15.30	0.994
50	6.63	0.996
75	4.52	0.991
100	3.57	0.995
125	2.78	0.998
150	2.28	0.989

Tabla 3: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) para la degradación de diferentes concentraciones iniciales de H_2Ph ($pH_0 5$ y $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25).

En la Figura 6 se muestra el ajuste de los datos experimentales k^o vs C_o al modelo de Langmuir-Hinshelwood mediante el programa Sigma Plot 8.0. Los datos se ajustan muy bien a este modelo cinético, dando lugar a una alta correlación ($r^2=0.998$). Los valores de la constante cinética (k) y de la constante de adsorción (K) obtenidos son $0.035 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ y 1.05 ppm^{-1} respectivamente.



$k/\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$	K/ppm^{-1}	r^2
0.035	1.05	0.998

Figura 6: Ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y parámetros obtenidos.

5.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de de Langmuir y Freundlich a las isothermas experimentales

Como hemos mencionado anteriormente, los modelos matemáticos más frecuentemente usados para estudiar la adsorción de los sustratos en la superficie de los fotocatalizadores son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich.

Tal y como se observa en la Figura 7, la adsorción de H₂Ph sobre P25 podría ser explicada en términos de doble mecanismo. A bajas concentraciones de sustrato la cantidad de H₂Ph adsorbido aumenta linealmente con la concentración de H₂Ph en disolución. Cuando la concentración del ácido en disolución alcanza valores superiores a 60 ppm no se observan variaciones de la concentración adsorbida. Este comportamiento se ajusta perfectamente al modelo de Langmuir aunque presentamos los parámetros ajustados para ambos modelos en la Tabla 4. Estos valores han sido obtenidos de la misma forma que para el *m*-cresol en el Capítulo 4. Valente y colaboradores (3) también obtuvieron una buena correlación en la aplicación de ambos modelos de adsorción y sus resultados fueron cualitativamente similares.

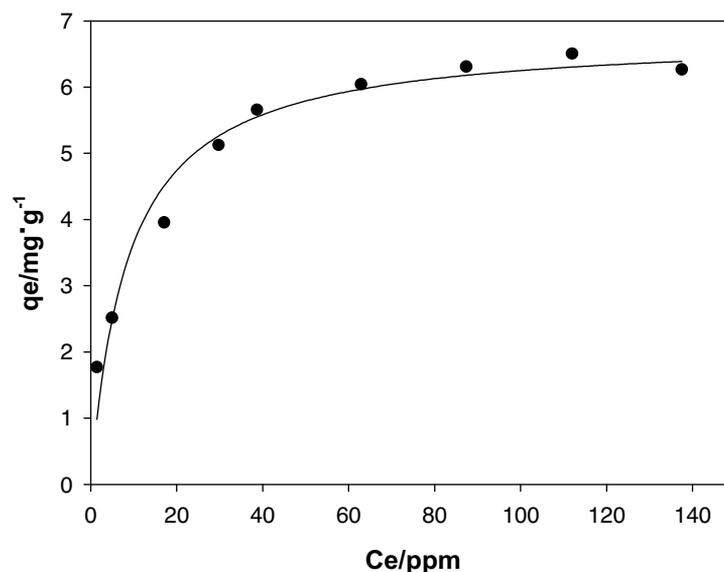


Figura 7: Isoterma de adsorción de H₂Ph en 2g·L⁻¹ de P25.

Al igual que ocurría con los cresoles, se vuelve a observar que no hay similitud entre la constante de adsorción obtenida por la aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood y las obtenidas por los modelos aplicados a los equilibrios de adsorción. Las segundas vuelven a ser inferiores a la obtenida por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

Para H₂Ph el valor de n es superior a 1 indicando una fuerte adsorción del H₂Ph con la superficie del P25 (14) y la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción. El alto valor de n y de las constantes de adsorción sugieren que la interacción posee naturaleza química.

constantes de Langmuir		
$Q_o/mg\cdot g^{-1}$	b/ppm^{-1}	r^2
6.66	0.119	0.979
constantes de Freundlich		
K_f/ppm^{-1}	n	r^2
1.65	3.32	0.963

Tabla 4: Parámetros obtenidos de la modelización de la isoterma de adsorción de H₂Ph a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

5.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

La tendencia de varios derivados bencénicos monodentados y bidentados, tales como: ácido benzoico, ácido salicílico, catecol, ácidos benceno dicarboxílicos, a formar quelatos con TiO_2 está bien documentada (15-17). Incluso, esta formación de complejos en la superficie del fotocatalizador puede llegar a influir notablemente en las características espectroscópicas del semiconductor (16).

P25	ZnO	ácido ftálico	ion ftalato	vibración
		1704		$\nu(\text{C=O})$
	1604		1600	$\nu_{\text{ring}}(\text{C=C})$
	1558			
1544	1555(sh)	1555	1550	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$
1487	1487		1484	$\nu_{\text{ring}}(\text{C=C})$
1448	1448			$\nu_{\text{ring}}(\text{C=C})$
1405	1415	1401	1402	$\nu_{\text{ring}}(\text{C=C})$
1380(sh)	1391	1380(sh)	1381	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$
		1288		$\nu(\text{C-O})$
1149	1149	1144		$\delta(\text{C-H})$

Tabla 5: Números de onda de determinadas vibraciones de H_2Ph en disolución y adsorbido en P25 y ZnO. Además, también se muestran las vibraciones para el ion ftalato.

En la Figura 8 se muestra el espectro de FTIR de la interacción del H_2Ph con P25. Se observa la desaparición de la banda atribuida a la vibración $\nu(\text{C=O})$ (Tabla 5) que se localiza a 1704 cm^{-1} . Esto podría indicar que ambos grupos carboxilos participan en la formación de un enlace con la superficie de P25. Además, se puede observar la banda atribuida a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ en 1544 cm^{-1} y un hombro a 1380 cm^{-1} en la banda atribuida a $\nu_{\text{ring}}(\text{C=C})$ (1405 cm^{-1}) que corresponde a $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$.

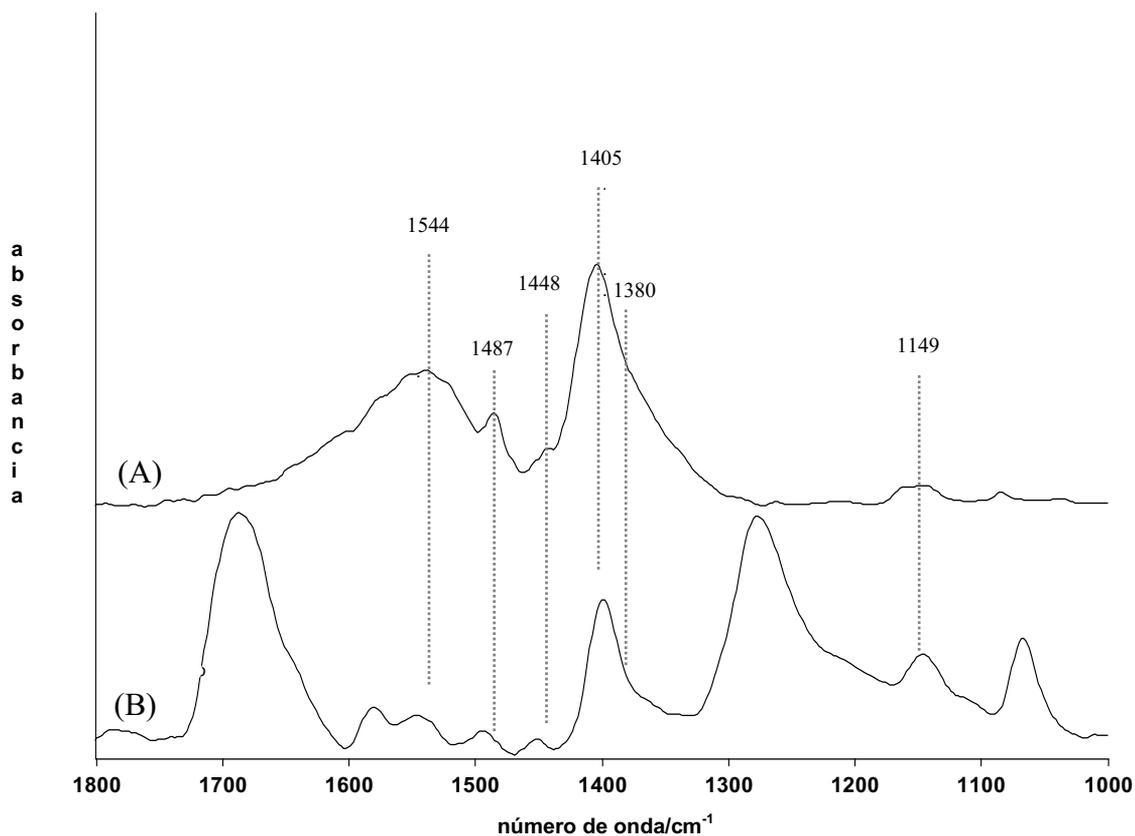


Figura 8: Espectro de FTIR de la interacción de H_2Ph con P25 (A) y espectro de referencia de H_2Ph (B).

En este tipo de compuestos con grupos funcionales carboxilos, la diferencia, $\Delta\nu$, entre las vibraciones simétrica ($\nu_s(CO_2^-)$) y asimétrica ($\nu_{as}(CO_2^-)$) puede ayudar a determinar el tipo de enlace entre estos ligandos y el átomo central. Como regla general, si esta diferencia es mayor para el sustrato en disolución que formando el complejo, ambos oxígenos del grupo funcional están involucrados en el enlace y viceversa (18). Al igual que en otros estudios observamos una diferencia entre las bandas simétricas y asimétricas de 164 cm^{-1} (17, 19); ésta es ligeramente inferior a la observada en disolución, por tanto, un solo oxígeno del grupo funcional participa en el enlace.

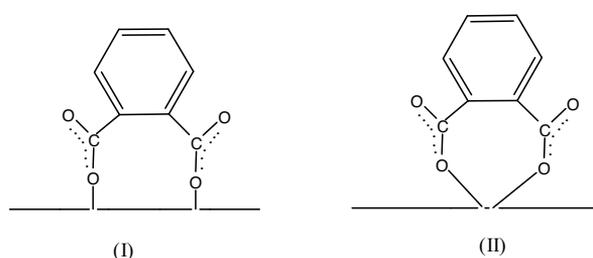


Figura 9: Estructuras propuestas para la interacción H_2Ph -P25.

La desaparición de la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, se justifica por la resonancia entre los dos enlaces $\text{C}=\text{O}$ de cada grupo funcional. Además, la participación de los cuatro oxígenos en la interacción parece estéricamente desfavorecida. Por otra parte, la interacción del ácido con la superficie de P25 puede ocurrir por medio de la coordinación con dos iones metálicos (estructura I, Figura 9) (19) o con uno solo (estructura II, Figura 9) (17), formando un anillo de siete miembros para el segundo caso.

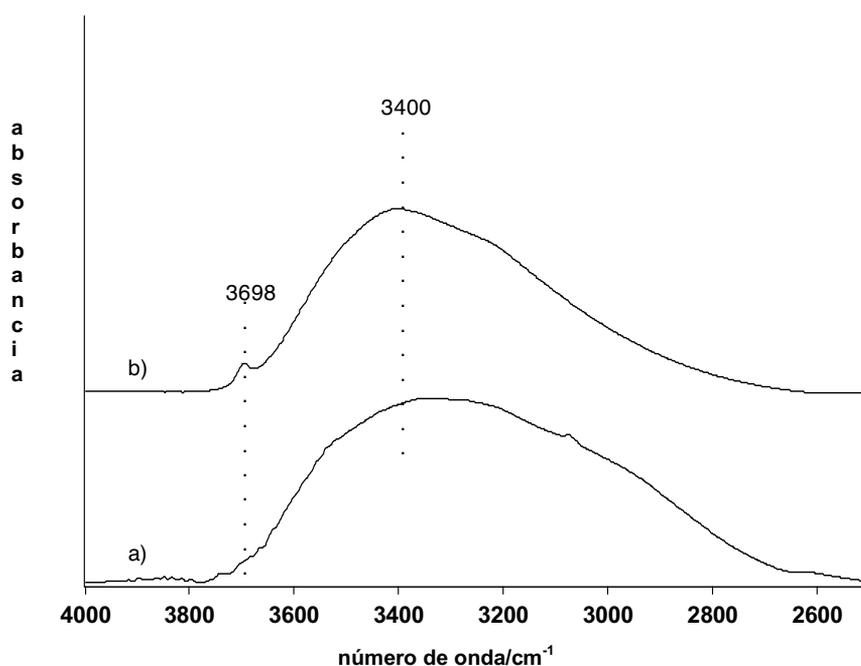


Figura 10: Espectro de la interacción de H_2Ph con P25 (a) y espectro de referencia de P25 (b) en la región $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

Adicionalmente, los estudios de FTIR focalizados en la interacción de esta molécula con los grupos hidroxilos de la superficie del fotocatalizador (Figura 10) muestra la desaparición de los grupos hidroxilos aislados. Estos grupos normalmente se encuentran en las esquinas y defectos de la superficie del fotocatalizador y son considerados los más fotoactivos (20). El hecho de que esta molécula se encuentre adsorbida en los centros aislados podría indicar que la interacción está teniendo lugar a través de la estructura II (Figura 9).

La adsorción del H_2Ph que conlleva la formación de un complejo y por tanto, el establecimiento de enlaces químicos importantes, está en concordancia con los altos valores del parámetro de n y de las constantes de adsorción de las isothermas de Langmuir y Freundlich obtenidos en la sección 5.2.4.

5.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono

5.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

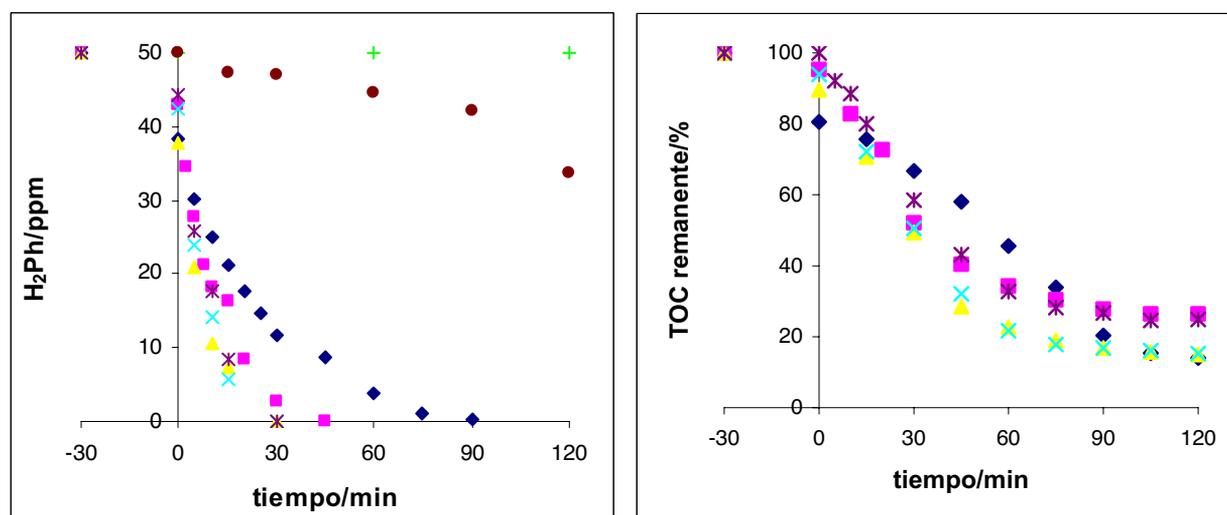


Figura 11: Cinéticas de degradación de H_2Ph y %TOC remanente (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25): (◆) 0 mM H_2O_2 , (■) 5.81 mM H_2O_2 , (▲) 11.63 mM H_2O_2 , (×) 23.26 mM H_2O_2 , (*) 46.52 mM H_2O_2 . Además, (+) 23.26 mM H_2O_2 sin P25 y sin luz, (●) 23.26 mM H_2O_2 sin P25 pero con luz.

En la Figura 11 se muestra el efecto de diferentes concentraciones de H_2O_2 sobre la degradación fotocatalítica de H_2Ph . Se observa que el H_2O_2 produce un efecto muy positivo en la degradación de este sustrato. La concentración de H_2O_2 más baja testada, 5.81 mM, degrada completamente al H_2Ph en la mitad de tiempo que cuando el coadyuvante no se añade. Para mayores concentraciones se observa una mejora aún mayor, consiguiéndose una degradación cuantitativa en únicamente media hora. Si aumentamos la concentración de peróxido a 46.52 mM, se empiezan a notar los efectos adversos del aumento de las concentraciones de H_2O_2 descritos con detalle en el Capítulo 1. Las altas concentraciones de H_2O_2 inhiben la degradación del sustrato porque las moléculas de peróxido compiten por los centros activos del fotocatalizador y, tal como se observa en la Tabla 6, k^o disminuye.

En cuanto a la mineralización, se observa que las velocidades iniciales representadas por k_{TOC} (constantes de orden cero), son muy superiores en presencia de H_2O_2 que en su ausencia y además, no se observa diferencias importantes para las diferentes concentraciones de H_2O_2 . Sin embargo, de acuerdo con los valores de porcentajes de mineralización netos obtenidos a 120 min, la mejora indicada por k_{TOC} resulta ser ficticia. De acuerdo a la Figura 11, la ralentización de la mineralización ya mencionada en la sección 5.2.2 se vuelve a producir para cualquiera de las

concentraciones ensayadas de H₂O₂. Esto es indicativo de que en presencia de H₂O₂ se siguen produciendo intermedios de degradación difícilmente mineralizables. Para los valores de concentración de peróxido de 11.63 mM y 23.26 mM no hay diferencias significativas en el porcentaje de TOC eliminado durante las primeras 2 horas de proceso con respecto a no tener presente en el medio al mencionado coadyuvante de la foto-oxidación. Sin embargo, para la mayor y menor concentración de H₂O₂ ensayada, se alcanza un valor menor de porcentaje de TOC eliminado debido a que la ralentización se produce desde porcentajes más altos de TOC remanente. Esto es indicativo de que para la máxima concentración ensayada estamos por debajo de la ratio sustrato/H₂O₂ óptima. Y, para el caso de la concentración mínima ensayada, la aportación de peróxido se vuelve insuficiente para producir la mejor mineralización que se puede conseguir en el proceso H₂O₂/P25/UV. De hecho, el seguimiento cromatográfico para el peróxido indica que la concentración inicial de 5.81 mM se ha consumido cuantitativamente durante la primera hora de degradación.

H ₂ O ₂ /mM	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0.00	6.63	3.26	86.0
5.81	14.23	6.65	73.6
11.63	19.28	6.50	85.0
23.26	20.83	6.57	84.7
46.52	17.60	6.12	75.1
23.26 ^a	0.30	0.00	0.0

^a ausencia de fotocatalizador

Tabla 6: Constantes aparentes de primer orden (k^o), constantes de orden cero de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de mineralización eliminada (%TOC) para la degradación de H₂Ph (C_o 50 ppm, pH_o 5, 2 g·L⁻¹ P25) a diferentes concentraciones de H₂O₂.

5.2.6.2 Peroxodisulfato sódico (Na₂S₂O₈)

A la vista de la Figura 12, el S₂O₈²⁻ solo, sin luz, no produce ninguna degradación del sustrato, sin embargo, en presencia de luz se degrada el 45.3% en 120 min. De acuerdo con la Tabla 7, el efecto de S₂O₈²⁻/UV no produce una sinergia positiva con el proceso fotocatalítico. Cuanto mayor es la concentración de S₂O₈²⁻ ensayada peor es la degradación del H₂Ph. Por otra parte, la velocidad de mineralización también disminuye.

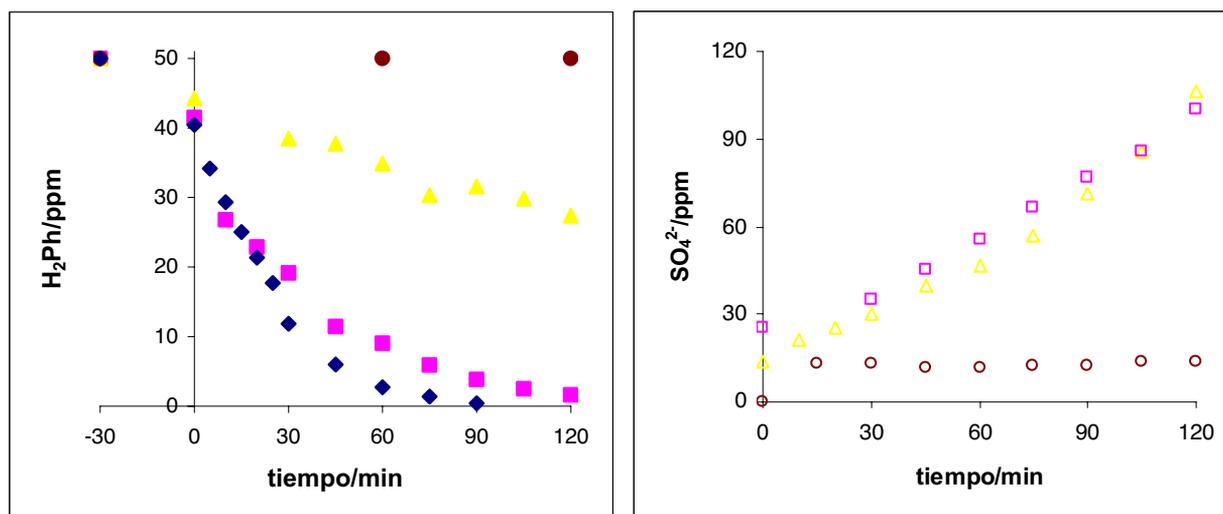


Figura 12: Degradación de H_2Ph (C_o 50 ppm, pH_o 5) en presencia de $10.42 \text{ mM } S_2O_8^{2-}$: (■) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25 + luz; (▲) sin P25 pero con luz; (●) sin P25 y sin luz. Como referencia se ha representado (◆) P25/UV. Los símbolos vacíos representan la evolución de SO_4^{2-} .

En la Figura 12, también se muestra el seguimiento de SO_4^{2-} . En ausencia de luz y P25, inmediatamente se alcanza un valor en torno a 6 ppm que permanece constante durante todo el proceso fotocatalítico. Las concentraciones que se alcanzan en presencia de luz, y luz y P25 son mucho mayores y mantienen una cinética muy parecida alcanzándose a los 120 min un valor en torno a 100 ppm. Para el caso del *m*-cresol los resultados eran idénticos salvo en la cinética en presencia de luz y P25. Para el caso del *m*-cresol en presencia de luz y P25 se producía una concentración de sulfatos casi 4 veces superior. Esto hace pensar en que el H_2Ph que se adsorbe más extensamente sobre el P25 inhibe la generación de SO_4^{2-} (Ecuaciones 1.42 y 1.43).

$S_2O_8^{2-}/\text{mM}$	$k^o \cdot 10^4/\text{s}^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3/\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0.00	6.63	3.26	86.0
1.30	6.02	2.92	80.8
2.60	5.73	2.80	82.0
10.42	4.75	2.58	79.7

Tabla 7: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de orden cero de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de mineralización eliminada (%TOC) para la degradación de H_2Ph (C_o 50 ppm, pH_o 5, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25) a diferentes concentraciones de $S_2O_8^{2-}$.

5.2.6.3 Ozono (O₃)

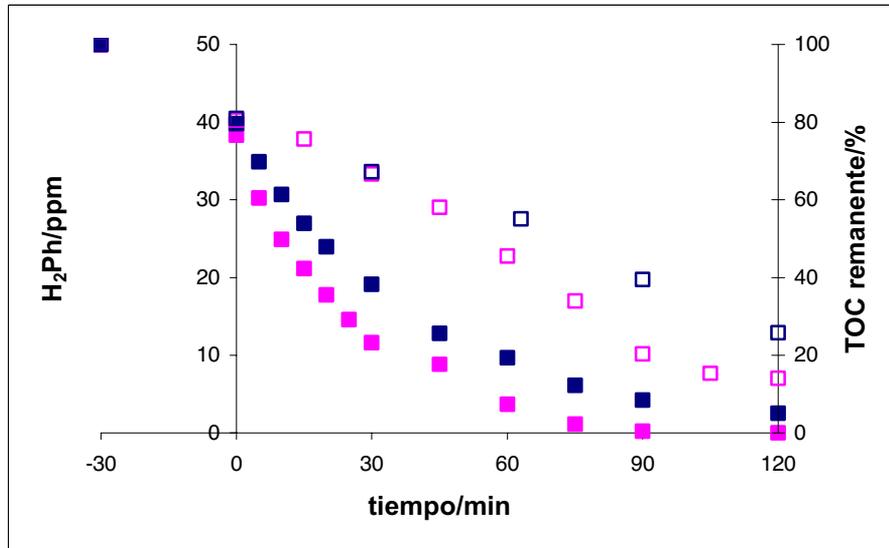


Figura 13: Degradación de H₂Ph (C_o 50 ppm, pH_o5, 2g·L⁻¹ P25) con O₃ (■) y sin O₃ (◻). Los símbolos vacíos representan el porcentaje de mineralización remanente.

En la Figura 13, se muestra una comparativa de la degradación y mineralización de 50 ppm de H₂Ph en las condiciones óptimas de pH y carga de fotocatalizador. Se observa que la inclusión del O₃ en la degradación fotocatalítica, al contrario de lo que sucedía para el caso del *m*-cresol, produce un empeoramiento. Además, en la Figura 14, se muestran los blancos hechos con O₃ sin fotocatalizador (P25), en ausencia o presencia de luz. En ninguno de los casos se observa mineralización pero se produce una pequeña degradación del 10 y 15% respectivamente durante las primeras 2 horas de proceso, frente al 48% que se producía para el *m*-cresol.

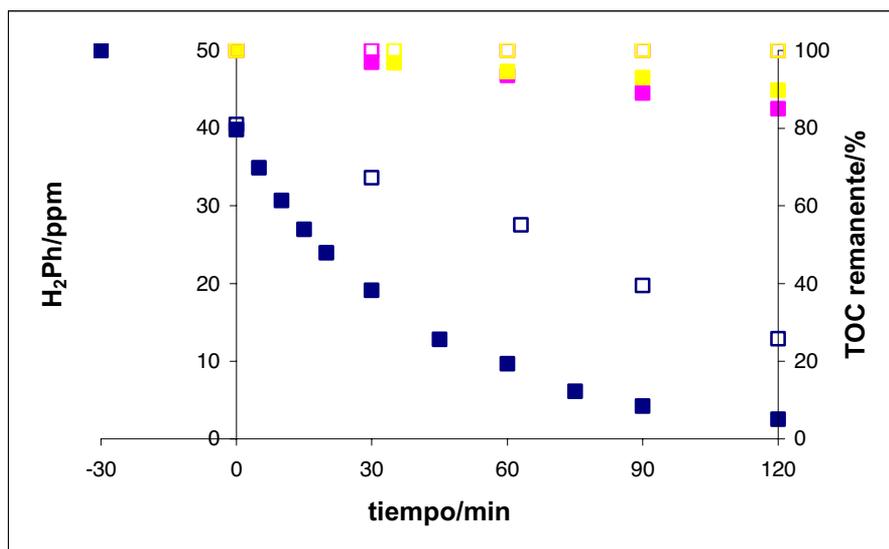


Figura 14: Degradación de H₂Ph (C_o 50 ppm, pH_o5) en presencia de O₃: (◻) sin luz y sin P25, (◻) con luz pero sin P25, (■) con luz y P25 (2 g·L⁻¹ P25). Los símbolos vacíos representan el porcentaje de mineralización remanente.

5.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H₂O₂/UV/P25 y O₃/UV/P25

El sistema H₂O₂/UV/P25 es el único que ofrece resultados mejores que UV/P25 para la degradación de C₀ 50 ppm en las condiciones óptimas. En la Figura 15 se da respuesta a si esto se cumple para el intervalo de concentración 10-150 ppm. Se observa que efectivamente la degradación fotocatalítica en presencia de O₃ es peor y en presencia de H₂O₂ es mejor independientemente de la concentración inicial. Sin embargo, la mejora que produce el H₂O₂ es menos significativa a las concentraciones más altas. En cuanto a la mineralización, se observa que el H₂O₂ solo produce mejora a altas concentraciones iniciales de H₂Ph. Por tanto, a bajas concentraciones el H₂O₂ está inhibiendo la degradación de los productos de reacción al competir por los centros de adsorción.

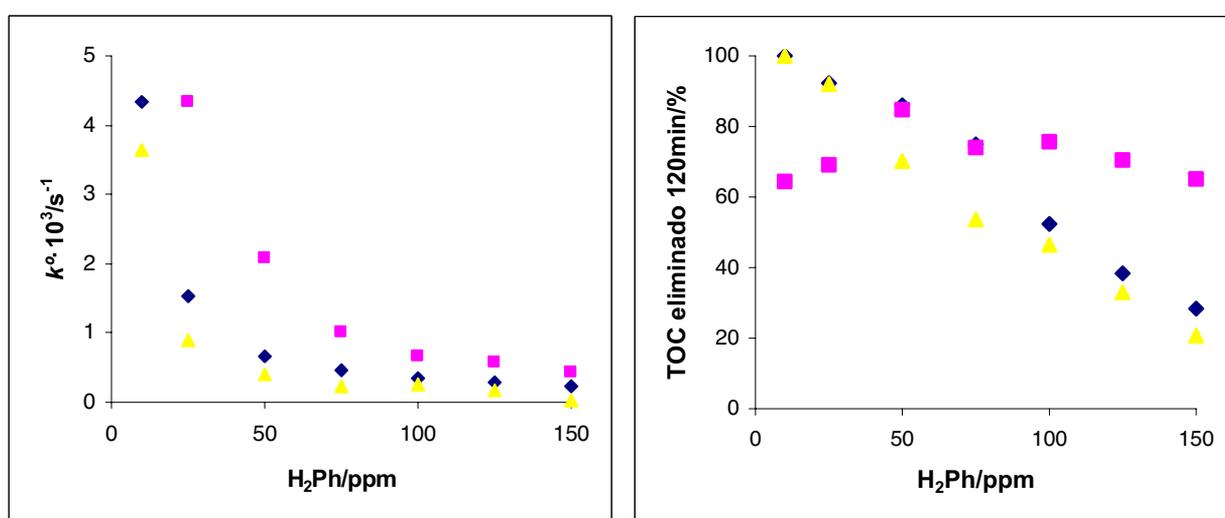


Figura 15: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) y porcentaje de mineralización eliminada (%TOC) para la degradación de H₂Ph (C₀ 50 ppm, 2 g·L⁻¹ P25, pH₀5): (■) UV/P25, (■) H₂O₂ (23.26mM)/UV/P25 y (▲) O₃/UV/P25.

5.2.7 Combinación de TiO₂ Degussa P25 con carbón activado

Como ya hemos mencionado en el Capítulo 3, los fotocatalizadores resultantes de la combinación de carbón activado y P25 usados en esta investigación se encuentran ampliamente caracterizados en trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación (21, 22). La interacción del H₂Ph con los fotocatalizadores xAC-P25 es similar a la interacción con P25, ya que no se observan modificaciones entre los espectros FTIR mostrados en la Figura 16. Por tanto, la interacción vuelve a ser debida a la interacción de los grupos carboxilatos con los átomos de Ti superficiales formando complejos.

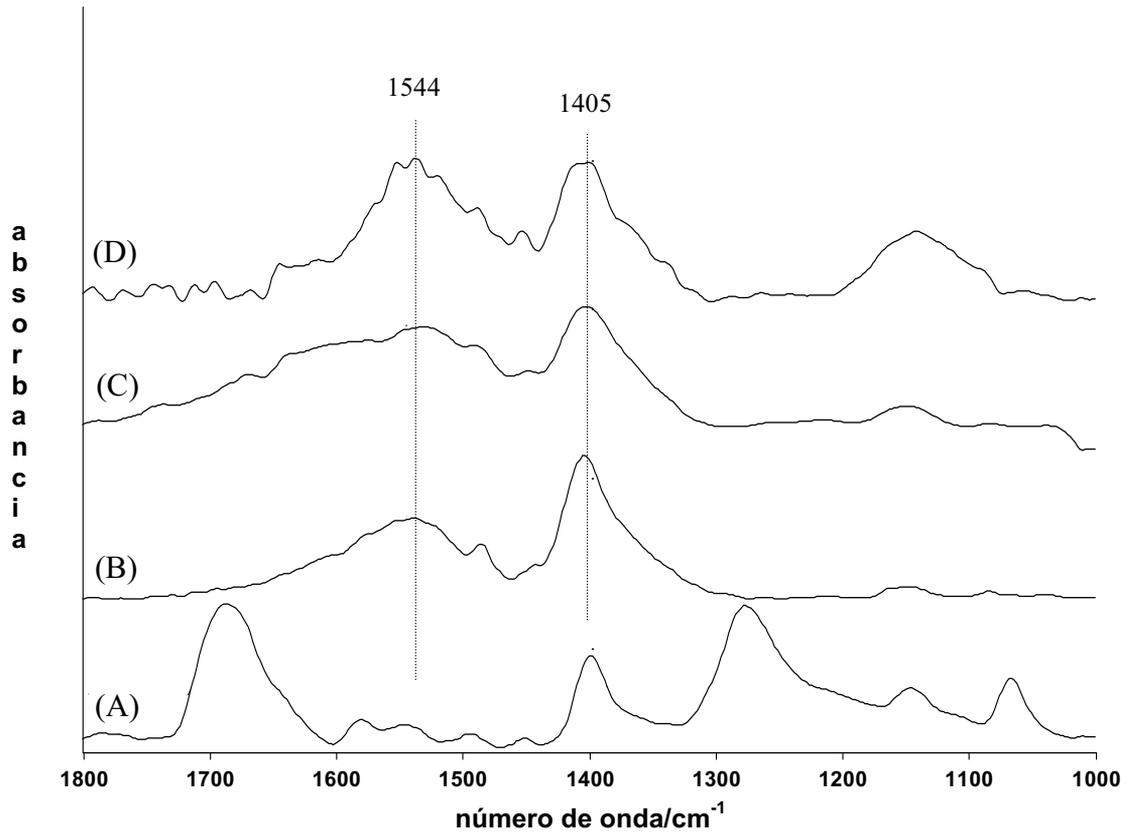


Figura 16: FTIR de: (A) H_2Ph , (B) $H_2Ph/P25$, (C) $H_2Ph/5AC-P25$ y (D) $H_2Ph/7AC-P25$ en $1800-1000\text{ cm}^{-1}$.

De los resultados expuestos en la Tabla 8, vemos que se produce una mejora de la velocidad de eliminación del sustrato de la disolución con un máximo para $10AC-P25$. Esta mejora es superior a la que se produce para el m -cresol.

AC/% en peso	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC}^o \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0	6.63	3.26	86.0
5	8.05	2.85	85.8
7	9.65	2.93	85.0
10	11.52	2.56	88.0
13	9.58	2.27	88.6

Tabla 8: Constantes aparentes de primer orden (k^o), constantes de mineralización de orden cero (k_{TOC}^o) y porcentaje de TOC eliminado a 120 min de la degradación de H_2Ph (C_o 50 ppm, pH_o 5) para $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $xAC-P25$.

Los parámetros ajustados de la isoterma de adsorción de H₂Ph (10-150 ppm) en AC (2 g·L⁻¹) al modelo de Freundlich son: $n= 0.55$ y $K_F= 0.039 \text{ ppm}^{-1}$. Por tanto, a la vista de los resultados, el H₂Ph presenta una adsorción menos importante que la estimada para el *m*-cresol, lo que podría justificar la mayor efectividad del fotocatalizador combinado, *x*AC-P25, en la eliminación de H₂Ph, ya que se produce un menor impedimento a su transferencia desde las partículas de carbono activo hasta los centros activos del fotocatalizador, P25. En cuanto a la mineralización, no hay diferencias significativas entre P25 y *x*AC-P25 en el porcentaje de TOC eliminado a 120 min de proceso a pesar de que la constante cinética k_{TOC} disminuye ligeramente.

5.3 ZnO

5.3.1 Influencia del pH

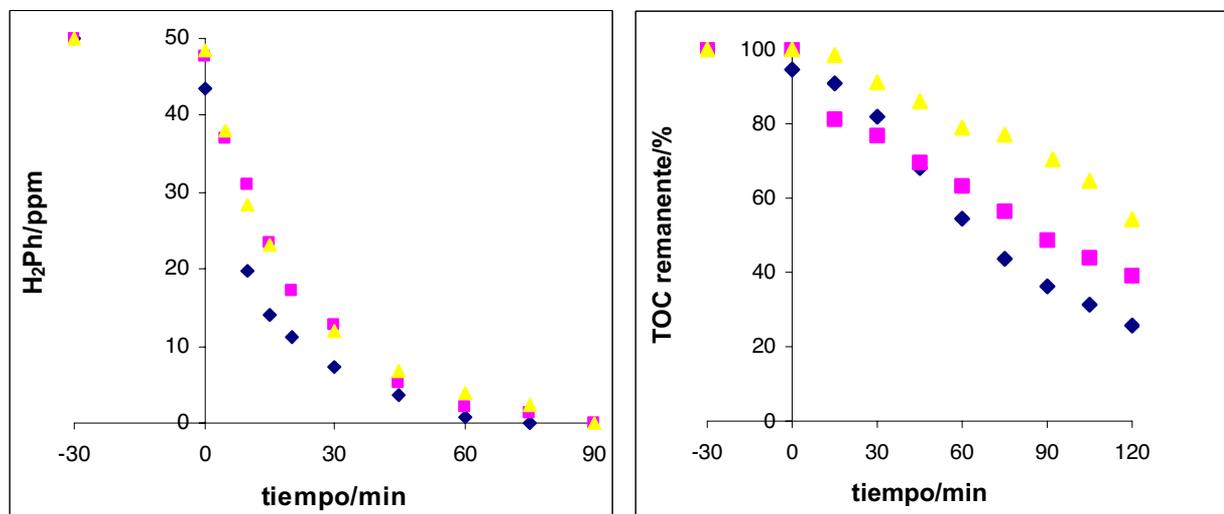


Figura 17: Cinéticas de degradación y de mineralización de H₂Ph (C_o 50 ppm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO) a diferentes pH_o : (◆) pH_o 7, (■) pH_o 9 y (▲) pH_o 11.

En la Figura 17 se muestran los perfiles de degradación y mineralización del H₂Ph en ZnO para diferentes valores de pH iniciales; 7, 9 y 11. A valores de pH inferiores a 7 fue imposible realizar el estudio cinético debido a la disolución de ZnO. El pH_o óptimo para la degradación y mineralización de H₂Ph es 7, observándose la siguiente secuencia:

$$pH\ 7 > pH\ 9 \approx pH\ 11$$

Las diferencias entre pH 9 y 11 se ponen más en evidencia en la mineralización, ya que en cuanto a la degradación no se observan diferencias significativas entre estos pH. A pH 7 la superficie del fotocatalizador (pH_{zcp} 9) está cargada positivamente y las especies aniónicas del H₂Ph prevalecen sobre la especie neutra. Esto favorece la aproximación del sustrato al fotocatalizador por medio de la atracción electrostática tal y como se observa en la Figura 18. A mayores pH la repulsión electrostática hace que la velocidad y mineralización disminuyan. Al igual que con P25, se vuelve a cumplir para el pH óptimo la regla electrostática: $pK_{a,1} < pH < pH_{zcp}$.

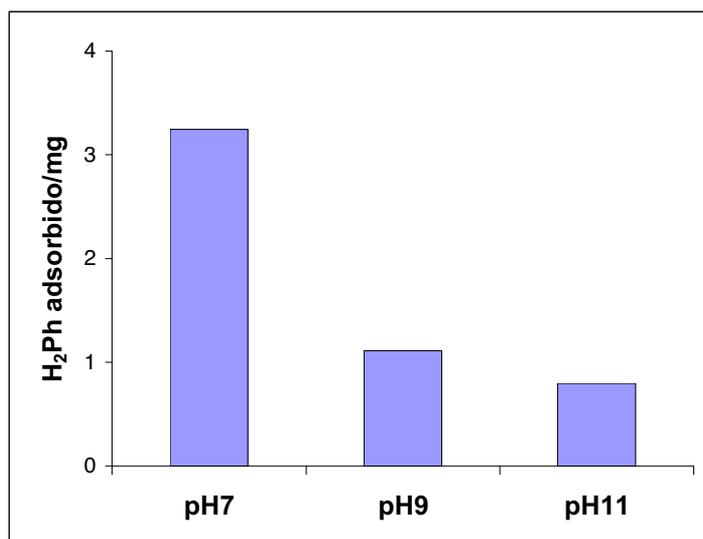


Figura 18: Miligramos de H₂Ph adsorbido en función del pH a partir de 50 ppm H₂Ph y 2 g·L⁻¹ de ZnO.

5.3.2 Influencia de la carga del fotocatalizador

De los resultados expuestos en la Tabla 9 se observa que la degradación del H₂Ph es ligeramente más rápida para una carga de ZnO de 2 g·L⁻¹. Sin embargo, la carga de fotocatalizador influye más sobre la mineralización. Se observa un aumento de la eliminación de la materia orgánica a medida que se aumenta la carga así pues, se elimina en torno a un 10% más al pasar de 1 g·L⁻¹ a 3 g·L⁻¹. La mejora no justifica una carga tan alta de fotocatalizador, considerándose más que suficiente una carga de 2 g·L⁻¹.

ZnO/g·L ⁻¹	k°·10 ⁴ /s ⁻¹	TOC eliminado 120min/%
1	11.25	77.7
2	12.70	81.0
3	11.28	86.4

Tabla 9: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°) y porcentaje de TOC eliminado a 120 min para la degradación de 50 ppm de H₂Ph a pH_o7 con diferentes cargas de ZnO.

5.3.3 Inestabilidad de ZnO

Como ya se ha mencionado en el Capítulo 3, el principal inconveniente del ZnO como fotocatalizador es su inestabilidad. Su importante solubilidad a pH extremos, ácidos o básicos, y la tendencia a la fotocorrosión son sus principales limitaciones ya que vierte Zn al medio ambiente (15-18). Al igual que se hizo para el *m*-cresol en el Capítulo 4, se ha seguido la

concentración de Zn en disolución por absorción atómica durante la degradación de 50 ppm de H_2Ph en las condiciones óptimas (Figura 19).

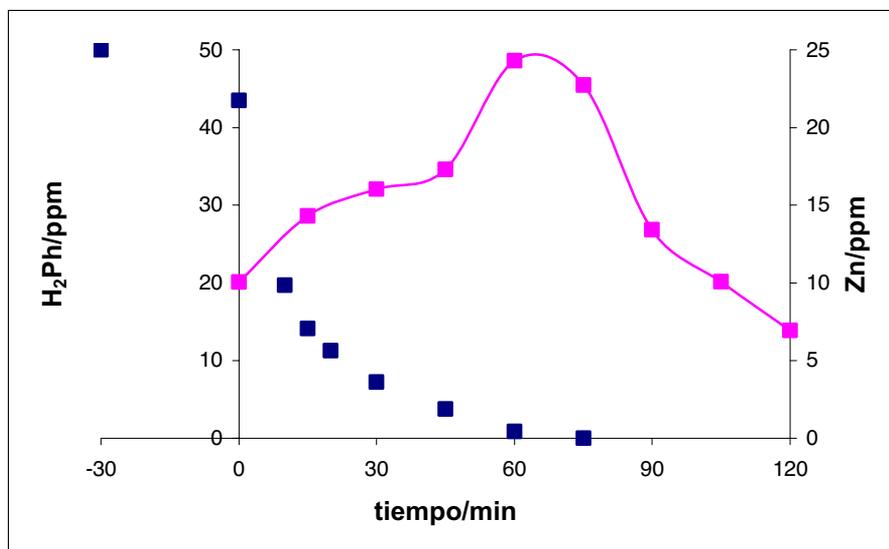


Figura 19: Cinética de degradación de 50 ppm de H_2Ph en $2g \cdot L^{-1}$ ZnO y $pH_0,7$ (■) y evolución de Zn en disolución (■).

La concentración de Zn en disolución es mayor que la debida a los procesos de solubilidad y fotocorrosión (Capítulo 3, Tabla 1). El perfil de concentración de Zn durante la degradación alcanza un máximo (24.29 ppm) cuando H_2Ph ha sido completamente eliminado de la disolución (aproximadamente a los 75 min) (23). En la bibliografía está descrito que H_2Ph puede formar complejos con Zn^{2+} (20-22) por tanto, además de la solubilidad de ZnO y de su fotocorrosión, se observa un efecto extractivo de Zn por parte del H_2Ph y su reincorporación al fotocatalizador una vez eliminado. Experimentos de adsorción de diferentes concentraciones de H_2Ph sobre este fotocatalizador refuerzan el efecto extractivo del H_2Ph . En efecto, tal y como se aprecia en la Figura 20, se observa una correlación directa entre el aumento de la concentración del sustrato y el incremento de la concentración de Zn en disolución en condiciones de oscuridad y en el intervalo de concentración de sustrato ensayado. Este comportamiento de lixiviación y deposición de iones metálicos del fotocatalizador, ya ha sido observado para el Fe durante la degradación de ácidos carboxílicos alifáticos usando P25 dopado con Fe (19). En ese caso, la lixiviación del Fe mediante la formación de complejos con los ácidos influía en la cinética de degradación. Por tanto, para el caso que nos ocupa se ha tratado de averiguar si la formación de complejos de H_2Ph con Zn aumenta la fotoactividad. Para testar el papel del Zn extraído se han hecho varios ensayos:

1. Espectro UV/Vis de H₂Ph en presencia de 24.29 ppm de Zn.
2. Fotocatálisis homogénea de una disolución de 50 ppm de H₂Ph durante dos horas en presencia de 24.29 ppm de Zn.
3. Degradación de 50 ppm de H₂Ph con 2 g·L⁻¹ P25 y pH₀5 en presencia de 24.29 ppm de Zn.

En ninguno de los ensayos se observó variación con respecto a un blanco en ausencia de Zn. Estos resultados parecen indicar que no hay actividad fotocatalítica en la fase líquida de la suspensión reactiva. En otras palabras, que las especies Zn-H₂Ph no son fotoactivas. De acuerdo a estos resultados, la habilidad de H₂Ph para extraer Zn podría contribuir a las altas velocidades de degradación pero no por formación de especies fotoactivas sino, por el hecho de que la extracción de Zn podría ejercer un efecto de renovación continua de la superficie del fotocatalizador, suministrando una mayor disponibilidad de centros activos.

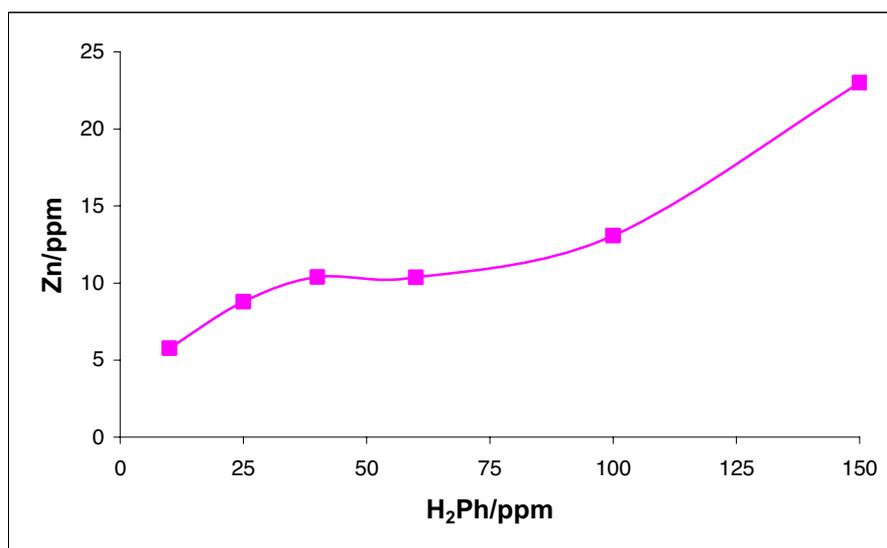


Figura 20: Concentración de Zn en disolución cuando se alcanza el equilibrio de adsorción de diferentes concentraciones de H₂Ph (10-150 ppm) en 2 g·L⁻¹ de ZnO.

5.3.4 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

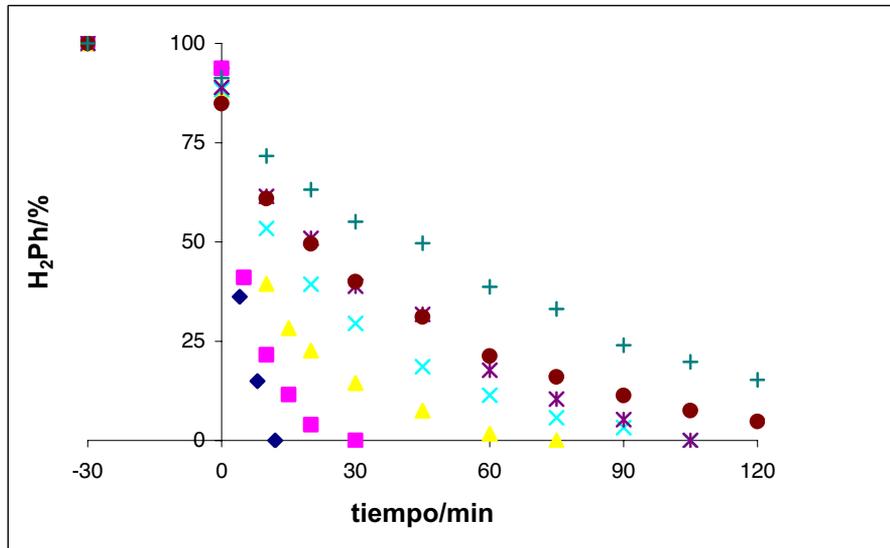


Figura 21: Cinéticas de degradación de H_2Ph en % para diferentes concentraciones iniciales, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO y $pH_0=7$: (♦) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm y (+) 150 ppm.

En la Figura 21, se representan los porcentajes de degradación del H_2Ph en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales.

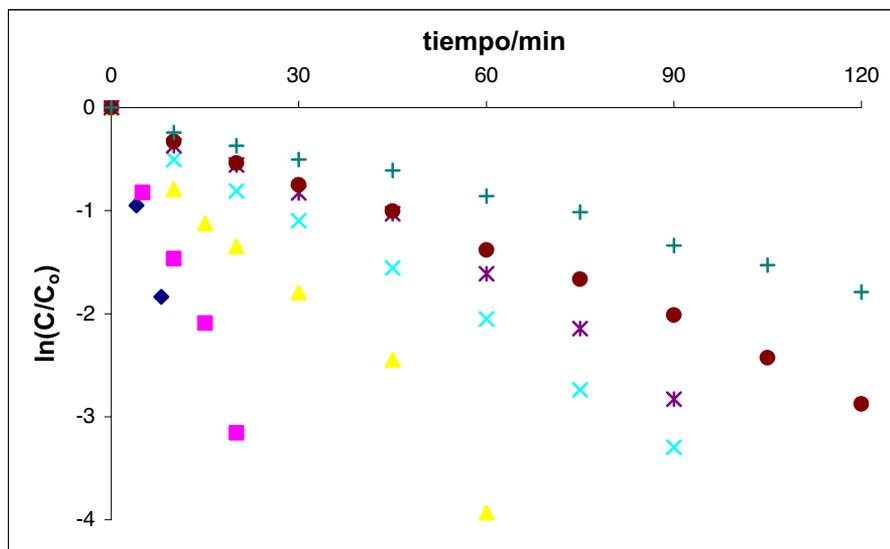


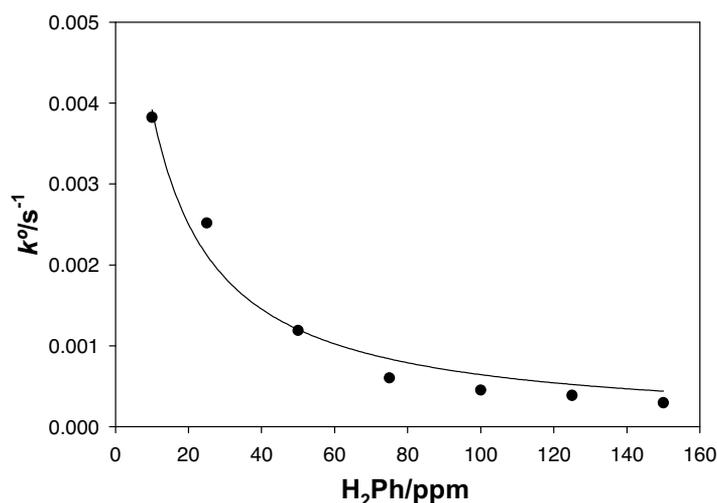
Figura 22: Linealización de las cinéticas de degradación de H_2Ph para diferentes concentraciones iniciales, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO y $pH_0=7$: (♦) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm y (+) 150 ppm.

A la vista de la Figura 22, al igual que cuando usamos P25 como fotocatalizador, la linealidad ($\ln(C/C_o$ vs t) de las cinéticas de degradación ajustadas a orden uno se mantiene hasta la eliminación completa del sustrato. Los valores de las k^o obtenidas de las pendientes se encuentran en la Tabla 10 y, como cabe esperar, disminuyen con el aumento de la concentración inicial de sustrato.

H ₂ Ph/ppm	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	r^2
10	38.23	1.000
25	25.18	0.991
50	12.70	0.998
75	6.02	0.995
100	4.53	0.995
125	3.87	0.995
150	2.97	0.995

Tabla 10: Valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) a diferentes concentraciones iniciales de H₂Ph (pH_o7, 2 g·L⁻¹ ZnO).

En la Figura 23 se muestra el ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación 1.25) con ayuda del programa Sigma Plot 8.0. Los valores obtenidos con buena correlación son 0.044 ppm·s⁻¹ para la constante cinética y 0.209 ppm⁻¹ para la constante de adsorción.



$k/ppm \cdot s^{-1}$	K/ppm^{-1}	r^2
0.044	0.209	0.989

Figura 23: Ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y valores de la constante cinética (k) y constante de adsorción (K) obtenidas.

Comparando estos valores con los obtenidos para el P25, se observa que la cinética para el caso del P25 es más lenta sin embargo, la constante de adsorción es mucho mayor, 1.05 frente a 0.209 ppm^{-1} .

5.3.5 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de de Langmuir y Freundlich a las isotermas experimentales

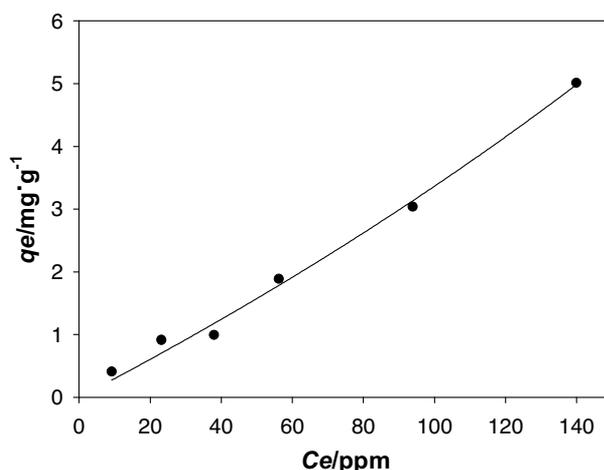


Figura 24: Isoterma de adsorción de H_2Ph en $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ZnO .

La isoterma de adsorción del H_2Ph sobre el ZnO mostrada en la Figura 24 tiene una forma muy diferente a la obtenida para el caso del fotocatalizador P25. En este caso, el incremento de la concentración de sustrato adsorbido se correlaciona linealmente con la concentración en disolución en el rango estudiado (10-150 ppm) no observándose el *plateau* correspondiente a las isotermas de Langmuir. Esta forma de la isoterma de adsorción ya ha sido observada para el *o*- y *m*-cresol en el Capítulo 4.

En la Tabla 11 se presentan las constantes obtenidas del ajuste de los datos experimentales a ambos modelos, modelo de Langmuir y modelo de Freundlich. En ambos casos, de acuerdo con el parámetro estadístico r^2 , se obtienen ajustes de igual calidad. Las constantes de adsorción obtenidas vuelven a ser inferiores a la obtenida mediante la aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. El valor n es muy próximo a la unidad, al igual que ocurría para los dos isómeros cresólicos anteriormente mencionados, indicando que los sitios por donde el H_2Ph se adsorbe a la superficie del fotocatalizador son energéticamente similares permitiendo el buen ajuste a la isoterma de Langmuir (23).

Comparando estos resultados con los obtenidos en los equilibrios de adsorción con P25, vuelve a quedar en evidencia la mayor intensidad y extensión de la adsorción de H₂Ph sobre P25. Además, esto se correlaciona con la adsorción neta observada a los valores de pH óptimos en las Figuras 1 y 18, donde el sustrato H₂Ph se adsorbe casi el doble sobre el P25 que sobre el ZnO.

constantes de Langmuir		
$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b/ppm^{-1}	r^2
5.63	0.0084	0.971
constantes de Freundlich		
K_F/ppm^{-1}	n	r^2
0.0499	1.11	0.970

Tabla 11: Parámetros obtenidos de la modelización de la isoterma de adsorción del H₂Ph a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

5.3.6 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

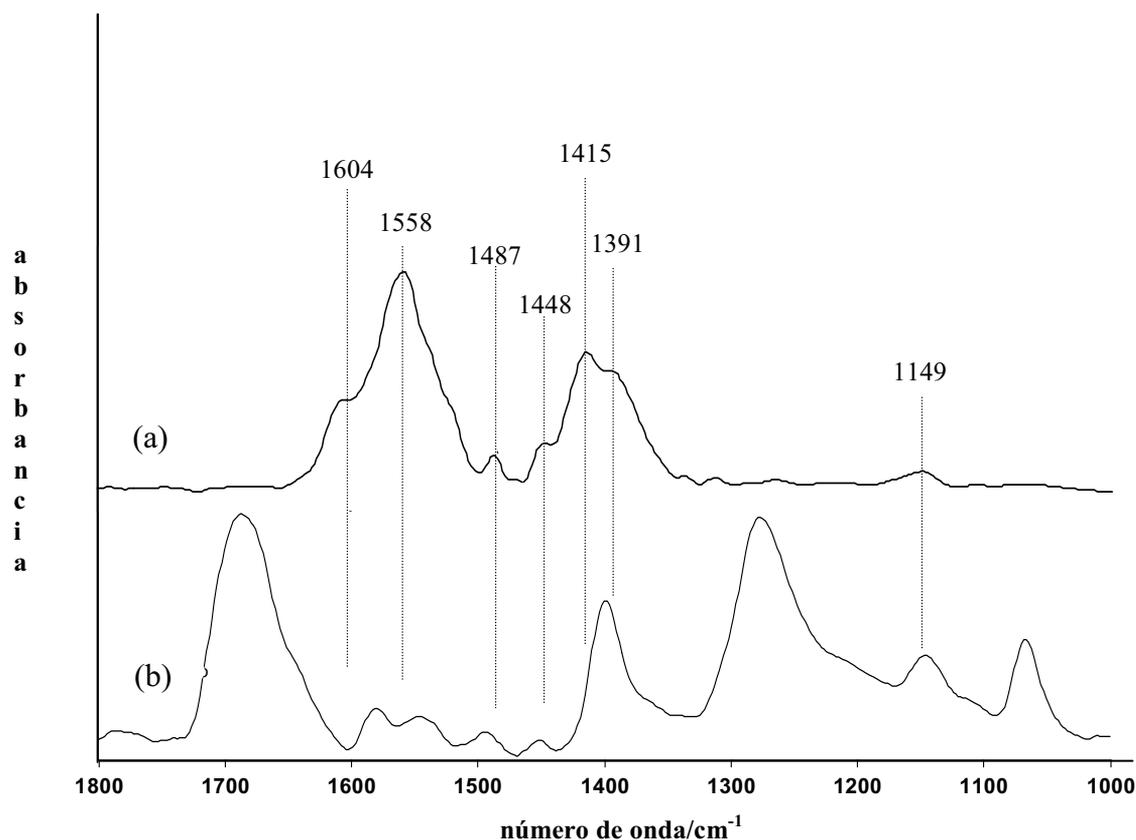


Figura 25: Espectro de FTIR de la interacción de H₂Ph con ZnO (a) y espectro de referencia de H₂Ph (b).

En la Figura 25 se presentan los interferogramas FTIR correspondientes a los estudios de la interacción de H_2Ph con ZnO y el espectro de referencia de H_2Ph . Se vuelve a observar la desaparición de la banda atribuida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Tabla 5) que se localiza a 1704 cm^{-1} tal y como ocurría en la interacción con P25. Esto podría indicar que ambos grupos carboxilos participan en la formación de un enlace con la superficie del fotocatalizador.

Las bandas atribuidas a $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ 1544 cm^{-1} y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ 1380 cm^{-1} en el espectro de interacción, se solapan con bandas correspondientes a $\nu_{ring}(\text{C}=\text{C})$. Por tanto, es imposible obtener un valor definitivo para $\Delta\nu$ y saber si en el enlace participa uno o los dos oxígenos de los grupos carboxilos.

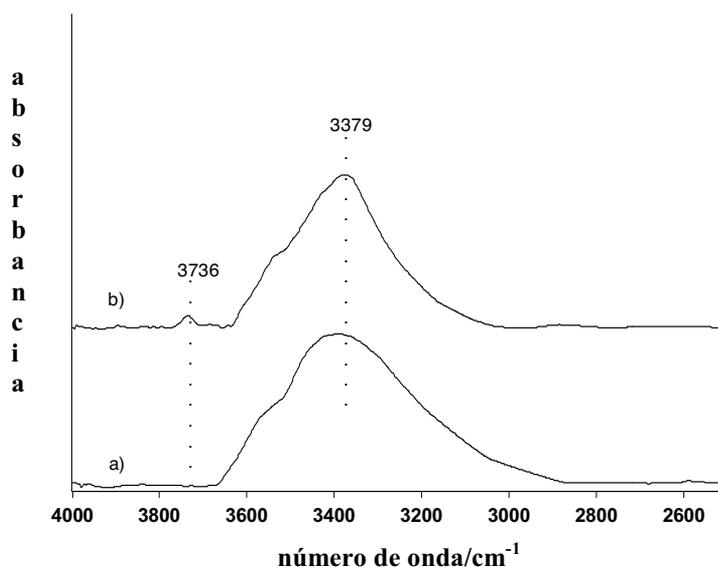


Figura 26: Espectro de la interacción del H_2Ph con el ZnO (a) y espectro de referencia del ZnO (b) en la región entre $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 26, se muestra el espectro de FTIR de ZnO en la región $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ antes y después de la interacción con H_2Ph . Se puede observar que la banda atribuida a los grupos hidroxilos aislados (3736 cm^{-1}) desaparece. Aunque el estudio de FTIR obtenido es menos claro, pareciera que la interacción es similar a la propuesta con el P25 aunque menos fuerte por la intensidad relativa de las bandas. Lo que se correlaciona con el estudio de adsorción donde se observó que los valores de n y de las constantes de adsorción son inferiores para el caso del ZnO que para P25.

5.3.7 Combinación de carbón activado con ZnO

AC/% peso	$k^{\circ} \cdot 10^4 / s^{-1}$	TOC eliminado 120 min/%	$k_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$
0	12.70	74.3	3.40
3	9.52	81.8	3.73
7	11.55	82.7	3.70
12	11.92	83.9	3.75

Tabla 12: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°), constantes de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de TOC eliminado a los 120 min para la degradación de H_2Ph (C_0 50 ppm, pH_0 7) en $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $xAC\text{-ZnO}$.

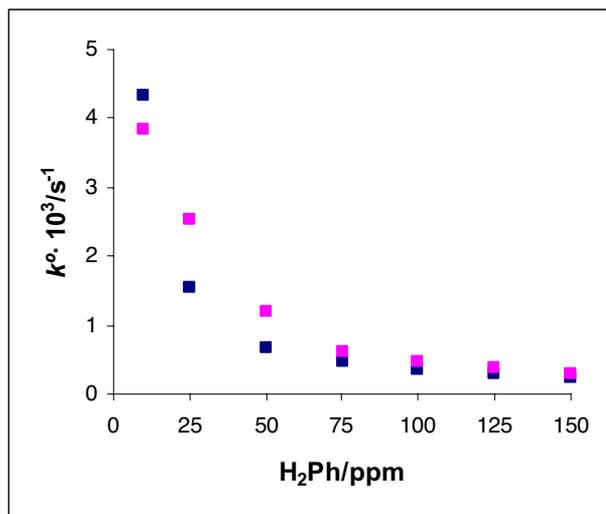
A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 12, el uso de los fotocatalizadores combinados con carbono activado, $xAC\text{-ZnO}$, no produce ninguna mejora significativa con respecto al ZnO comercial ni sobre la degradación, ni sobre la mineralización del H_2Ph . Mientras los valores de las constantes cinéticas aparentes de degradación descienden ligeramente, los correspondientes valores de las constantes de mineralización experimentan un aumento inicial con el fotocatalizador de menor contenido en carbono activado, que no sigue creciendo con el mayor contenido de este adsorbente. Esta mejora apenas se traduce en un aumento del 8% en la eliminación del TOC tras las primeras 2 horas de proceso.

5.4 COMPARACIÓN DE TiO_2 DEGUSSA P25 Y ZnO

En la Figura 27 se presentan las constantes cinéticas de la degradación y mineralización del H_2Ph (10-150 ppm) con $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de P25 y ZnO a sus correspondientes valores de pH óptimos, 5 y 7, respectivamente. La velocidad de degradación del H_2Ph con ZnO es superior que con P25 excepto para una concentración inicial de 10 ppm. Además, las constantes cinéticas obtenidas del ajuste de los datos experimentales al modelo de Lagmuir-Hinshelwood refuerzan este hecho siendo 1.25 veces mayor para $H_2Ph\text{-ZnO}$ (0.044 frente a $0.035 \text{ ppm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Por otra parte, igual que ocurría para el caso del *m*-cresol, las velocidades de mineralización (k_{TOC}) son superiores para P25 a bajas concentraciones de sustrato y a partir, en este caso, de un valor límite cercano a 50 ppm no hay diferencias significativas.

(A)



(B)

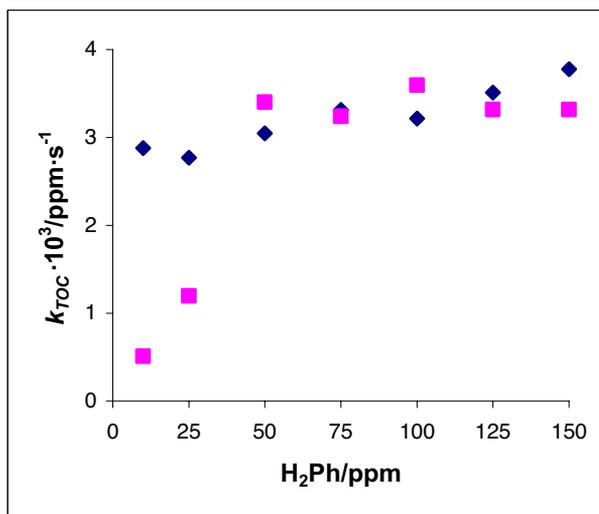


Figura 27: Comparación de k° (A) y k_{TOC} (B) en función de la concentración inicial de H_2Ph para $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de fotocatalizador: (■) P25 ($\text{pH}_{0.5}$) y (■) ZnO ($\text{pH}_{0.7}$).

5.5 CONCLUSIONES

- El pH₀ óptimo para la degradación y mineralización del H₂Ph con P25 es 5, el cual es coincidente con el pH en el que se produce una mayor adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador.
- La carga óptima de P25 es de 2 g·L⁻¹ para una concentración inicial de 50 ppm. La carga influye más sobre la degradación que sobre la mineralización donde en un intervalo de 1-3 g·L⁻¹ se han obtenido eliminaciones de TOC superiores al 84%. También se ha observado que sonicar la suspensión de P25 previamente al proceso aumenta la velocidad de degradación poniendo en evidencia el efecto adverso de la agregación de las partículas de fotocatalizador.
- En las condiciones óptimas, se observa una ralentización de la mineralización en la degradación de H₂Ph a un porcentaje de TOC remante en torno al 15%, que hace presuponer la existencia de algún intermedio más difícilmente mineralizable.
- Los datos cinéticos experimentales se ajustan muy bien al modelo de Langmuir-Hinshelwood ($r^2 = 0.998$) dando lugar a unos valores de la constante cinética (k) y de constante de adsorción (K) de 0.035 ppm·s⁻¹ y 1.05 ppm⁻¹ respectivamente.
- La isoterma de adsorción del H₂Ph se ajusta con alta correlación a los modelos de Langmuir y de Freundlich. La constante de adsorción obtenida por el modelo de Langmuir es inferior a la obtenida por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. El alto valor de n y de las constantes de adsorción hacen sospechar en la naturaleza química de la interacción H₂Ph-P25 que se ve confirmada por los estudios de FTIR.
- Los estudios de FTIR indican la formación de un ftalato en el que participa un oxígeno de cada grupo carboxilo. Existe una alta probabilidad aunque la conclusión no es definitiva, que la coordinación sea por medio de un único átomo metálico de Ti formando un anillo de 7 miembros debido a la interacción observada del H₂Ph con los hidroxilos aislados.
- El H₂O₂ es el único oxidante que produce un efecto positivo en la degradación fotocatalítica del H₂Ph con un óptimo para 11.63-23.26 mM. Sin embargo, aunque la

velocidad de degradación es más alta, el valor neto de TOC eliminado que se alcanza es idéntico debido a que también en este caso se produce una ralentización de la mineralización. El $S_2O_8^{2-}$ produce un empeoramiento importante a pesar de que en ausencia de P25 es el oxidante que produce una mayor degradación del H_2Ph , 45.3 % en 120 min. El O_3 también produce una inhibición del proceso fotocatalítico aunque menos importante.

- Los fotocatalizadores $xAC-P25$ mejoran la eliminación de H_2Ph obteniendo un óptimo en $10AC-P25$. Sin embargo, no hay mejoras significativas en cuanto a la desaparición de la materia orgánica total. La interacción con estos fotocatalizadores es similar que con P25.
- El pH_0 óptimo para la degradación de H_2Ph con ZnO es 7, que corresponde con el pH donde se observa mayor adsorción, y la carga óptima es $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- A parte de la fotocorrosión y la solubilidad de ZnO , se observa un efecto extractivo de Zn por parte del H_2Ph en oscuridad que es mayor cuanto mayor es la concentración de H_2Ph . Durante el proceso fotocatalítico se produce un retorno del Zn extraído después de la completa eliminación del H_2Ph . Por su parte, las especies disueltas $Zn-H_2Ph$ no parecen ser fotoactivas.
- La cinética de degradación de H_2Ph sobre ZnO se ajusta muy bien al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Igualmente ocurre con las isothermas de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich. La constante de adsorción obtenida de la cinética vuelve a ser mayor que la obtenida por el modelo de Langmuir aplicado a la isoterma en oscuridad.
- Aunque los estudios FTIR con ZnO son menos claros que con P25 debido a los acetatos de la superficie del fotocatalizador, se supone una interacción igual aunque menos intensa lo que está de acuerdo con los menores valores de las constantes de adsorción.
- Los fotocatalizadores $xAC-ZnO$ no producen ninguna mejora significativa por tanto, su uso no está justificado sobre ZnO .
- Comparando P25 y ZnO se obtiene que, en general, los valores de las constantes cinéticas de degradación son superiores con ZnO para el intervalo de concentraciones ensayado

(10-150 ppm), lo que se corresponde con un mayor valor de la constante cinética de Langmuir-Hinshelwood. En cuanto a la mineralización, a bajas concentraciones (< 50 ppm) es mayor cuando se usa el fotocatalizador P25 y a altas concentraciones los resultados para ambos fotocatalizadores son similares.

5.6 REFERENCIAS

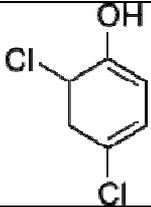
1. A. V. Taborda, M. A. Brusa, M. A. Grela, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 (2001) 401-426.
2. S. R. Anderson, M. F. Plishker, Abstracts, 60th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Fort Worth, TX, USA, September 29 – October 4 (2004).
3. J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. O. Florentino, *Chemosphere* 64 (2006) 1128-1133.
4. X. R. Xu, X. Y. Li, J. D. Gu, F. Chen, X. Z. Li, H. B. Li, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 527-532.
5. B. I. Yuan, X. Z. Li, N. Graham, *Chemosphere* 72 (2008) 197-204.
6. C. S. Chiou, J. L. Shie, C. Y. Chang, C. C. Liu, C. T. Chang, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1123-1129.
7. M. Muneer, J. Theurich, D. Bahnemann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 143 (2001) 213-219.
8. R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 1-11.
9. B. Kraeutler, C. D. Jaeger, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4903–4905.
10. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal.* 49 (2004) 49 1-14.
11. O. Gimeno, F. J. Rivas, F. J. Beltrán, M. Carbajo, *Chemosphere* 69 (2007) 595-604.
12. P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F. J. de las Nieves, *Catal. Today* 54 (1999) 195-204.
13. S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 75-85.
14. D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51-58.
15. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
16. J. Moser, S. PUNCHIHEWA, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir* 7 (1991) 3012.
17. S. Tunesi, M. A. Anderson, *Langmuir* 8 (1992) 487.
18. K. H. Kung, M. B. McBride, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 333.
19. K. D. Dobson, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 557.
20. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 274-284.
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, J. A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153-160.
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, J. A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 161-172.
23. S. Tunesi, M. A. Anderson, *Langmuir* 8 (1992) 487-495.

Capítulo 6

Estudios de degradación de 2,4-diclorofenol

6.1 INTRODUCCIÓN

6.1.1 Nomenclatura

Nombre	Otros nombres	N°CAS	Fórmula
2,4-diclorofenol	hidroxi-2,4-diclorobenceno 2,4-diclorohidroxibenceno 2,4-diclorofenol	120-83-2	

6.1.2 Aplicaciones y peligrosidad

Debido al amplio espectro de propiedades antimicrobianas de los clorofenoles, se los ha utilizado para la preservación de la madera, pinturas, fibras vegetales y cuero, y como desinfectantes. Encuentran, además, aplicación como precursores para la síntesis de herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, fungicidas e insecticidas y como agentes intermediarios en la fabricación de productos farmacéuticos y pinturas (1, 2).

La contaminación por compuestos fenólicos clorados, es uno de los problemas medioambientales más serios y constituyen la familia más importante de compuestos tóxicos no biodegradables (3-8). El herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético da como principal producto de su transformación por fotólisis o actividad microbiana el 2,4-diclorofenol encontrándose por tanto en el suelo y en las aguas naturales (9). Además también se encuentra en agua desinfectada por cloración, en los gases fruto de la incineración de la basura y en las aguas de vertido de las industrias papeleras (10-14).

Los clorofenoles pueden ser absorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por la piel. Aproximadamente el 80% es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra. Los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias. Las dosis tóxicas de clorofenoles producen convulsiones, jadeo, coma y finalmente la muerte. Después de repetidas administraciones, las dosis tóxicas pueden afectar los órganos internos (en primer lugar el hígado) y a la médula ósea (15, 16).

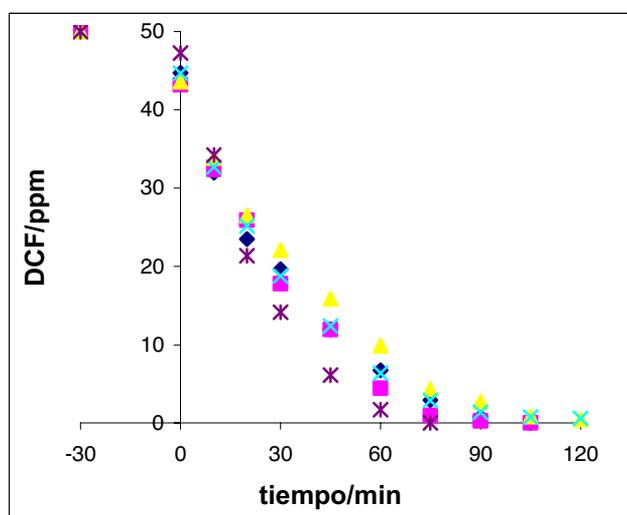
6.1.3 Antecedentes

El 2,4-diclorofenol ha sido reconocido por la EPA como contaminante prioritario desde 1976 (17) por tanto, ha recibido mucha atención por parte de la comunidad científica. El numeroso número de trabajos dedicados al estudio de su degradación es una evidencia. Así pues, se han aplicado varios tratamientos en la eliminación de este compuesto tóxico; fenton (18), oxidación húmeda (19, 20), fotoelectrocatalisis (21), degradación fotolítica en líquidos iónicos (22), son algunos de ellos. Jardim y colaboradores indican que durante la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol no se eleva la toxicidad (23) por tanto, también son muy numerosas las referencias sobre la fotocatalisis heterogénea. Nuevos fotocatalizadores basados en ftalocianinatos (24), resinas de intercambio (25), *porfirina*/TiO₂ (26), SO₅²⁻/UV/Co-TiO₂ (27), Fe/AC/TiO₂ (28), fotocatalizadores Fe/TiO₂ inmovilizados (29) y fotocatalizadores en forma de fibras (30), han sido testados en la degradación del 2,4-diclorofenol. Además, el 2,4-diclorofenol ha sido utilizado como molécula modelo en muchos otros trabajos. Así pues, encontramos un estudio del efecto de la tioacetamida en la estabilidad de CdS durante la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol (33). También, muy reciente se encuentra un trabajo de Bayari y colaboradores (31) que lo usan para desarrollar un modelo cinético que incluya el efecto de los intermedios y de la radiación con objeto de escalar y comparar sistemas diferentes. Los intermedios de la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol han sido estudiados intensamente para TiO₂ Degussa P25 (34, 35) y ZnO (36) como fotocatalizadores. También se ha degradado este contaminante a escala real en la Plataforma Solar de Almería tratando de optimizar la geometría del reactor (32).

Este capítulo aporta más detalles acerca de la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol (DCF), muchos de ellos no estudiados con anterioridad. Así pues, se realiza un estudio similar al realizado en los Capítulos 4 y 5 poniendo en juego varias variables que afectan al proceso fotocatalítico de degradación del DCF.

6.2 TiO₂ DEGUSSA P25

6.2.1 Influencia del pH



pH	$k^{\circ} \cdot 10^4 / s^{-1}$
3	4.78
5	4.87
7	3.82
9	4.75
12	6.58

Figura 1: Perfiles de degradación y constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°) de 50 ppm de DCF en $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de P25 a: (♦) $\text{pH}_0 3$, (■) $\text{pH}_0 5$, (▲) $\text{pH}_0 7$, (×) $\text{pH}_0 9$ y (*) $\text{pH}_0 12$.

Como ya se ha mencionado, el pH puede afectar al mecanismo y a las rutas de degradación (37). En la Figura 1 se muestra la degradación de DCF a diferentes pH iniciales. Se observa que su degradación sigue la siguiente secuencia con el pH:

$$\text{pH } 12 > \text{pH } 5 > \text{pH } 3 \approx \text{pH } 9 > \text{pH } 7$$

En el rango de pH de 3 a 9 realmente no hay grandes diferencias como ya apuntaba Kung y colaboradores (38) aunque con otro TiO₂ comercial.

Como hemos dicho anteriormente, la primera aproximación es tratar de razonar la secuencia anterior desde un punto de vista electrostático, de acuerdo con las cargas superficiales del fotocatalizador y la forma iónica o molecular del sustrato. El pK_a del DCF es 7.44 y el punto de carga zero (pH_{pzc}) del P25 está entre 5.6-6.4 (39, 40) por tanto, a pH 12 tanto sustrato como fotocatalizador están cargados negativamente y esto inhibe el acercamiento de DCF a la superficie debiendo limitar su degradación. Sin embargo, esto no es lo que sucede y experimentalmente se observa que el pH 12 es el mejor para su degradación. Esto se justifica con que a pH básicos se aumenta la concentración de iones hidróxido en el medio susceptibles de ser oxidados para producir radicales hidroxilos (41). Además, al igual que le sucedía a Bayari y colaboradores (31) aparecen picos diferentes en los cromatogramas indicando que a este pH

básico se sigue un camino diferente de degradación con respecto a los otros valores de pH. A pH 3 y pH 9 se produce una importante repulsión electrostática entre ambos, sustrato y fotocatalizador, produciendo una inhibición electrostática mayor que la que se puede producir a pH 5 donde a pesar de que el fotocatalizador está mayormente cargado positivamente el sustrato se encuentra en su forma molecular facilitando su acercamiento. La situación a pH 7 es especial, ya que estamos muy cerca del punto isoeléctrico del fotocatalizador y del pK_a del DCF que al presentar una débil acidez se encuentra muy poco dissociado. Por tanto, a pesar de existir una cierta indiferencia electrostática entre ambos, se observa en la Figura 2 que le corresponde una adsorción superior a la encontrada a pH 3 y pH 9. La peor degradación puede deberse a una mayor aglomeración de las partículas del fotocatalizador que impiden una iluminación eficiente de toda su superficie.

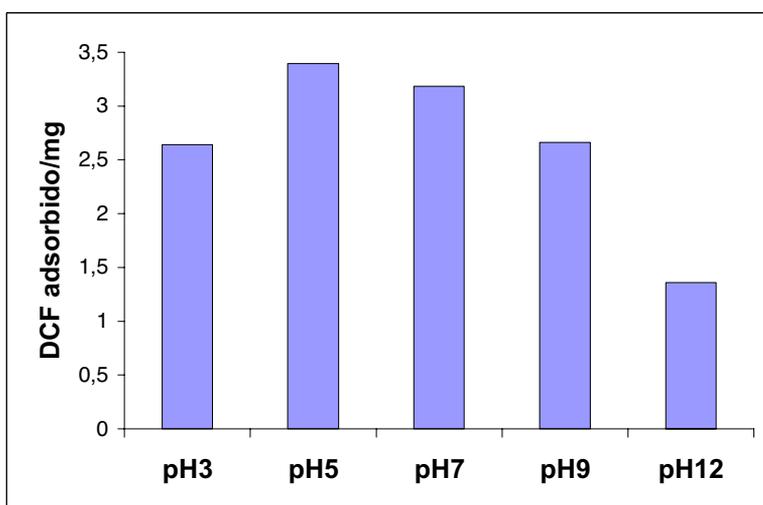


Figura 2: Miligramos de DCF adsorbido en función del pH (C_o 50 ppm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25).

De acuerdo con la Figura 3A) se observa que la mineralización para pH 12 es muy inferior a la obtenida para otros pH iniciales. Así pues, a pH 12 a 120 min aún permanece en disolución un 62% del carbono orgánico sin mineralizar, mientras que a pH 5 solo queda 8.5%. La mineralización también podría ser estudiada en función de la concentración de cloruros que aparece en disolución (18). En la Figura 3B) se observa que para los valores de pH de 5 y 12 se alcanza más rápidamente la concentración máxima de cloruros con respecto al resto de los pH ensayados siendo más lenta para pH 3. Si nos fijamos más atentamente en lo que sucede a pH 3 vemos que a pesar de que el DCF se ha eliminado totalmente en 105 min a ese tiempo aún no se ha alcanzado la concentración máxima de cloruros en el medio. Esto es una evidencia de los

intermedios clorurados por los que pasa la degradación del DCF antes de alcanzarse una mineralización completa.

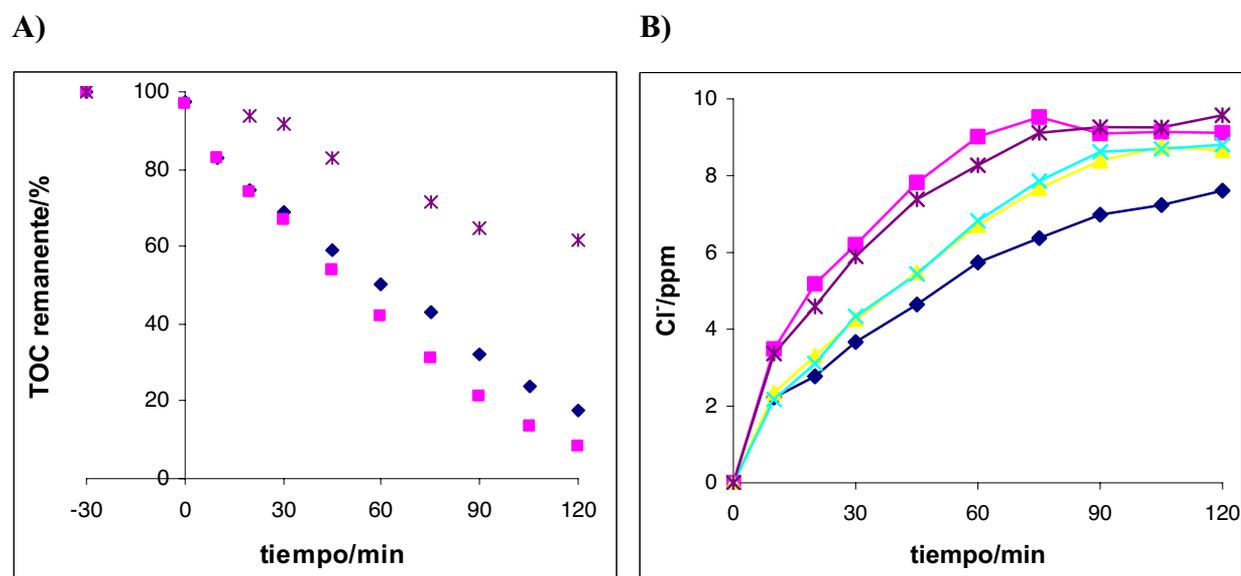


Figura 3: A) Porcentajes de TOC remanente y B) concentración de Cl⁻ producidos durante la degradación fotocatalítica de 50 ppm de DCF en 2 g·L⁻¹ de P25 a: (♦) pH₃, (■) pH₅, (▲) pH₇, (x) pH₉ y (*) pH₁₂.

La mineralización es claramente peor a pH 12. Los intermedios, que suelen ser compuestos aromáticos hidroxilados, a este pH tan alto se encuentran cargados negativamente y ven inhibido su acercamiento a la superficie del fotocatalizador haciendo su degradación más difícil. Además, a estos pH existen iones carbonatos que pueden atrapar a los radicales hidroxilos o huecos producidos y formar radicales carbonatos que son menos reactivos (Ecuaciones 1.17 y 1.18) (42, 43). A pH bajo, los Cl⁻ pueden competir por la adsorción (44) y los ácidos que se forman al estar protonados no ven favorecida su adsorción ya que la superficie del fotocatalizador estará cargada positivamente.

En definitiva, en base a la discusión anterior, podemos decir que el pH óptimo para la degradación de DCF es pH 5.

6.2.2 Influencia de la carga del fotocatalizador

A la vista de los resultados observados en la Figura 4, 2 g·L⁻¹ es el óptimo de carga de fotocatalizador en la degradación de una concentración inicial de 50 ppm de DCF. Una carga de 1 g·L⁻¹ es deficiente y 3 g·L⁻¹ produce un descenso de la velocidad de degradación debido a que impide la penetración de la luz por efecto de su dispersión. Por otra parte, la velocidad de

mineralización aumenta al pasar de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y entre éste y $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ no se encuentran diferencias significativas. La mineralización neta obtenida para las tres cargas a 120 min es superior al 90% lo que indica que la mineralización transcurre con bastante rapidez a medida que se va degradando el DCF.

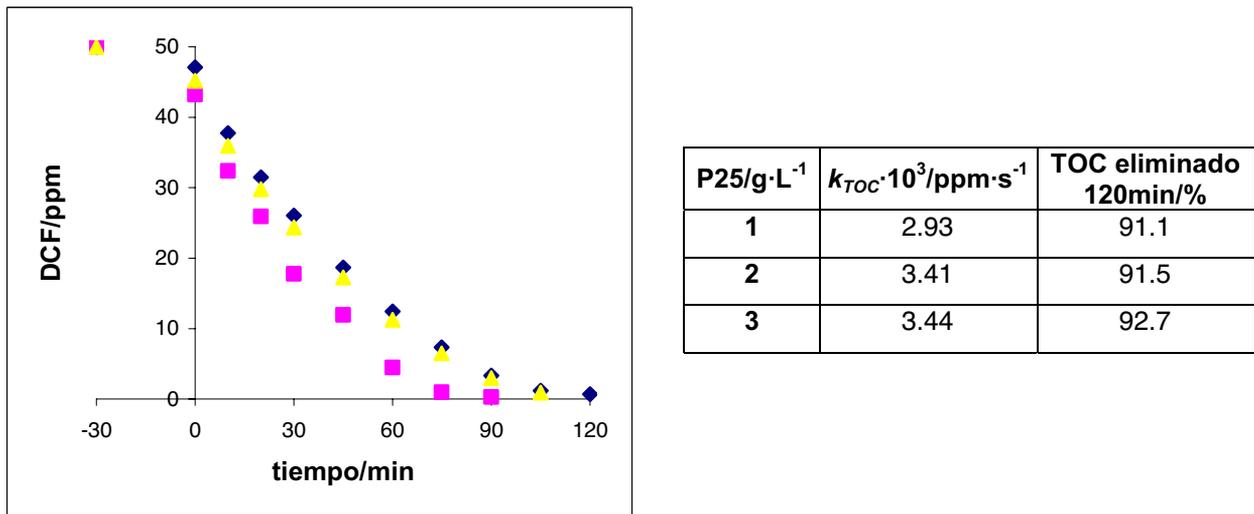


Figura 4: Cinética de degradación de 50 ppm de DCF a pH_05 y constantes de mineralización (k_{TOC}) y %TOC eliminado a los 120 min en función de la carga de P25: (♦) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, (■) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y (▲) $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

6.2.3 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

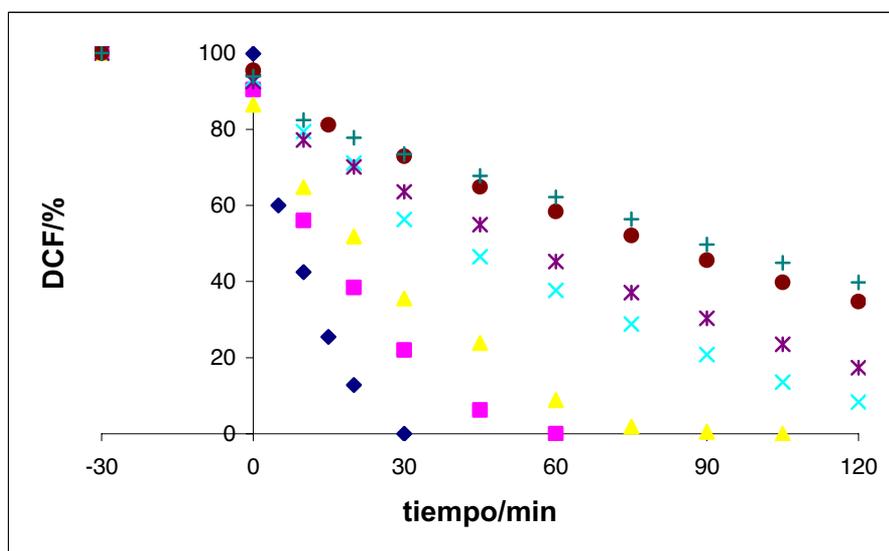


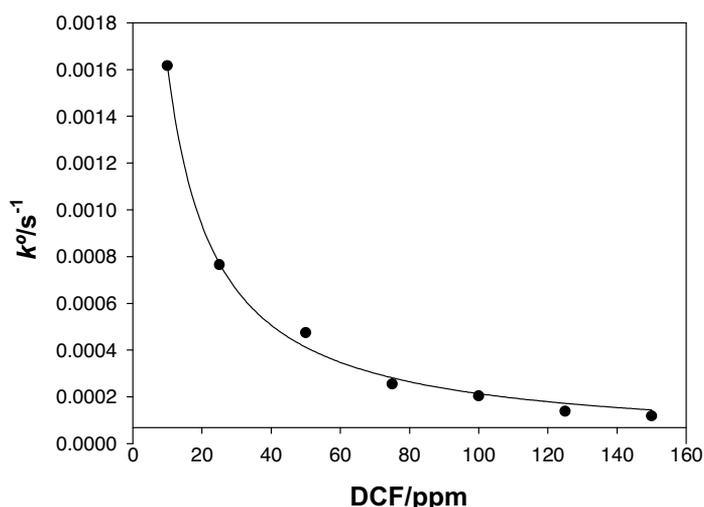
Figura 5: Cinéticas de degradación de DCF en % para diferentes concentraciones iniciales, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25 y pH_05 : (♦) 10 ppm, (■) 25 ppm, (▲) 50 ppm, (x) 75 ppm, (*) 100 ppm, (●) 125 ppm y (+) 150 ppm.

En la Figura 5, se muestran las cinéticas de degradación del DCF para diferentes concentraciones iniciales. De la pendiente de la linealización $\ln(C/C_0)$ vs t , se obtienen las constantes aparentes de primer orden que se recogen en la Tabla 1 correspondiéndoles a todas ellas unos altos coeficientes de correlación (45). Se observa como k^o disminuye con el aumento de la concentración inicial y además, disminuye más rápidamente a concentraciones bajas. Esta disminución se debe principalmente a la saturación de los centros activos del fotocatalizador (46, 47).

DCF/ppm	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	r^2
10	16.17	0.969
25	7.65	0.995
50	4.75	0.996
75	2.55	0.996
100	2.03	0.994
125	1.38	0.997
150	1.18	0.989

Tabla 1: Valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) a diferentes concentraciones iniciales de DCF (pH_o5, 2 g·L⁻¹ P25).

En la Figura 6 se presenta el ajuste de k^o vs C_0 a la ecuación de Langmuir-Hinselwood (Ecuación 1.25) mediante el programa de ajuste estadístico Sigma Plot. Se obtienen la constante cinética (k) y la constante de adsorción (K) con un alto coeficiente de correlación (0.996) (38). Comparando con los sustratos estudiados en los capítulos anteriores, a DCF le corresponde la constante de adsorción significativamente más baja. Sin embargo, la constante cinética es intermedia entre el *m*-cresol, que presenta el menor valor, y el ácido ftálico.



$k/ppm \cdot s^{-1}$	K/ppm^{-1}	r^2
0.022	0.272	0.996

Figura 6: Ajuste de k^o vs C_0 a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y parámetros obtenidos.

6.2.4 Ensayos de adsorción. Aplicación de los modelos de de Langmuir y Freundlich a las isotermas experimentales

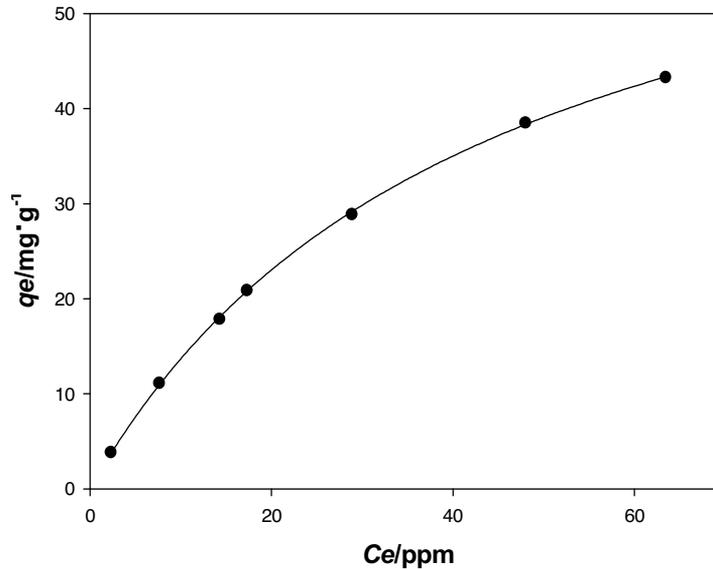


Figura 7: Isoterma de adsorción de DCF en 2 g·L⁻¹ de P25.

En la Figura 7 se presenta la isoterma de adsorción del DCF sobre P25. Se observa que a concentraciones altas de DCF, las diferencias entre la cantidad de DCF adsorbido van disminuyendo permaneciendo cada vez mayor cantidad en equilibrio en disolución. La isoterma tiene una forma similar a la del ácido ftálico (ver Capítulo 5) aunque en este caso el *plateau* debido a la saturación de los centros de adsorción se alcanza a concentraciones más altas y por tanto, no se tiene totalmente definido para el intervalo de concentraciones iniciales ensayadas (10-150 ppm). Esta isoterma se ajusta a los dos modelos mayormente usados, isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich. Los parámetros ajustados con buen coeficiente de correlación figuran en la Tabla 2.

constantes de Langmuir		
$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b/ppm^{-1}	r^2
72.83	0.023	0.999
constantes de Freundlich		
K_F/ppm^{-1}	n	r^2
2.38	1.37	0.988

Tabla 2: Parámetros obtenidos de la modelización de la isoterma de adsorción de DCF a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

La constante de adsorción en oscuridad vuelve a ser inferior a la constante de adsorción obtenida del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (0.023 vs 0.272 ppm⁻¹). El valor del parámetro n es ligeramente superior a 1 indicando que la interacción entre P25 y DCF no es muy fuerte y que los centros de adsorción son energéticamente similares.

6.2.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

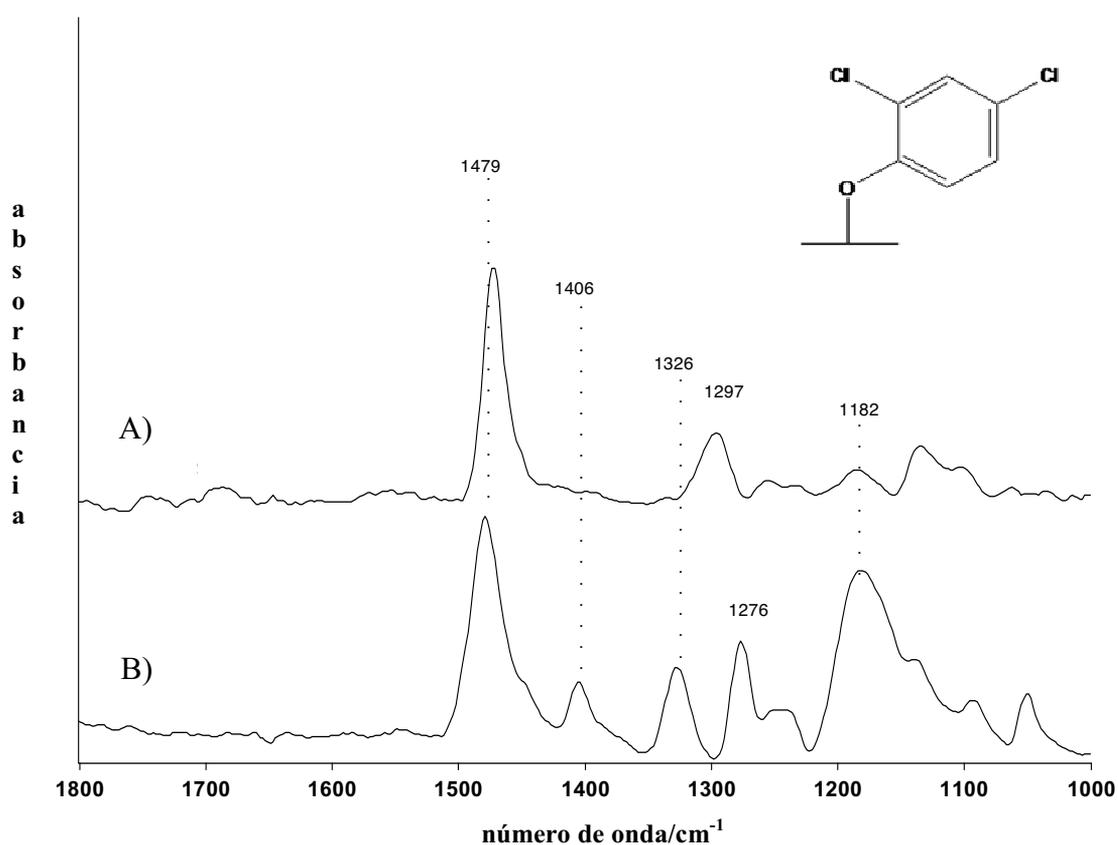


Figura 8: Espectro de FTIR de la interacción de DCF con P25 (A) y espectro de referencia de DCF (B).

En la Figura 8 se muestran el espectro de la interacción de DCF con P25 y el espectro de referencia del DCF. La interacción de esta molécula con el P25 da lugar a un desplazamiento de la banda atribuida a la vibración $\nu_{C=C}$ desde 1479 cm⁻¹ (en el DCF de referencia) hasta 1473 cm⁻¹. Esta disminución en el número de onda se atribuye a una disminución de la electrodonación como consecuencia de la interacción. Esto ya ha sido observado también en otros compuestos fenólicos (48). Además, en este espectro se observa la práctica desaparición de la banda a 1406 cm⁻¹ atribuida a la vibración δ_{OH} . En definitiva, y en base a estas observaciones,

podemos suponer que el DCF interacciona con la superficie del fotocatalizador mediante la formación de un fenolato.

6.2.6 Empleo de coadyuvantes en la oxidación: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato sódico y ozono

6.2.6.1 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

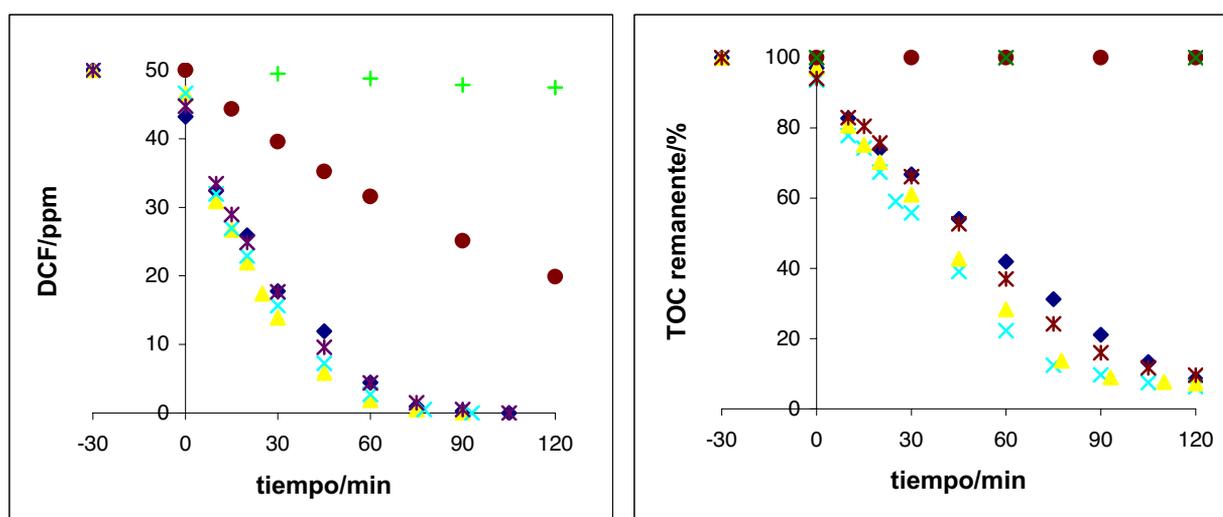


Figura 9: Cinéticas de degradación de DCF y %TOC remanente (C_o 50 ppm, pH_o 5, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25): (\blacklozenge) 0 mM H_2O_2 , (\blacktriangle) 11.63 mM H_2O_2 , (\times) 23.26 mM H_2O_2 , ($*$) 46.52 mM H_2O_2 . Además, ($+$) 23.26 mM H_2O_2 sin P25 y sin luz, (\bullet) 23.26 mM H_2O_2 , sin P25 pero con luz.

En la Figura 9 se observa que la presencia del H_2O_2 a cualquiera de las concentraciones ensayadas mejora la degradación del DCF y su mineralización. Sin embargo, a 46.52 mM se observa que la mejora es inferior que la obtenida a concentraciones inferiores, encontrándose esta concentración fuera de la relación óptima de concentraciones DCF/ H_2O_2 . Esto también se ve reflejado en los valores de las constantes cinéticas de degradación y mineralización recogidas en la Tabla 3. En la gráfica de la mineralización se observa que igualmente que ocurría para el ácido ftálico, llegado a una determinada concentración la mineralización se ralentiza. Parece ser que estas pequeñas concentraciones de intermedios son muy difíciles de degradar aún en presencia de H_2O_2 . De acuerdo a Bayarri y colaboradores, después del 70% de mineralización los únicos intermedios detectados en la degradación fotocatalítica de DCF son ácidos alifáticos. A la vista de los resultados parece que estos compuestos son acumulados y degradados una vez que el resto

de las sustancias no están presentes, probablemente debido a que presentan menor afinidad por la superficie de P25. De cualquier modo, no supone un inconveniente ya que son sustancias menos tóxicas y problemáticas que otros intermedios más complejos. Este retardo de la mineralización conlleva a que a pesar del aumento de la velocidad de degradación producido por H_2O_2 , la carga orgánica neta eliminada a 120 min de proceso sea idéntica para todas las concentraciones de oxidante.

Además, se han realizado dos experimentos de referencia en ausencia de P25, con y sin luz. Se observa que en ninguno de los dos casos se produce mineralización, sin embargo, se produce degradación del DCF, siendo mucho mayor en presencia de luz (60% vs 5% en 120 min).

H_2O_2 /mM	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3/ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120 min/%
0.00	4.87	2.93	91.5
11.63	6.05	4.10	92.8
23.26	6.55	4.47	93.7
46.52	5.03	3.71	90.5
23.26 ^a	1.28	0.00	0.0

^a En ausencia de P25

Tabla 3: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de orden cero de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de mineralización eliminada (%TOC) para la degradación de DCF (C_o 50 ppm, pH_o 5, 2 $g \cdot L^{-1}$ P25) a diferentes concentraciones de H_2O_2 .

6.2.6.2 Peroxodisulfato sódico ($Na_2S_2O_8$)

$S_2O_8^{2-}$ /mM	$k^o \cdot 10^4/s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^3/ppm \cdot s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0.00	4.87	2.93	91.5
1.30	4.02	2.61	84.2
10.42	3.85	2.29	73.9

Tabla 4: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de orden cero de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de mineralización eliminada (%TOC) para la degradación de DCF (C_o 50 ppm, pH_o 5, 2 $g \cdot L^{-1}$ P25) a diferentes concentraciones de $S_2O_8^{2-}$.

El $S_2O_8^{2-}$ no produce ningún efecto positivo en la degradación fotocatalítica del DCF. Como se ve en la Tabla 4, la velocidad de degradación disminuye a medida que aumenta la concentración de oxidante. Esto también viene reflejado por la cinética de liberación de Cl^- a la

disolución que es más lenta en presencia de $S_2O_8^{2-}$ como se observan en la Figura 10. Igualmente ocurre con la velocidad de mineralización y por tanto, con la carga neta de TOC eliminado a los 120 min de proceso.

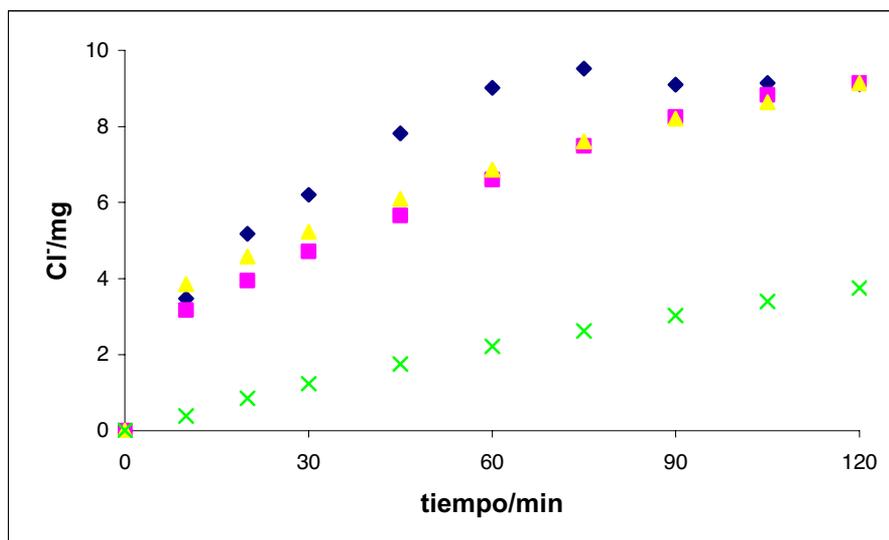


Figura 10: Concentración de Cl^- en el medio durante la cinética de degradación de DCF (C_o 50 ppm, pH_o 5, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25) en presencia de $S_2O_8^{2-}$: (\blacklozenge) 0 ppm, (\blacktriangle) 1.3 ppm y (\blacksquare) 10.42 ppm (también se presenta en ausencia de P25 para esta concentración (\times)).

La Figura 11, muestra los blancos realizados en ausencia de P25. El $S_2O_8^{2-}$ en ausencia de luz no produce degradación del DCF y, en presencia de luz produce la degradación del 88% en 120 min aunque no produce mineralización. En este sentido, Anipsitakis y colaboradores (49) obtienen resultados mucho mejores mediante fotocatalisis homogénea $S_2O_8^{2-}/UV$ debido a que usan una fuente de radiación monocromática de 253 nm donde la absorción por parte del $S_2O_8^{2-}$ es mucho más significativa (Ecuación 1.40).

Con respecto a las concentraciones de SO_4^{2-} producidas se observa que en ausencia de P25 y luz se alcanza inmediatamente un valor en torno a 12 ppm que se mantiene constante, igual a lo observado para el *m*-cresol y ácido ftálico. En presencia de luz esta concentración aumenta hasta alcanzar un valor de 90 ppm a 120 min y en presencia de P25 y luz llega a 146 ppm. Ésta última concentración es mayor que la producida en el caso de ácido ftálico. La adsorción del DCF sobre P25 no es tan extensa por tanto, la inhibición que produce para la formación de sulfatos es más débil (Ecuaciones 1.42 y 1.43).

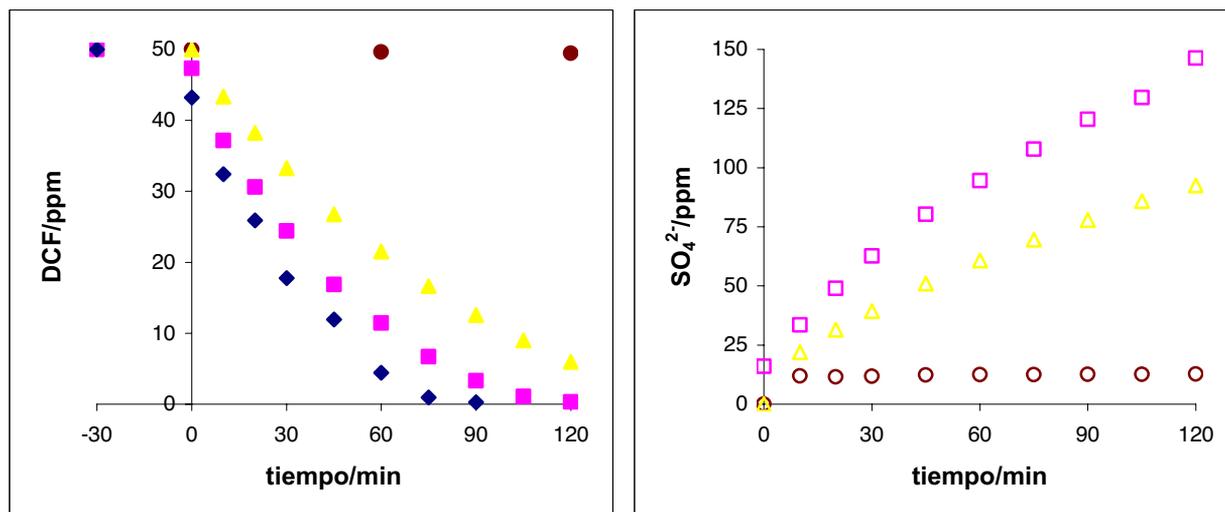


Figura 11: Degradación de DCF (C_0 50 ppm, pH_0 5) en presencia de 10.42 mM $S_2O_8^{2-}$: (■) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25 + luz; (▲) sin P25 pero con luz; (●) sin P25 y sin luz. Como referencia se ha representado (◆) P25/UV. Los símbolos vacíos representan la evolución de SO_4^{2-} .

6.2.6.3 Ozono (O_3)

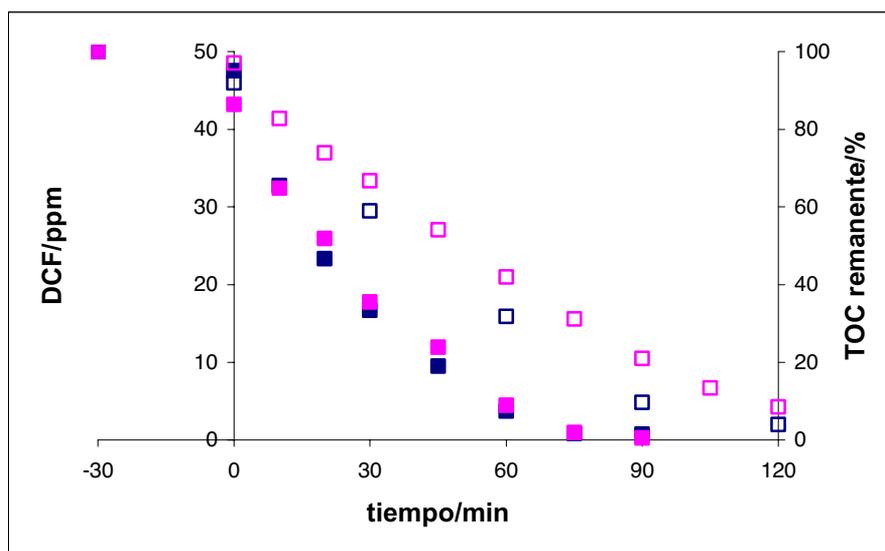


Figura 12: Degradación de DCF (C_0 50 ppm, pH_0 5, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25) con O_3 (■) y sin O_3 (■). Los símbolos vacíos representan el porcentaje de mineralización remanente.

De acuerdo con la Figura 12, la presencia de O_3 en el proceso fotocatalítico deja invariable la cinética de degradación del DCF. Por su parte, en mineralización se ve una mejora pero muy poco significativa, se obtiene una eliminación de 96% frente al 91% en su ausencia en 120 min que no justifica el uso de este oxidante. Sin embargo, para ninguno de los

contaminantes ensayados se ha visto que la mineralización empeora mediante O₃/UV/P25 con respecto a UV/P25 como sí ocurre para fenol, *p*-clorofenol y *p*-nitrofenol (50).

En la Figura 13, se muestran los blancos en ausencia de P25. Se observa que el O₃ en ausencia y presencia de luz produce la degradación de DCF, 55% y 46.5% respectivamente en 120 min. En mineralización, solo en presencia de luz se elimina casi un 10%. Sin embargo, como ya hemos visto, a pesar de la importante degradación causada por el proceso homogéneo O₃/UV, el proceso global O₃/UV/P25 no representa la suma de ambos.

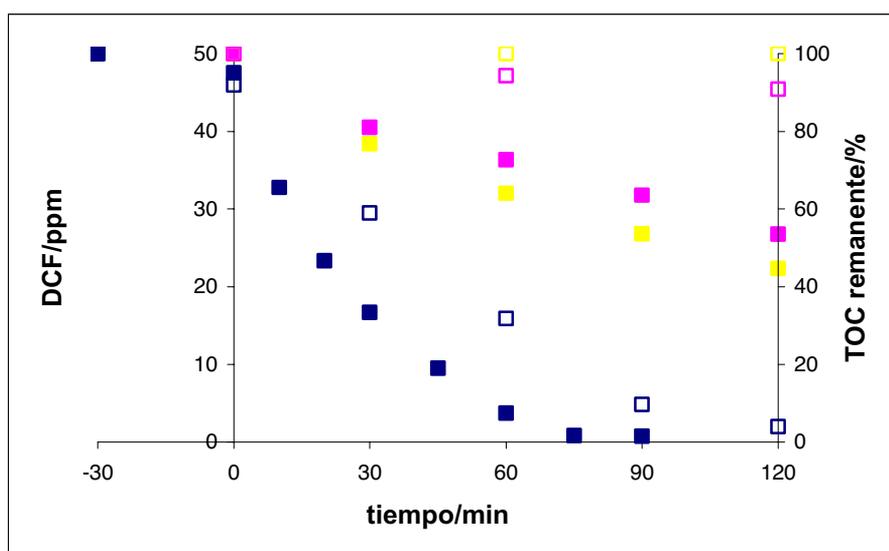


Figura 13: Degradación DCF (C_0 50 ppm, pH_0 5) en presencia de O₃: (■) sin luz y sin P25, (■) con luz pero sin P25, (■) con luz y P25 (2 g·L⁻¹ P25). Los símbolos vacíos representan el porcentaje de mineralización remanente.

6.2.6.4 Comparación del efecto de: UV/P25, H₂O₂/UV/P25 y O₃/UV/P25

En la Figura 14 se presenta una comparativa entre los procesos UV/P25, H₂O₂/UV/P25 y O₃/UV/P25 para el intervalo de concentración 10-150 ppm. Se observa que la presencia de estos oxidantes es beneficioso para el proceso fotocatalítico. A concentraciones inferiores a 50 ppm la presencia de O₃ da lugar a los mejores resultados tanto en degradación como en mineralización. Sin embargo, a concentraciones superiores a 50 ppm es el H₂O₂ el que aporta los mejores resultados. Esto pone en evidencia que la relación H₂O₂/DCF es muy importante y hay que determinarla para cada concentración inicial de sustrato. Así pues, a 10 ppm es donde más se pone de relieve que la relación H₂O₂/DCF que es óptima para C₀ 50 ppm es muy grande para menores concentraciones, llegando a producir un efecto inhibitorio en la degradación.

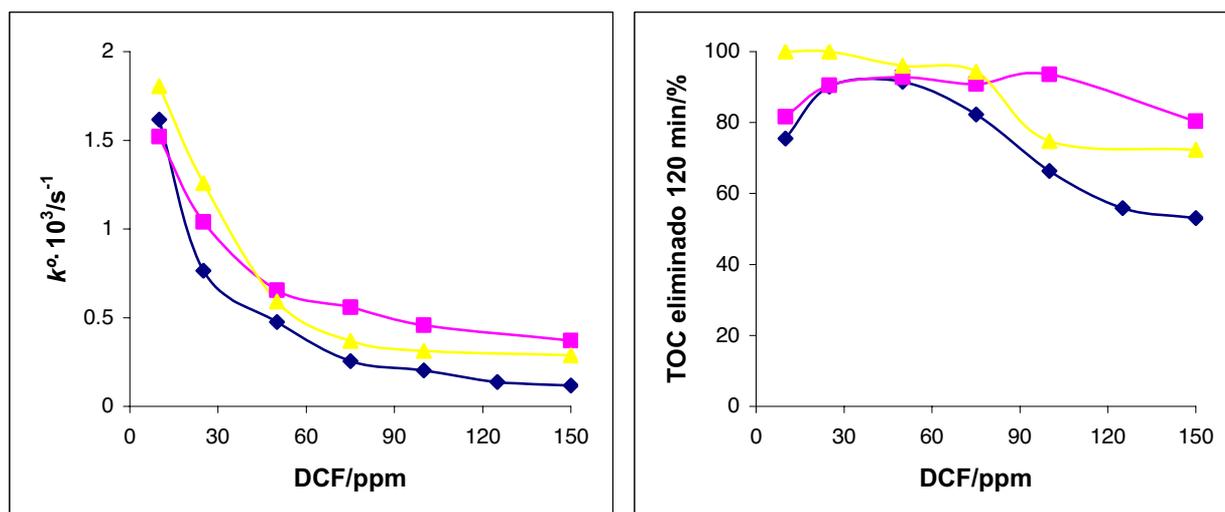


Figura 14: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°) y porcentaje de mineralización eliminada (TOC) para la degradación de DCF (C_o 50 ppm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25, pH_0 5): (■) UV/P25, (■) H_2O_2 (23.26mM)/UV/P25 y (▲) O_3 /UV/P25.

6.2.7 Combinación de TiO_2 Degussa P25 con carbón activado

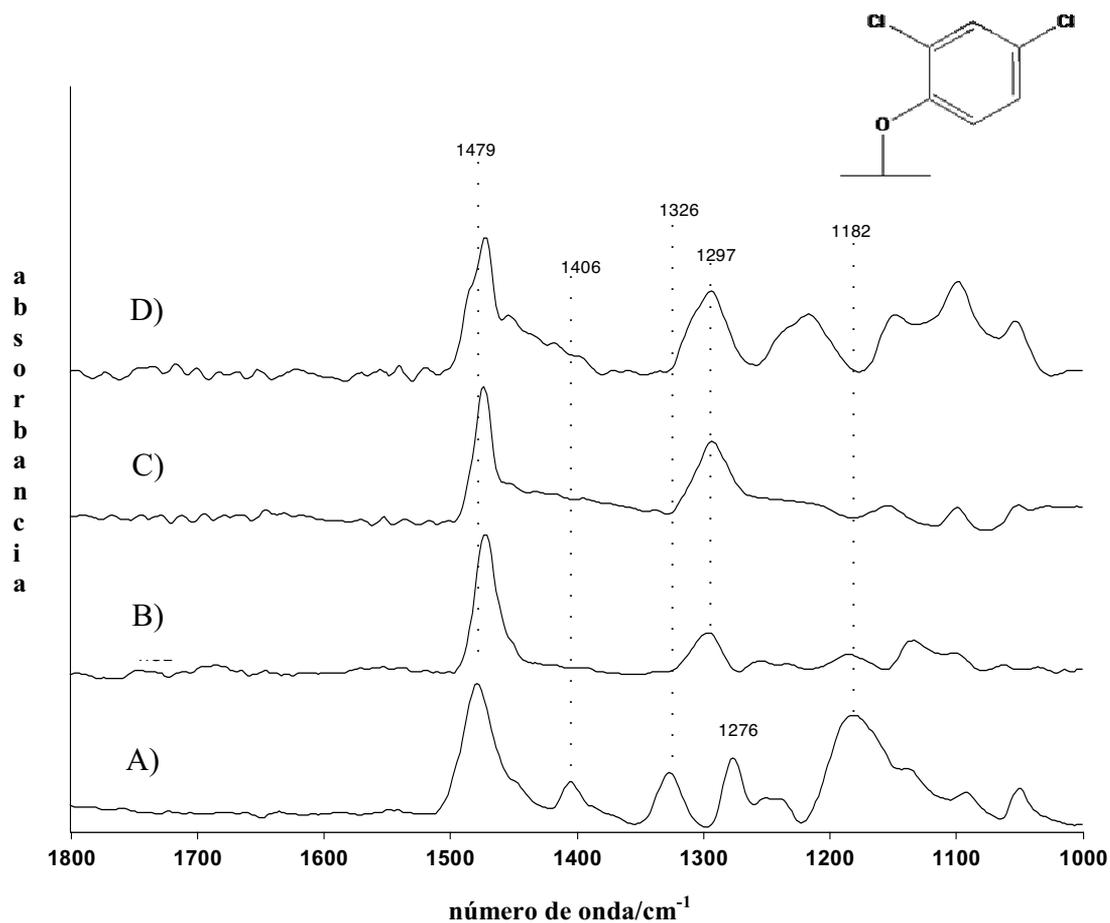


Figura 15: FTIR de la interacción de DCF con: B) P25, C) 5AC-P25 y D) 7AC-P25 en $1800-1000 \text{ cm}^{-1}$. En A) aparece el espectro de referencia de DCF.

En la Figura 15 se muestra la interacción del DCF con los fotocatalizadores 5AC-P25 y 7AC-P25. Además, se incluye el FTIR de la interacción con P25 y el FTIR de referencia de DCF. Se observa que la interacción es similar a la observada con el P25. Por tanto, igualmente en estos fotocatalizadores la interacción se produce mediante la formación de un fenolato.

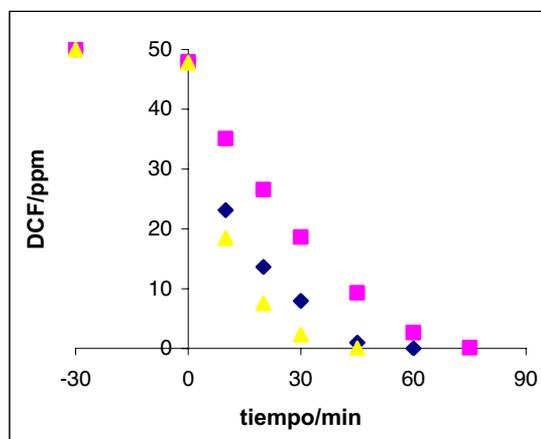
En la Tabla 5, se observa que la velocidad de eliminación de la disolución del DCF aumenta de una forma considerable con el contenido de AC del fotocatalizador. Por otra parte, a pesar de que la velocidad de mineralización disminuye se obtienen porcentajes de eliminación de materia orgánica a los 120 min ligeramente superiores en presencia de AC. Esto es debido a la importante adsorción del DCF sobre el AC tal y como se refleja por los valores de las constantes de la isoterma de Freundlich para el equilibrio de adsorción del DCF (10-150 ppm) en $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de AC: $n= 4.77$ y $K_F= 14.39 \text{ ppm}^{-1}$. En definitiva, estos fotocatalizadores son viables para una desaparición rápida del DCF de la disolución pero no para un mejoramiento de su degradación.

AC/% en peso	$k^{\circ}\cdot 10^4/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{TOC}}\cdot 10^3/\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
0	4.87	2.93	91.5
7	5.70	1.98	92.8
13	9.45	1.41	94.2

Tabla 5: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°), constantes de mineralización de orden cero (k_{TOC}) y porcentaje de TOC eliminado a 120 min de la degradación de DCF (C_0 50 ppm, pH_0 5) para $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de xAC-P25.

6.3 ZnO

6.3.1 Influencia del pH



pH ₀	$k^{\circ} \cdot 10^4 / s^{-1}$
7	10.28
9	5.70
11	16.35

Figura 16: Perfiles de degradación y constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°) de la degradación de 50 ppm de DCF en $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ZnO a: (◆) pH₀7, (■) pH₀9 y (▲) pH₀11.

De acuerdo a la Figura 16, se observa que la secuencia de pH para la degradación del DCF es:

$$\text{pH } 11 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9$$

Mientras que para pH 11 a los 45 min se ha eliminado totalmente el DCF, para pH 7 ocurre a los 60 min y para pH 9 se necesitan 75 min. Si observamos la Figura 17, vemos que carece de sentido tratar de justificar la dependencia del pH desde un argumento electroestático. Ya que independientemente del pH en el intervalo de pH 7 a pH 11 se obtiene la misma adsorción.

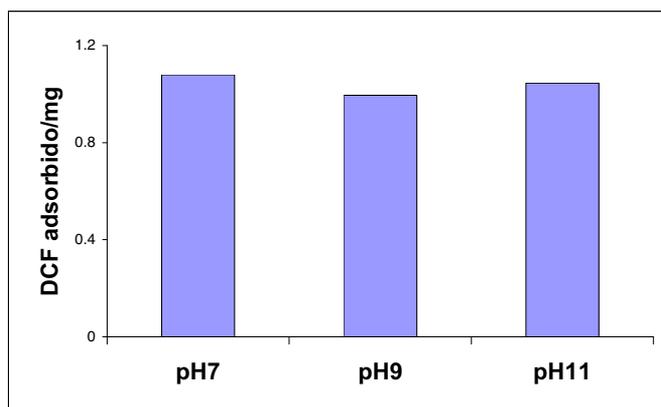


Figura 17: Miligramos de DCF adsorbido en función del pH a partir de 50 ppm DCF y $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ZnO.

En cuanto a la mineralización se observa en la Figura 18 que inicialmente es más rápida a pH 11. Sin embargo, a los 45 min los pH más básicos sufren una fuerte ralentización de la mineralización de tal forma que pH 7 produce una eliminación neta de 83.9% de la carga orgánica inicial a los 120 min, mientras que para el resto de los pH es solo del 70.4%.

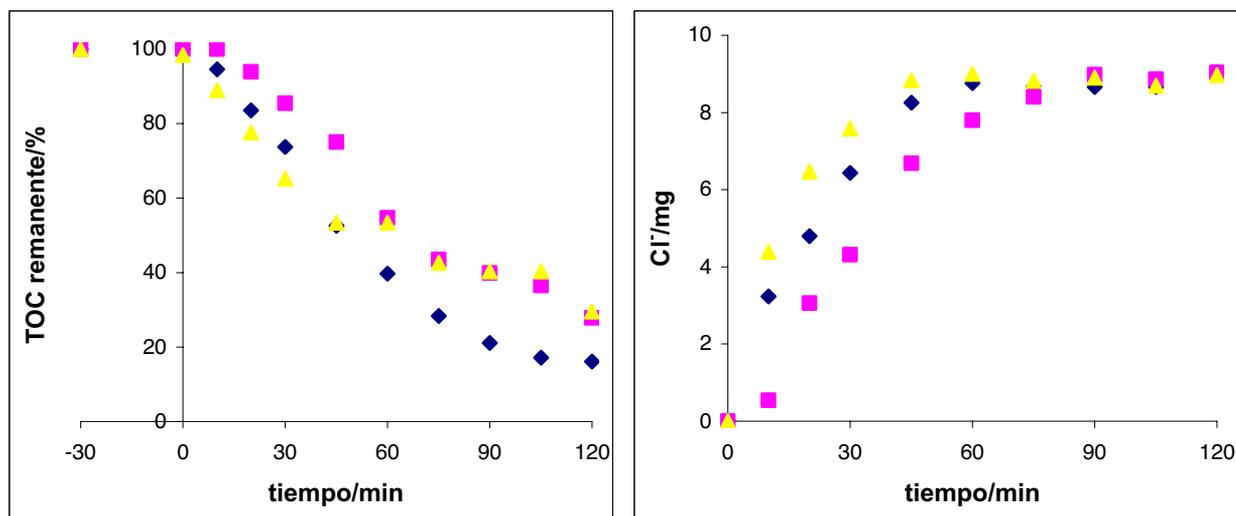


Figura 18: Porcentajes de TOC remanente y concentración de Cl⁻ producidos durante la degradación fotocatalítica de 50 ppm de DCF en 2 g·L⁻¹ de ZnO a: (♦) pH₀7, (■) pH₀9 y (▲) pH₀11.

En la Figura 18 también se presenta el seguimiento de la concentración de Cl⁻ en disolución que nos da información complementaria acerca de la degradación y mineralización del DCF. Así pues, vemos que al tiempo que el DCF ha sido eliminado se alcanza la concentración máxima de Cl⁻ sin haber obtenido el 100% de mineralización. Esto da evidencia de que la pérdida de los átomos de cloro del anillo aromático es uno de los primeros pasos de la degradación fotocatalítica del DCF.

En base a estos resultados, podemos afirmar que el pH 7 es el pH óptimo para la degradación del DCF con ZnO.

6.3.2 Influencia de la carga del fotocatalizador

De los resultados presentados en la Tabla 6, se confirma una tendencia de que a mayor carga de ZnO se obtiene una mayor velocidad de degradación del DCF y una mayor mineralización neta a los 120 min de proceso. Entre 1 g·L⁻¹ y 2 g·L⁻¹ se produce una mejora superior a la que se produce al pasar de 2 g·L⁻¹ a 3 g·L⁻¹. A pesar de que 3 g·L⁻¹ es una concentración importante, no se observan efectos adversos debido a la dispersión de la radiación

o la agregación de las partículas del fotocatalizador. La mejora observada con una carga de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ no justifica el uso de esta carga de fotocatalizador, siendo preferible una carga de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

ZnO/g·L ⁻¹	$k^{\circ}\cdot 10^4/\text{s}^{-1}$	TOC eliminado 120min/%
1	8.27	81.4
2	10.28	83.9
3	11.28	84.2

Tabla 6: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k°) y porcentaje de TOC eliminado a 120 min para la degradación de 50 ppm de DCF a pH_o7 con diferentes cargas de ZnO.

6.3.3 Inestabilidad de ZnO

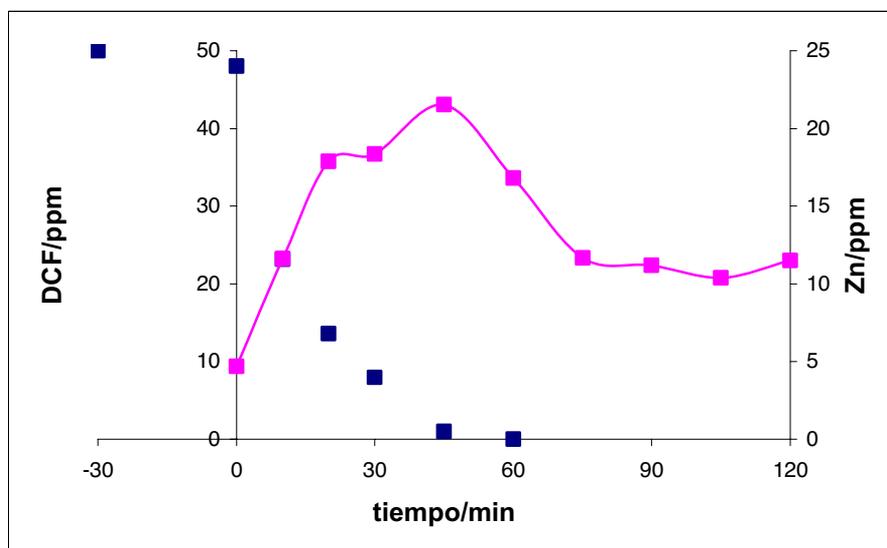


Figura 19: Cinética de degradación de 50 ppm DCF en $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO y pH_o 7 (■) y evolución de Zn en disolución (■).

En la Figura 19, se deja en evidencia la inestabilidad química del ZnO. Como ya se ha mencionado la liberación de Zn a la disolución se debe a su solubilidad, fotocorrosión y extracción por parte de las sustancias que se encuentren en disolución (51). Igualmente a lo que ocurría en el caso del ácido ftálico, se observa que se alcanza un máximo justo cuando el DCF es eliminado, alcanzándose una concentración de Zn en la disolución de 21.5 ppm. Posteriormente se produce un descenso de la concentración de Zn en disolución debido a su reincorporación al óxido. Esto indica una posible interacción entre DCF y Zn (52, 53) aunque no se haya encontrado referencias acerca de la formación de posibles complejos como en el caso del ácido ftálico.

6.3.4 Cinéticas de degradación: Aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood

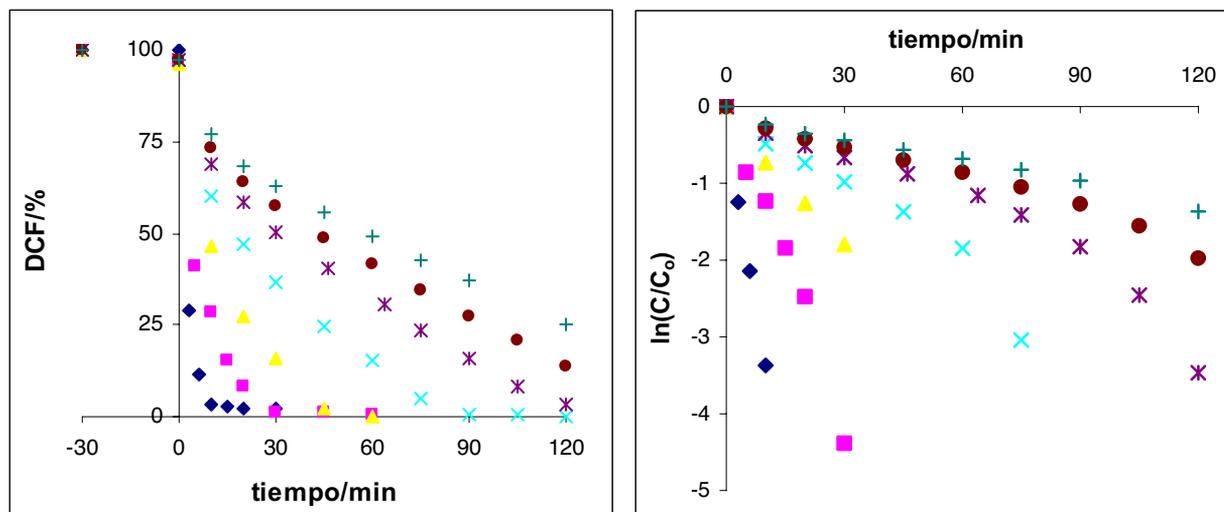


Figura 20: Cinéticas de degradación de DCF en % y su linealización para diferentes concentraciones iniciales, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnO}$ y $\text{pH}_0 7$: (\blacklozenge) 10 ppm, (\blacksquare) 25 ppm, (\blacktriangle) 50 ppm, (\times) 75 ppm, ($*$) 100 ppm, (\bullet) 125 ppm y ($+$) 150 ppm.

En la Figura 20 se muestran las cinéticas de degradación del DCF con ZnO en las condiciones óptimas de $\text{pH}_0 7$ y $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para diferentes concentraciones iniciales. Además también se muestran sus linealizaciones a cinéticas de orden uno ($\ln(C/C_0)$ vs t) con buenos coeficientes de correlación. De la pendiente de estas rectas se obtienen los valores de las constantes aparentes de velocidad que se recogen en la Tabla 7. Se observa que descienden con el aumento de la concentración y más rápidamente a concentraciones bajas debido a la saturación de los centros activos de la superficie del fotocatalizador.

DCF/ppm	$k^0 \cdot 10^4 / \text{s}^{-1}$	r^2
10	59.52	0.991
25	19.70	0.978
50	10.28	0.991
75	5.25	0.979
100	3.23	0.937
125	2.45	0.973
150	1.90	0.964

Tabla 7: Valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^0) para diferentes concentraciones iniciales de DCF ($\text{pH}_0 7$, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnO}$).

Los valores experimentales k^o vs C_o se ajustan al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a través de un programa estadístico, Sigma Plot. La modelización y los valores correspondientes a la constante cinética (k) y a la constante de adsorción (K) se recogen en la Figura 21. Se observa que la constante cinética es mayor que la obtenida para P25, sin embargo la constante de adsorción es muy inferior.

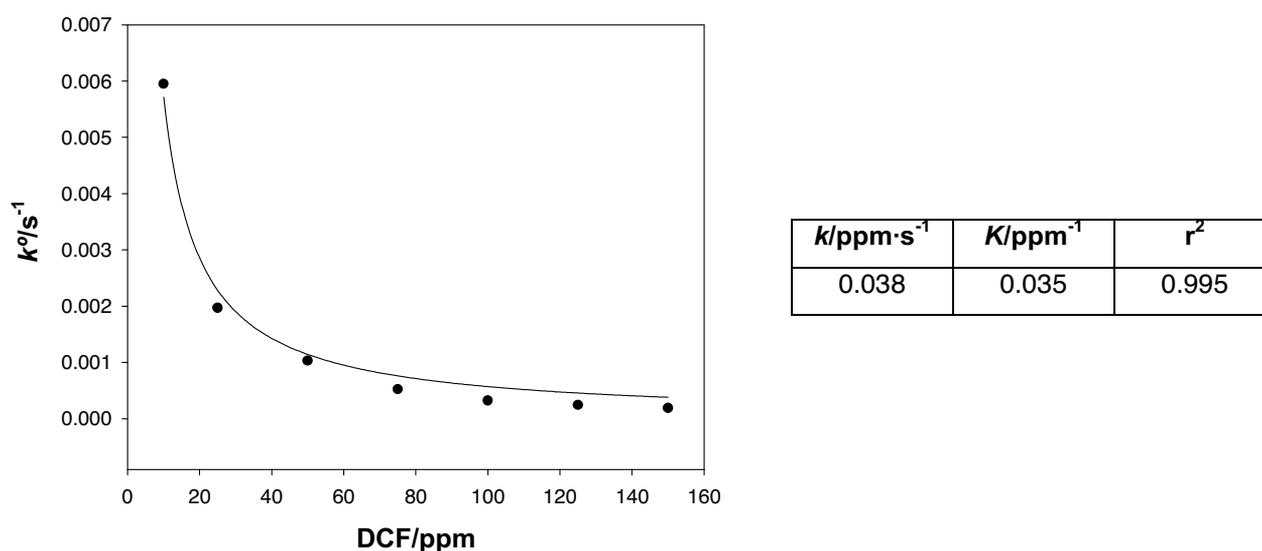


Figura 21: Ajuste de k^o vs C_o a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y valores de la constante cinética (k) y constante de adsorción (K).

6.3.5 Obtención e interpretación de los espectros FTIR

En la Figura 22 se muestra el espectro FTIR de la interacción del DCF con ZnO. Al contrario de lo que ocurría en DCF-P25, en éste caso no se observa el desplazamiento de la banda atribuida a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ (1479 cm^{-1}). Además, la presencia de acetatos del ZnO comercial en la región entre 1600 y 1300 cm^{-1} (ver Capítulo 3) no permite determinar con claridad la evolución de la banda a 1406 cm^{-1} atribuida a la vibración δOH . Por tanto, si solo se considera la banda atribuida a la vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ se obtiene que la interacción es más débil que la obtenida con el P25. Cabe destacar que al igual que para los sustratos estudiados en los capítulos anteriores, también se observan modificaciones en las señales de los acetatos de la superficie del ZnO indicando una posible interacción a través de éstos.

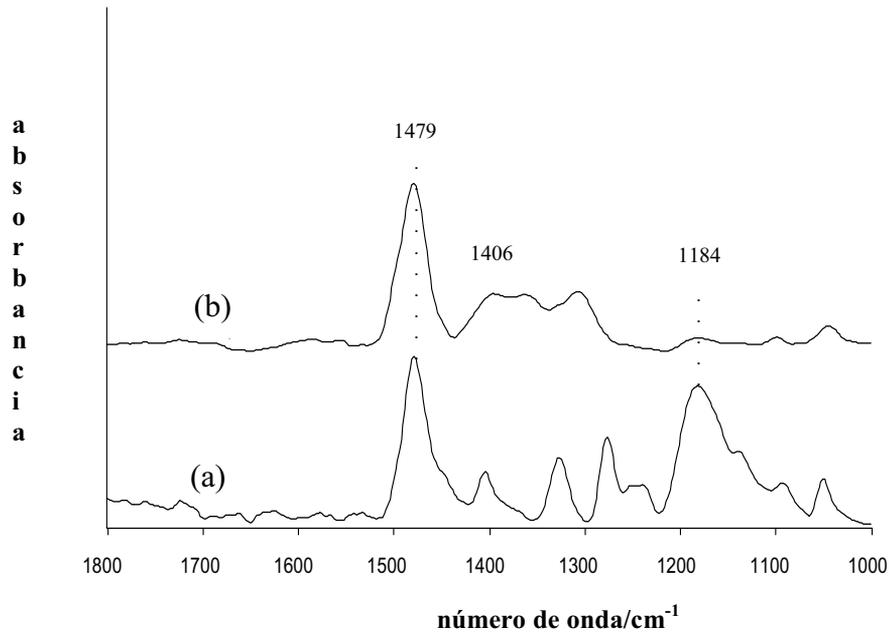


Figura 22: Espectro de FTIR de la interacción de DCF con ZnO (b) y espectro de referencia de DCF (a).

6.3.6 Combinación de carbón activado con ZnO

AC/% peso	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	TOC eliminado 120min/%	$k_{TOC} \cdot 10^3 / ppm \cdot s^{-1}$
0	10.28	83.9	4.01
3	11.72	86.9	2.58
7	15.91	83.3	1.13
12	22.13	81.6	0.82
16	55.20	81.1	-
20	-	80.4	-

Tabla 8: Constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o), constantes de mineralización (k_{TOC}) y porcentaje de TOC eliminado a los 120 min para la degradación de DCF (C_o 50 ppm, pH_o 7) en $2 g \cdot L^{-1}$ de xAC-ZnO.

La adsorción del DCF en los fotocatalizadores con AC es muy alta, siendo del 94% para 20AC-ZnO. Esto limita la determinación analítica de las constantes cinéticas para los fotocatalizadores con altos contenidos de AC. A la vista de los resultados de la Tabla 8, la velocidad de degradación aumenta con el contenido de AC. Por su parte, la mineralización disminuye aunque en todos los casos el porcentaje neto de materia orgánica eliminado a los 120 min es superior al 80% debido a la importante adsorción del DCF sobre el AC.

Como hemos dicho anteriormente, para el caso del DCF el seguimiento de la concentración de Cl^- en disolución durante el proceso fotocatalítico puede darnos información complementaria acerca de su degradación y mineralización. En la Figura 23 observamos que para todos los fotocatalizadores la concentración de Cl^- aumenta rápidamente durante los primeros 60 min y después aumenta ligeramente. Solo para ZnO la concentración de Cl^- alcanzada corresponde al máximo teórico determinado por la estequiometría. Para el resto de los fotocatalizadores esta concentración es inferior y menor con el aumento de contenido de AC a pesar de obtenerse una mineralización neta idéntica a la obtenida con ZnO. Se ha comprobado que el AC no adsorbe Cl^- por tanto, esto indica que o bien, en presencia de AC persisten intermedios clorurados hasta muy avanzado el proceso de degradación o que el DCF no se está degradando realmente permaneciendo adsorbido en la superficie del fotocatalizador. La transferencia de DCF de la disolución al AC es uno de los métodos de descontaminación usado para este sustrato debida a su importante adsorción como reflejan los valores recogidos en la sección 6.2.7. Por tanto, se sometió los fotocatalizadores 7AC-ZnO y 12AC-ZnO a los 60 min del proceso a una extracción con acetonitrilo confirmando la permanencia de DCF adsorbido en la superficie de los fotocatalizadores; 8.5 y 10.2 ppm respectivamente. La suma de los Cl^- procedentes del DCF adsorbido y el Cl^- en disolución coincide con el máximo estequiométrico. Esto evidencia lo que ya se había observado en la degradación con P25: que la eliminación de los átomos de cloro del anillo es uno de los primeros pasos de la degradación fotocatalítica del DCF con estos fotocatalizadores.

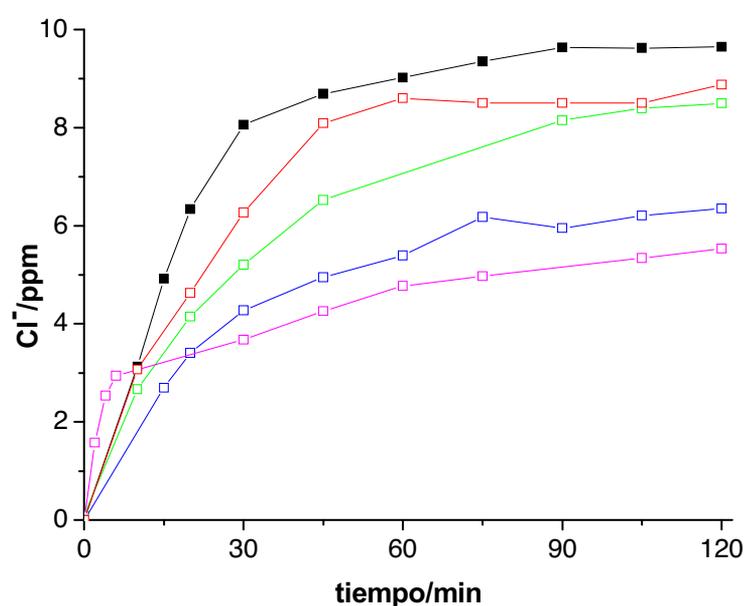


Figura 23: Concentración de Cl^- producidos durante la degradación fotocatalítica de DCF (C_0 50 ppm, pH_0 7) en $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de: (■) ZnO, (□) 3AC-ZnO, (□) 7AC-ZnO, (□) 12AC-ZnO y (□) 20AC-ZnO.

En definitiva, existe un efecto sinérgico negativo entre el AC y el ZnO ya que debido a la alta afinidad del DCF por el AC, la difusión de las moléculas de DCF hacia los centros fotoactivos de la superficie del ZnO se ve impedida conduciendo a una velocidad de mineralización más lenta y a una degradación incompleta.

A la vista de la Figura 24, la interacción del DCF con los fotocatalizadores x AC-ZnO es más fuerte que la interacción con ZnO. Se observa un desplazamiento de la banda de vibración $\nu_{C=C}$ (1479 cm^{-1}) y la práctica desaparición de la banda δ_{OH} (1406 cm^{-1}) que indican la posible presencia de un fenolato.

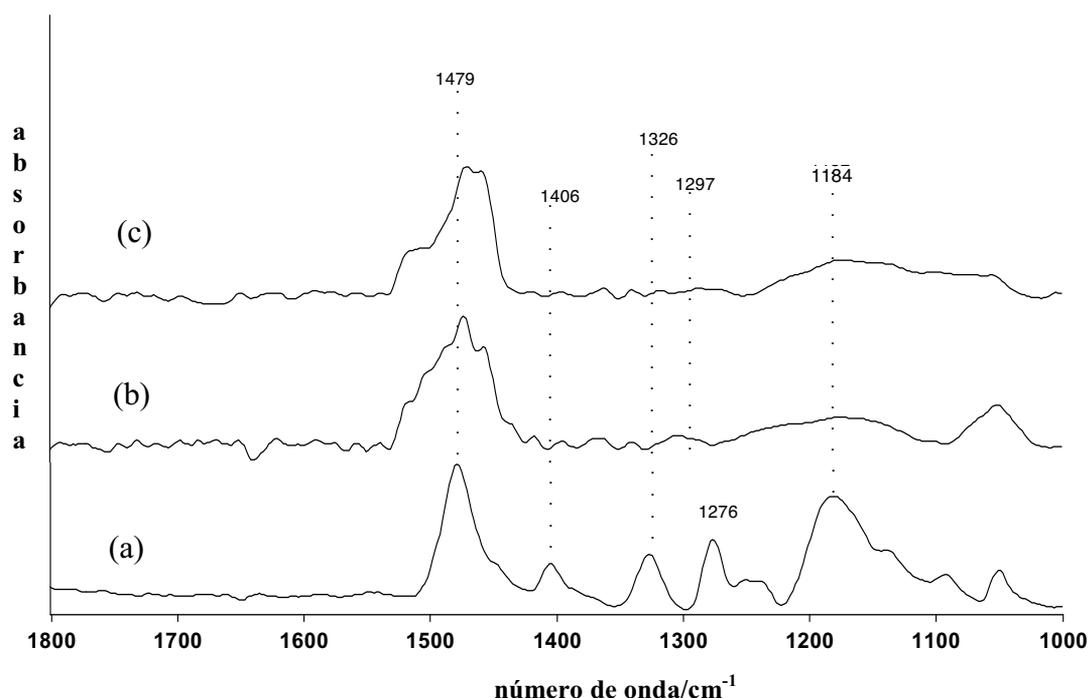


Figura 24: Espectro de FTIR de la interacción de DCF con: 3AC-ZnO (b) y 7AC-ZnO (c) y espectro de referencia de DCF (a).

6.4 COMPARACIÓN DE TiO_2 DEGUSSA P25 Y ZnO

En la Figura 25 se representan las velocidades de degradación y mineralización del DCF (10-150 ppm) con $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 y ZnO a sus correspondientes pH óptimos, 5 y 7 respectivamente. La velocidad de degradación del DCF con ZnO es superior que con P25 en todo el rango de concentraciones. Además, las constantes cinéticas obtenidas del ajuste de los datos experimentales al modelo de Lagmuir-Hinshelwood refuerzan este hecho siendo 1.7 veces mayor para DCF-ZnO (0.038 frente a $0.022\text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Por otra parte, igual que ocurría para *m*-cresol y ácido ftálico, las velocidades de mineralización (k_{TOC}) son superiores para P25 a bajas concentraciones y a partir de un

determinado valor de concentración inicial, en este caso de 50 ppm, no hay diferencias significativas.

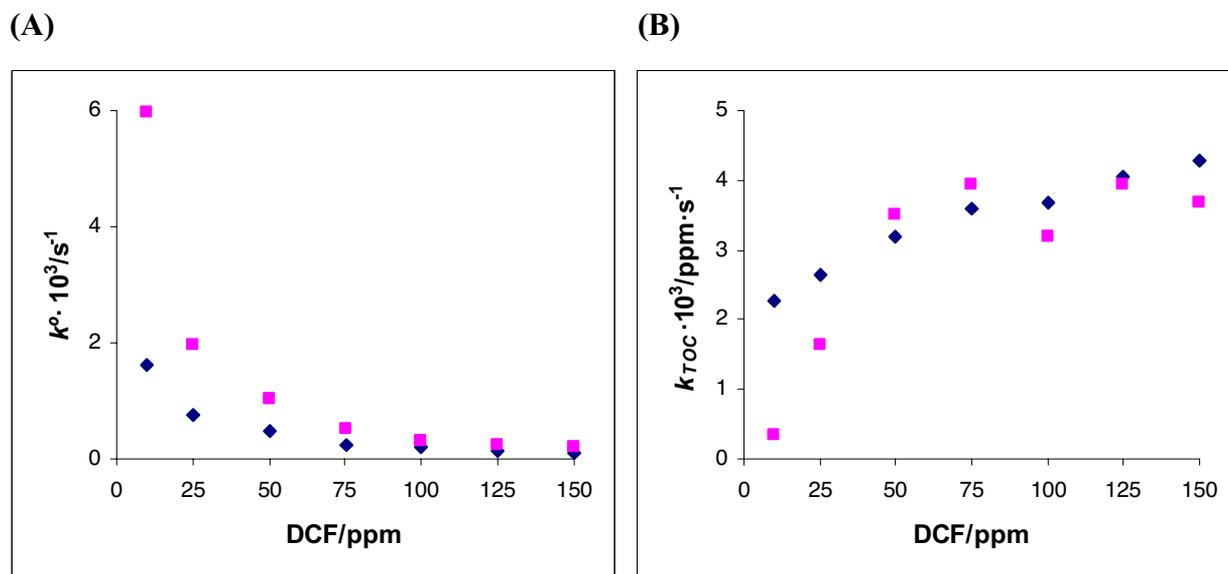


Figura 25: Comparación de las constantes de degradación aparentes de primer orden (k°) (A) y las constantes de mineralización de orden cero (k_{TOC}) (B) en función de la concentración inicial de DCF para $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalizador: (■) P25 ($\text{pH}_o 5$) y (■) ZnO ($\text{pH}_o 7$).

6.5 CONCLUSIONES

- El pH_o óptimo para la degradación fotocatalítica y mineralización de DCF con P25 es 5, que es justamente el pH donde se produce una mayor adsorción del DCF sobre el fotocatalizador. A pH 12 se observa una mejor degradación pero una mineralización muy desfavorable. Por otra parte, la carga óptima es de 2 g·L⁻¹.
- La cinética de degradación fotocatalítica de DCF con P25 en las condiciones óptimas se ajusta con alto coeficiente de correlación al modelo de Langmuir-Hinshelwood.
- La isoterma de adsorción del DCF sobre P25 se ajusta con buenos coeficientes de correlación a los modelos de Langmuir y de Freundlich. La constante de adsorción de Langmuir es inferior a la obtenida por el modelo cinético.
- La interacción de DCF con P25 y xAC-P25 da lugar a la formación de un fenolato.
- Los fotocatalizadores xAC-P25 y xAC-ZnO no son viables para la eliminación del DCF desde un punto de vista fotocatalítico. Se produce un efecto sinérgico negativo entre AC y el semiconductor debido a la fuerte adsorción de DCF sobre AC que hace que quede retenido en su superficie siendo su transferencia hacia la parte activa del fotocatalizador el paso limitante para su degradación.
- De los oxidantes añadidos al proceso fotocatalítico, el H₂O₂ es el único que produce una mejora tanto en la velocidad de degradación como en la de mineralización. En el caso de la mineralización, esta mejora no se ve reflejada en la mineralización neta debido a una importante ralentización de la mineralización en la parte final de proceso. Para una concentración inicial de 50 ppm de DCF, la concentración óptima de H₂O₂ es 23.26 mM. Este coadyuvante, H₂O₂, es capaz de producir degradación de DCF en ausencia de P25 mucho más evidente en presencia de luz que en oscuridad (60 vs 5 %). El S₂O₈²⁻ y el O₃ producen importantes degradaciones en fotocatálisis homogénea, 88% y 44% respectivamente. Sin embargo, no se ven justificados sus usos en fotocatálisis heterogénea. El S₂O₈²⁻ inhibe la degradación del DCF y la mejora producida por el O₃ no es muy significativa.

- El pH_0 óptimo para la degradación del DCF en ZnO es $pH_0 7$ y la carga $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ya que la mejora no justifica el uso de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. No se puede llevar a cabo un razonamiento electrostático ya que la adsorción en equilibrio es independiente del pH.
- La degradación de DCF con ZnO también se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood. La constante de adsorción sobre este fotocatalizador de acuerdo a este modelo, presenta un valor más pequeño que la correspondiente con P25.
- Igual que ocurría con el ácido ftálico se observa una capacidad extractiva de Zn por parte de DCF desde el fotocatalizador durante el proceso fotocatalítico. La concentración de Zn aumenta en disolución hasta la completa eliminación de DCF, a partir de la cual se observa cierto retorno del Zn al fotocatalizador.
- La interacción de DCF con ZnO es más débil que con $\alpha\text{AC-ZnO}$ con el que todo parece indicar la formación de un fenolato.
- La velocidad de degradación de DCF en el rango 10-150 ppm es inferior con P25. Mientras, la velocidad de mineralización es inferior para ZnO a concentraciones menores de 50 ppm y a concentraciones superiores no hay diferencias significativas.
- Se obtiene evidencia de que la pérdida de los átomos de cloro del anillo aromático ocurre de forma temprana en la degradación, tanto con P25 como con ZnO, ya que cuando el DCF se ha eliminado completamente, a pesar de un remanente significativo de materia orgánica, se encuentra en disolución el valor máximo estequiométrico de cloruros.

6.6 REFERENCIAS

1. Y. Pi, L. Zhang, J. Wang, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 707–712.
2. S. Verenich, A. Laari, M. Nissen, J. Kallas, Water Sci. Technol. 44 (2001) 145–152.
3. A. P. Annachhatre, S. H. Gheewala, Biotechnol. Adv. 14 (1996) 35–56.
4. J. Bandara, J. A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Appl. Catal. B: Environ. 34 (2001) 321–333.
5. H. Roques, Chemical Water Treatment, VCH Verlag, Weinheim, Germany, 1996.
6. M. Pera-Titus, V. Garcya-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Appl. Catal. B: Environ. 47 (2004) 219–256.
7. J. Araña, E. Tello-Rendon, J. M. Dona-Rodriguez, C. Valdes do Campo, J. A. Herrera-Melidan, O. Gonzalez-Diaz, J. Perez-Peña, Wat. Sci. Technol. 44 (2001) 229–236.
8. S. S. Gupta, M. Stadler, C. A. Noser, A. Ghosh, B. Steinhoff, D. Lenoir, C. P. Horwitz, K. W. Schramm, J. Collins, Science 296 (2002) 326–328.
9. P. M. Mäklén, T. J. Theno, J. F. Ferguson, J. E. Ongerth, J. A. Puhakka, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1434–1439.
10. M. A. Crespín, M. Gallego, M. Valcarcel, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 4265–4270.
11. A. Lagana, A. Bacaloni, I. de Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, Anal. Chim. Acta 462 (2002) 187–193.
12. N. V. Heeb, I. S. Dolezal, T. Buhner, P. Mattrel, M. Wolfensberger, Chemosphere 31 (1995) 3033–3041.
13. M. Perez, F. Torrades, J. A. García-Hortal, X. Domenech, J. Peral, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002) 6–74.
14. A. Oikari, B. Holmbom, E. Anas, Aquat. Toxicol. 6 (1985) 219–239.
15. A. Handan, O. Nurullah, U. Nuray, Forensic Sci. Int. 153 (2005) 53–57.
16. J. F. Zhang, H. Liu, Y. Y. Sunb, X. R. Wang, J. C. Wu, Y. Q. Xue, Environ. Toxicol. Pharmacol. 19 (2005) 185–190.
17. USEPA, www.epa.gov/safewater.
18. R. F. P. Nogueira, J. R. Guimaraes, Water Res. 34 (2000) 895–901.
19. V. García-Molina, M. Lopez-Arias, M. Florczyk, Wat. Res. 39 (2005) 795–802.
20. S. Chaliha, K. G. Bhattacharyya, J. Chem. Eng. 139 (2008) 575–588.
21. Z. Bao-Xiu, L. Xiang-Zhong, W. Peng, J. Environ. Sci. 19 (2007) 1020–1024.
22. Q. Yang, D. D. Dionysiou, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 165 (2004) 229–240.
23. W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, Wat. Res. 31 (1997) 1728–1732.
24. M. A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, M. Arvand, J. Hazard. Mater. In Press (2009).
25. C. Y. Kwan, W. Chu, J. Mol. Catal. A: Chem. 255 (2006) 236–242.

26. M. Y. Chang, Y. H. Hsieh, T. C. Cheng, K. S. Yao, M. C. Wei, C. Y. Chang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3888–3891.
27. Q. Yang, H. Choi, Y. Chen, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 300–307.
28. L. Liu, F. Chen, F. Yang, *Sep. Pur. Technol.* 70 (2009) 173–178.
29. S. Sabhi, J. Kiwi, *Water Res.* 35 (2001) 1994–2002.
30. R. R. Giri, H. Ozaki, R. Takanami, S. Taniguchi, *Wat. Sci. Technol.* 58 (2008) 207–216.
31. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curc6, S. Esplugas, *Catal. Today* 101 (2005) 227–236.
32. J. Giménez, D. Curc6, M. A. Queral, *Catal. Today* 54 (1999) 229–243.
33. W. Z. Tang, C. P. Huang, *Chemosphere* 30 (1995) 1385–1399.
34. C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Sega, M. Vincenti, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2226–2234.
35. J. C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (1993) 261–267
36. T. Sehili, P. Boule, J. Lehaire, *Chemosphere* 22 (1991) 1053–1062.
37. K. Chiang, T. M. Lim, L. Tsen, C. C. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 261 (2004) 225.
38. Y. Ku, C. B. Hsieh, *War. Res.* 26 (1992) 1451–1456.
39. R. Terzian, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 163.
40. M. C. Lu, G. D. Roam, F. J. N. Chen, C. P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76 (1993) 103.
41. J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 990–996.
42. A. J. Feitz, T. D. Waite, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 561.
43. P. Mazellier, E. Leroy, *New J. Chem.* 26 (2002) 1784.
44. D. Chen, A.K. Ray, *Wat. Res.* 32 (1998) 3223.
45. W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, *Wat. Res.* 31 (1997) 1728–1732.
46. A. Hatipoglu, N. San, Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 119–129.
47. S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 75–85.
48. J. Araña, E. Pulido Melián, V. M. Rodríguez López, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 520–528.
49. G. P. Anipsitakis, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 155–163.
50. F. J. Beltran, F. J. Rivas, O. Gimeno, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 973–984.
51. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, J. Araña, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Adv. Ox. Technol.* 11 (2008) 1–9.
52. Y. X. Chen, Q. Lin, Y. F. He, G. M. Tian, *Plant and Soil* 261 (2004) 127–134.
53. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. Araña, J. Herrera Melián, J. A. Navío, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 174–181.

Parte 2

**Síntesis y caracterización de
fotocatalizadores basados en
TiO₂**

**Síntesis de
fotocatalizadores
basados en TiO_2 por el
método sol-gel y
combinación sol-gel e
hidrotermal**

7.1 INTRODUCCIÓN

La actividad fotocatalítica de un catalizador está influenciada por su estructura cristalina, área superficial, distribución de tamaño de partícula, porosidad, *band gap* y la densidad de grupos hidroxilos (1-3). Según Farneth y colaboradores (4), la mayor fotoreactividad de los catalizadores está en los defectos, límites de grano y límites de partículas.

Las características de los fotocatalizadores vienen influenciadas por el método de síntesis empleado. Los dos métodos usados en este capítulo son: el método sol-gel (5-10) y el método hidrotermal (11-15). Mientras el método sol-gel ha sido ampliamente utilizado, el método hidrotermal es más reciente en la síntesis de materiales fotocatalíticos.

7.1.1 Método sol-gel

El método sol-gel (16, 17) conlleva la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo. Los precursores que pueden ser alcóxidos o sales metálicas forman el gel del óxido metálico a través de reacciones de hidrólisis y condensación:



donde M= Si, Ti, Zr, Al, etc. y R es el grupo alquilo.

Las velocidades de hidrólisis y condensación afectan a la estructura y propiedades del óxido metálico resultante. Como regla general se tiene que:

- hidrólisis y condensación lentas normalmente resultan en soles estables y monodispersados que principalmente nuclean y crecen por procesos moleculares continuos.
- hidrólisis rápida y condensación lenta podrían resultar en la formación rápida de partículas (a través de nucleación rápida y crecimiento) y subsiguiente (aunque limitada) aglomeración, formando soles poliméricos, es decir, sistemas particulados constituidos por agregados poco densos o *clusters* y caracterizados por pequeñas dimensiones fractales.
- hidrólisis y condensación rápidas llevan a la formación de un gel de forma instantánea, debido a la rápida nucleación, crecimiento y aglomeración.

- hidrólisis lenta y condensación rápida conducen a una precipitación controlada.

Los factores que afectan al proceso de síntesis y por tanto a las velocidades de hidrólisis y condensación, son: la reactividad del alcóxido metálico usado como precursor, el pH del medio, la relación agua/alcóxido (18, 19), la temperatura, la naturaleza del disolvente y cualquier otra sustancia que participe en la síntesis como por ejemplo ácidos (20-25).

Cuando los alcóxidos metálicos son usados como precursores, se ha asumido tradicionalmente que la condensación es mucho más lenta que la hidrólisis, sin embargo, recientemente se ha demostrado que las velocidades de estos procesos son realmente muy parecidas. Los estudios cinéticos (26) acerca de la hidrólisis de alcóxidos de titanio y zirconio han demostrado que tanto las etapas de hidrólisis como las de condensación son rápidas, y que la condensación ocurre después de que el 25-50% de los grupos alcóxidos originales son sustituidos por hidróxidos. Debido a la rapidez con que ocurre la hidrólisis y la condensación de los alcóxidos de metales de transición, es difícil obtener productos uniformes y ultrafinos.

Con el uso de grupos alcóxidos voluminosos y ramificados tales como isopropóxidos, las velocidades de hidrólisis y condensación pueden ser reducidas a favor de la formación de pequeños *clusters* coloidales conduciendo a un tamaño de partícula más uniforme (27). Esta disminución se debe a que la carga parcial del átomo metálico disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica (28-33). Además, los alcóxidos metálicos son a menudo disueltos en disolventes orgánicos antes de que tenga lugar la hidrólisis. Lo más común es usar los alcoholes con el mismo número de carbonos que el alcóxido metálico. Sin embargo, debería tenerse en cuenta que el disolvente es una variable más que afecta a la reactividad (33-35).

La relación inicial agua/alcóxido es determinante para el tamaño final de partícula. En general, el contenido de agua parece ser directamente proporcional al tamaño de partícula. En el caso de los alcóxidos de titanio solo son necesarias 4 moléculas de agua por molécula de alcóxido para completar la hidrólisis. A cantidades mucho menores que el valor estequiométrico, la hidrólisis es lenta con respecto a la condensación y el exceso del alcóxido en el disolvente favorece el desarrollo de cadenas Ti-O-Ti a través de alcoxlación, resultando en grandes partículas. Cuando agua/alcóxido es mayor pero por debajo del valor estequiométrico se favorece la completa hidrólisis en contra de la alcoxlación e incluso tampoco se producen las cadenas Ti-O-Ti por oxolación, resultando menores partículas. Un aumento del contenido de agua a valores cercanos al estequiométrico resulta en un exceso localizado de agua que favorece la coordinación $Ti(OH)_4$ resultando en especies más reactivas que pueden contribuir a la formación de nuevas cadenas Ti-O-Ti a través de oxolación conduciendo a partículas mayores.

El curso de la hidrólisis y condensación es también afectado por la presencia de catalizadores o inhibidores tales como ácidos inorgánicos o ligandos complejantes. Los ácidos, ayudan a dispersar el coloide que se está formando por acción electrostática (36, 37). Esto está fundamentado en que el punto isoeléctrico del TiO₂ se encuentra a pH 5-7 (38) por tanto la carga en superficie de las partículas (protonación de los grupos alcóxidos) en un medio ácido ayuda a mantener las partículas discretas dispersadas inhibiendo la condensación (32). Por otra parte, si se añadiese un ácido durante la condensación, las partículas de TiO₂ se podrían disolver y recrystalizar dentro de la fase anatasa o rutilo en función de la temperatura (22, 24, 37).

Normalmente los precipitados obtenidos por sol-gel son amorfos y requieren de un tratamiento térmico posterior que induzca la cristalización. El proceso de calcinación frecuentemente produce la aglomeración de las partículas y el crecimiento de grano y podría inducir la transformación de fase. El tratamiento hidrotermal se presenta como una alternativa a la calcinación produciendo la cristalización en condiciones suaves.

7.1.2 Método hidrotermal

El método hidrotermal (39, 40) permite obtener partículas nanocristalinas de TiO₂ bien cristalizadas y con menos impurezas superficiales y defectos a bajas temperaturas (100-300°C) en un sistema cerrado (presión superior a 0.1 MPa) permitiendo que algunos reactivos puedan ser recuperados y reutilizados después de enfriarlos, lo que lo hacen un método de síntesis respetuoso con el medio ambiente (41).

La fase, tamaño, morfología de partícula y cristalinidad pueden ser fácilmente controlados por las condiciones hidrotermales; pH, temperatura, presión, tiempo de envejecimiento, concentración de las sustancias empleadas y naturaleza del disolvente y de cualquier aditivo (40-42). Yin y colaboradores (43) indicaron que la cantidad de agua determina el grado de cristalización. Así pues, Wang y colaboradores (22) encontraron que para una relación molar agua/alcóxido <10 la cristalización requería períodos de envejecimiento mayores que un día o temperatura mayores que 80°C. Sin embargo, para altas relaciones agua/alcóxido (>30) o para sistemas tratados a temperatura mayores que 180°C el tiempo de envejecimiento no influye, no produce efectos significativos en el tamaño de los cristales. También se ha observado que altas temperaturas, del orden de 240°C, pueden dar lugar a partículas con morfología menos uniforme y más grandes (44), pérdida de superficie y colapso de la porosidad (45). Las impurezas en el producto resultante también disminuyen cuando aumenta la temperatura de envejecimiento.

Los materiales obtenidos por tratamiento hidrotermal suelen presentar mayor estabilidad en contra de la transformación de fase cristalina y de crecimiento del cristal (43, 46, 47). Se cree que los factores que pueden contribuir a esta estabilidad son, el pequeño tamaño de partícula (48-50), la mayor pureza (51, 52), la mejor cristalinidad y el menor grado de aglomeración de las partículas (53-58). La calcinación provoca mayor aglomeración de las partículas que el tratamiento hidrotermal. Wang y colabores (22) han observado que existe un tamaño crítico de anatasa para que comience a aparecer la fase rutilo. Este tamaño crítico de anatasa se desplaza a mayores temperaturas de calcinación cuando la muestra ha sido obtenida por tratamiento hidrotermal.

Las altas superficies específicas, los pequeños tamaños de cristal y la mayor estabilidad de las partículas obtenidas por este método en comparación a las obtenidas por otros procedimientos de síntesis (59-61), las hacen atractivas en la producción de cerámicos mediante compactación y sinterización. Además, el método hidrotermal ha sido ampliamente aplicado en la síntesis de zeolitas (62). Por otra parte, el tratamiento hidrotermal, debido a su versatilidad, se presenta como una buena alternativa para obtener cristales de rutilo (63-66) con morfología controlada, pequeño tamaño de cristal y alta superficie. Ya que, aunque puede ser obtenido por un tratamiento térmico convencional, las altas temperaturas darían lugar a una fase rutilo con un alto tamaño de cristal y por tanto, baja superficie (67). Varios autores afirman que sin la adición de ácidos, la fase rutilo no podría ser obtenida por tratamiento hidrotermal a temperaturas inferiores de 240°C (23, 68, 69). Los ácidos provocan una disminución de la energía de activación para la formación de la fase brookita y anatasa (65).

En la literatura acerca de la síntesis hidrotermal de TiO_2 nanocristalino, se ha prestado una gran atención al tratamiento hidrotermal de geles amorfos $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (22, 47, 70-73) en presencia de agua destilada o de diferentes sustancias, tales como hidróxidos, cloruros, fluoruros o metales alcalinos a diferentes pH (63, 74). Así pues, el método de síntesis usado en este estudio se mantiene en la misma línea, consistiendo en una precipitación sol-gel del alcóxido precursor de Ti (75-77) seguida o no por un tratamiento hidrotermal y/o calcinación (22).

7.2 SÍNTESIS

Una mezcla de 38.6 mL de tetraisopropóxido de Ti (TTiP), que es un precursor ampliamente utilizado (22, 75-77), y 38.4 mL de 2-propanol fue vertida rápidamente sobre 450 mL de agua (relación molar agua/alcóxido= 199) en agitación vigorosa. La alta relación agua/alcóxido usada conduce a una hidrólisis del alcóxido completa, favoreciendo la nucleación en contra del crecimiento de la partícula (78). En estas condiciones, se obtuvo un precipitado blanco instantáneamente. La suspensión resultante fue mantenida en agitación durante una semana a temperatura ambiente.

Se obtuvieron dos conjuntos de muestras:

- muestras no tratadas hidrotermalmente ($\text{TiO}_2\text{-fil}$): La suspensión fue filtrada y el sólido particulado resultante fue secado en una mufla a 120°C durante 12 horas.
- muestras tratadas hidrotermalmente ($\text{TiO}_2\text{-ht}$): 150 mL de la suspensión fue introducida en un reactor hidrotermal mantenido a 120°C durante 24 horas (198.48 KPa) (79). Posteriormente se filtró y se secó en una mufla a 120°C , 12 horas.

Ambos conjuntos de muestras fueron calcinadas a diferentes temperaturas durante 2 horas y con una rampa de subida de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. $\text{TiO}_2\text{-fil}_x$ y $\text{TiO}_2\text{-ht}_x$, será la nomenclatura usada para designar las muestras, donde x es la temperatura de calcinación.

7.3 CARACTERIZACIÓN

7.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas de las series de muestras TiO₂-filx y TiO₂-htx respectivamente.

En la serie TiO₂-filx es significativo que el precipitado obtenido directamente del proceso sol-gel sin posterior calcinación, TiO₂-fil, presenta cierta cristalinidad, apreciándose la fase anatasa y algo de brookita. La fase brookita está presente hasta los 600°C que coincide con la aparición de la fase rutilo. La fase rutilo se hace más predominante con el aumento de la temperatura de tal manera que la muestra calcinada a 700°C presenta 94.3% de fase rutilo y 5.7% de anatasa (véase Figura 3).

temperatura de calcinación/°C	TiO ₂ -filx		TiO ₂ -htx	
	anatasa/nm	rutilo/nm	anatasa/nm	rutilo/nm
0	5*	-	7*	-
400	9*	-	9*	-
500	14*	-	15*	-
600	29*	39	33	39
650	34	45	34	49
700	40	45	36	50

*presencia de brookita

Tabla 1: Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los DRX para las muestras TiO₂-filx y TiO₂-htx.

En el caso de la serie tratada hidrotermalmente, la cristalinidad es mayor siendo los picos de difracción algo más intensos en este caso. Ésta es una de las ventajas del tratamiento hidrotermal, la obtención de fases mejor cristalizadas a menores temperaturas. Igualmente, la fase anatasa se presenta acompañada de la fase brookita. La fase brookita desaparece a temperaturas inferiores que en el caso de las muestras TiO₂-filx ya que a 600°C ya no es observada. Sin embargo, de igual forma, a los 600°C vuelve a aparecer la fase rutilo que se va haciendo más predominante a medida que aumenta la temperatura de calcinación, siendo la fase cristalina de la muestra TiO₂-ht700, 92% de rutilo y 8% anatasa. Como vemos, la *rutilización* alcanzada para ambas series de muestras a 700°C es similar.

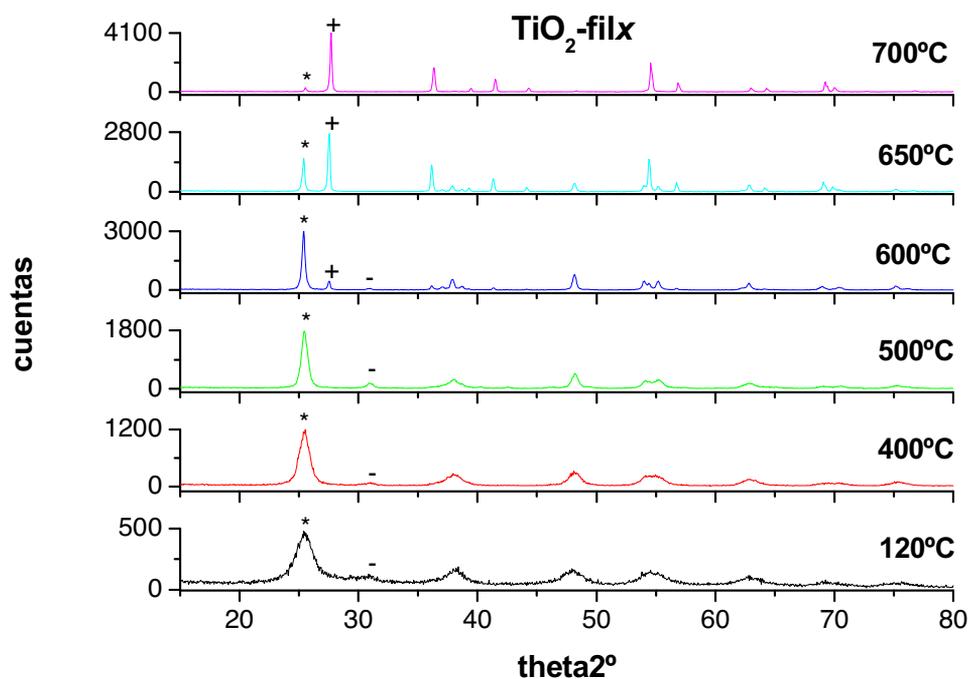


Figura 1: DRX para las muestras TiO_2 -filx. Se ha indicado (*) plano (101) de anatasa, (+) plano (110) de rutilo y (-) plano (121) de brookita.

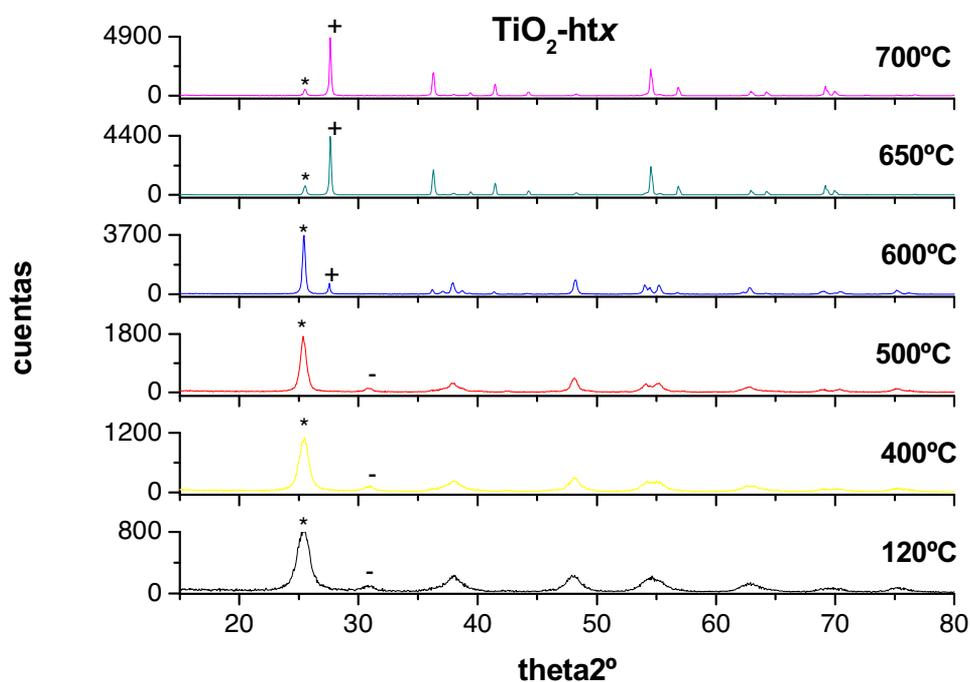


Figura 2: DRX de las muestras TiO_2 -htx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa, (+) plano (110) de rutilo y (-) plano (121) de brookita.

En la Tabla 1 se recogen los tamaños de cristal de las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras. Entre las muestras sin posterior calcinación, la muestra sin tratamiento hidrotermal presenta menor tamaño de anatasa. Sin embargo, la posterior evolución del tamaño de esta fase con la temperatura de calcinación es muy similar en ambas series de muestras. En ambas series, se observa un tamaño crítico de anatasa a partir del cual aparece la fase rutilo que se sitúa en torno a los 30 nm. El tamaño de la fase rutilo alcanza mayores tamaños para las muestras tratadas hidrotermalmente.

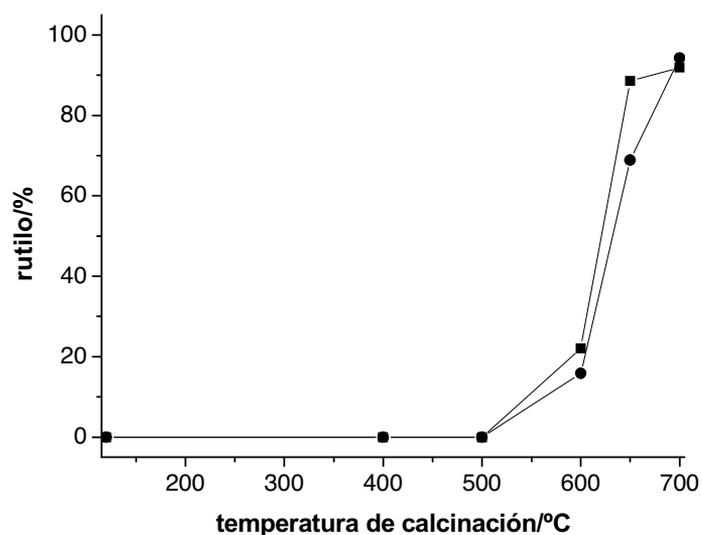


Figura 3: Porcentaje de fase rutilo en (●) TiO₂-filx y (■) TiO₂-htx.

7.3.2 Superficie BET y distribución del tamaño de poro

En la Figura 4 se representan los valores de S_{BET} para las dos series de muestras. Como puede observarse, la superficie de TiO₂-fil es superior a la de TiO₂-ht siendo 211 m²·g⁻¹ y 178 m²·g⁻¹ respectivamente. La evolución con la temperatura es muy parecida con ambas series de muestras, disminuyendo a 3 m²·g⁻¹ para TiO₂-fil700 y a < 1 m²·g⁻¹ para TiO₂-ht700.

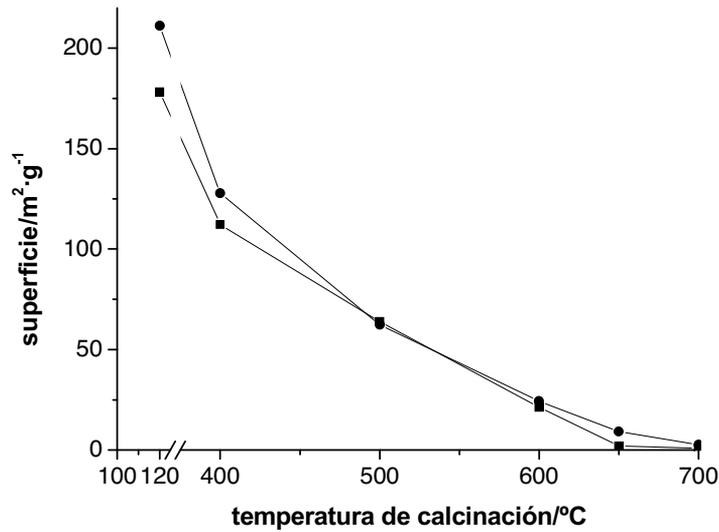


Figura 4: Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para las muestras TiO_2 -filx (●) y TiO_2 -htx (■).

En la Figura 5 se observa como con el aumento de temperatura el volumen de poro disminuye y se desplaza hacia mayores diámetros. Inicialmente el diámetro medio de poro es mayor para la muestra TiO_2 -ht que para TiO_2 -fil, siendo de 52 y 41Å respectivamente. En la serie TiO_2 -filx, la calcinación a 400°C no produce desplazamiento en el diámetro medio de poro pero sí una disminución importante en volumen. Sin embargo, en la serie tratada hidrotermalmente se produce un pequeño desplazamiento de 52 a 60Å con una ligera disminución de volumen. En las muestras tratadas hidrotermalmente con una calcinación a 650°C prácticamente no existe porosidad mientras que en su homóloga de la otra serie (TiO_2 -fil650), aún se aprecia una distribución de poro con un volumen medio de diámetro de 144Å y un volumen total de $0.000540\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

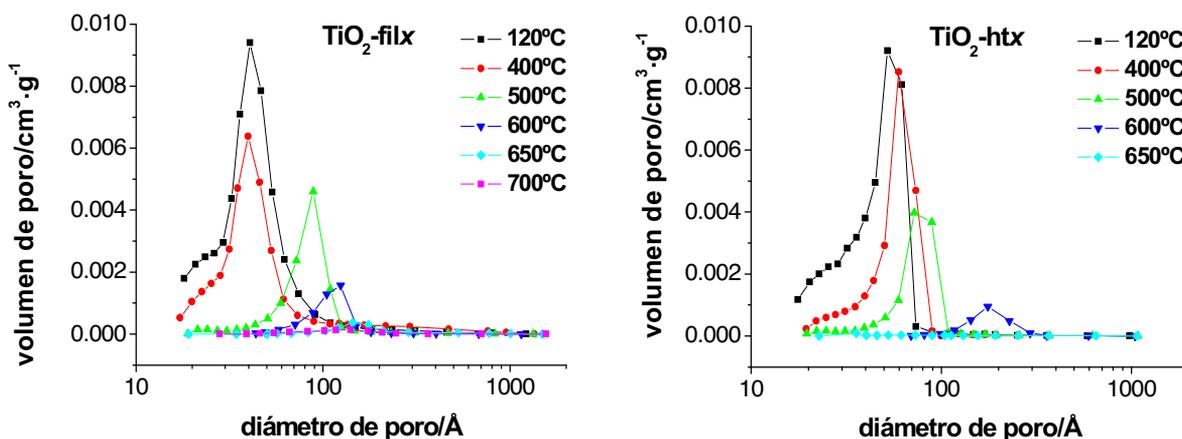


Figura 5: Distribución de diámetro de poro para ambas series de muestras: TiO_2 -filx y TiO_2 -hx.

7.3.4 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

TiO ₂ -filx	<i>band gap</i> eV	TiO ₂ -htx	<i>band gap</i> eV
TiO ₂ -fil	3.11	TiO ₂ -ht	3.15
TiO ₂ -fil400	3.19	TiO ₂ -ht400	3.17
TiO ₂ -fil500	3.14	TiO ₂ -ht500	3.10
TiO ₂ -fil600	3.00	TiO ₂ -ht600	3.02
TiO ₂ -fil650	2.99	TiO ₂ -ht650	2.97
TiO ₂ -fil700	2.97	TiO ₂ -ht700	2.96

Tabla 2: Valores de *band gap* de las muestras TiO₂-filx y TiO₂-htx.

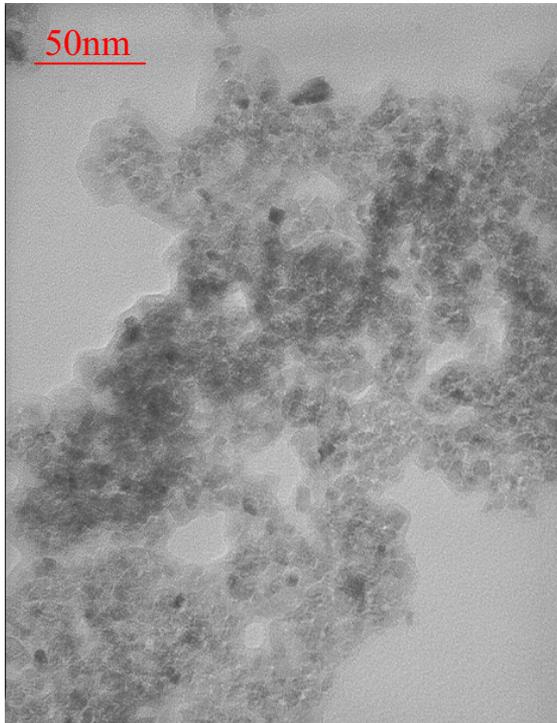
Las diferencias en los valores de *band gap* mostrados en la Tabla 2, se deben al tamaño cristalino (80) y a la evolución de la relación de fases capaces de modificar las propiedades ópticas y electrónicas del material. Como cabe esperar, a medida que aumenta la *rutilización*, el *band gap* disminuye en cada serie de muestras ya que el *band gap* del rutilo es inferior al de la anatasa, produciendo mayor absorción a mayores longitudes de onda (81). En cualquier caso los valores de *band gap* de las muestras sin calcinar están muy próximos al correspondiente a TiO₂ Degussa P25 (3.09 eV), llegando a ser inferiores para las muestras calcinadas a una temperatura $\geq 600^\circ\text{C}$. Las muestras calcinadas a 600°C (TiO₂fil-600 y TiO₂ht-600) presentan la relación de fases más parecida al TiO₂ Degussa P25, sin embargo sus *band gaps* son inferiores al de éste debido a sus mayores tamaños cristalinos y por tanto, menor discretización de los niveles de energía.

7.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

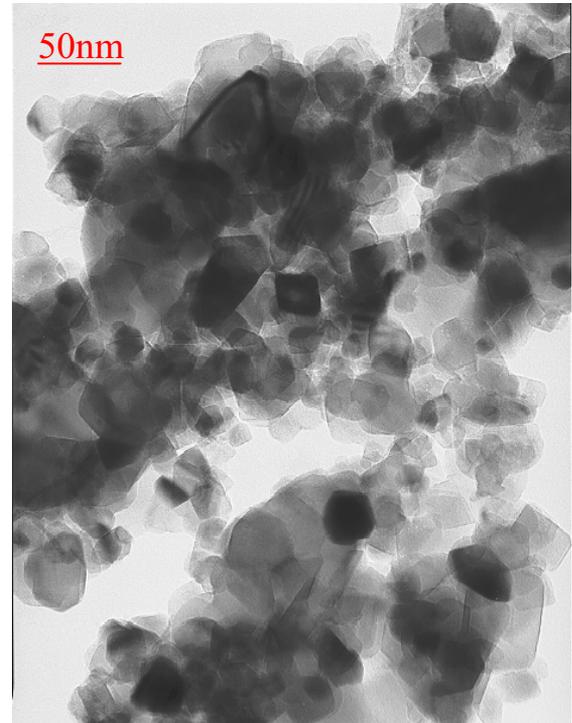
Cómo observamos en la Figura 6, TiO₂-fil presenta un tamaño de partículas más pequeño que el observado para la muestra TiO₂-ht. La muestra TiO₂-ht presenta partículas pequeñas, redondeadas y homogéneas. El tamaño medio de partícula es de 8.5 nm que está en concordancia con el valor obtenido por DRX, indicando que las partículas corresponden a cristales independientes. Se observa cierto grado de agregación pero inferior al observado para las muestras calcinadas, TiO₂-fil600 y TiO₂-ht600. En las muestras calcinadas a 600°C no se observa homogeneidad en el tamaño de partículas y hay una gran aglomeración. En TiO₂-fil600

hay una predominancia de 34 nm como diámetro medio. En TiO₂-ht600 las partículas son mayores, superiores a 45 nm, incluso observamos partículas de hasta 70 nm.

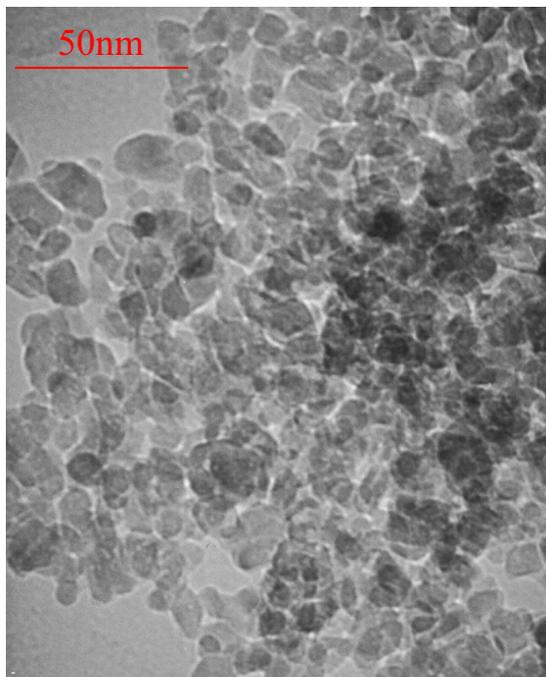
A)



B)



C)



D)

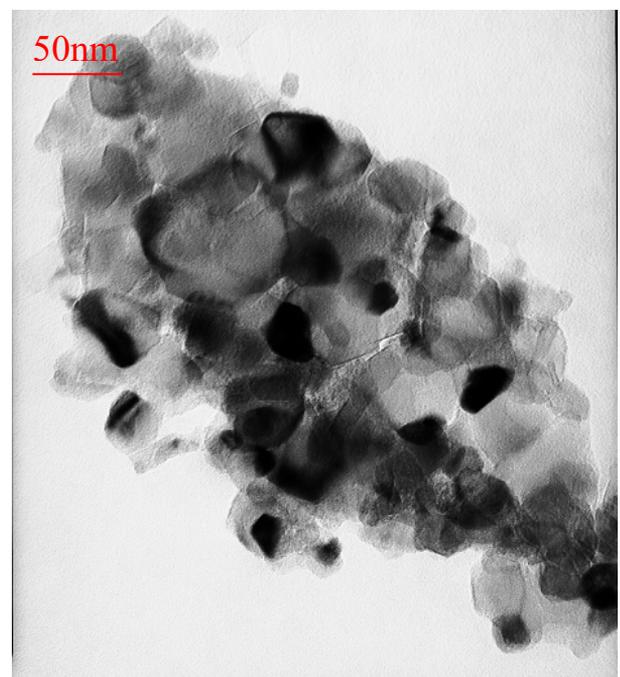


Figura 6: Imágenes de TEM de: A) TiO₂-fil, B) TiO₂-fil600, C) TiO₂-ht y D) TiO₂-ht600.

7.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A la vista de la Figura 7, las partículas de $\text{TiO}_2\text{-ht}$ y $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ se observan más definidas y redondeadas que sus homólogos sin tratamiento hidrotérmal. En ambos casos se pone de relieve una importante aglomeración, que es aún mayor en las muestras calcinadas debido al proceso de sinterización. La sinterización conduce al crecimiento de las partículas y ya se ponía de relieve por la importante disminución de la superficie descrita en la Figura 4.

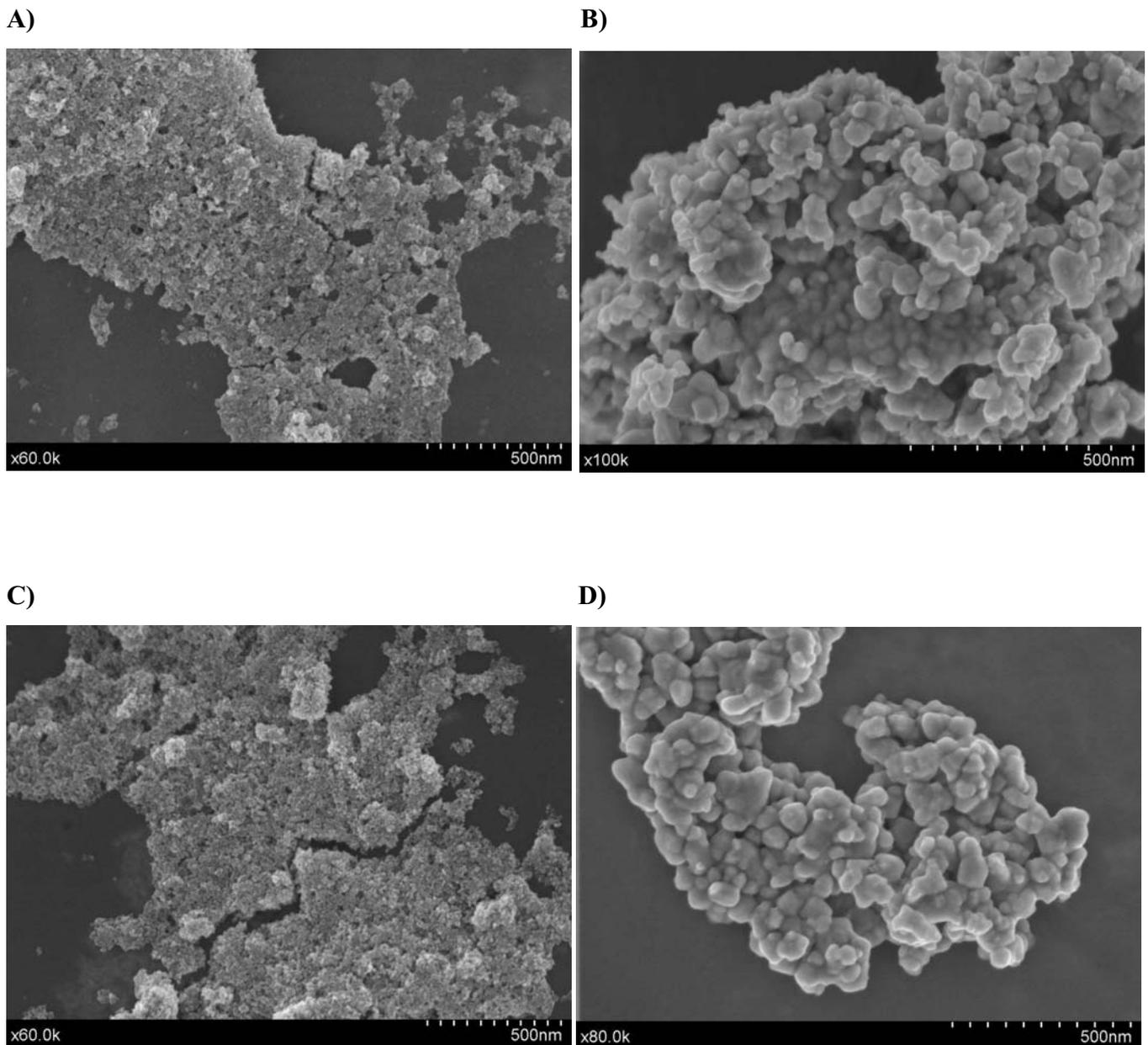


Figura 7: Imágenes de SEM de: A) $\text{TiO}_2\text{-fil}$, B) $\text{TiO}_2\text{-fil600}$, C) $\text{TiO}_2\text{-ht}$ y D) $\text{TiO}_2\text{-ht600}$.

7.3.7 Análisis térmico

En la Figura 8 se observa que la muestra $\text{TiO}_2\text{-fil}$ sufre una rápida pérdida de masa hasta los 400°C correspondiente al 12% de la muestra. En la derivada de la curva TG (DTG) se pone de manifiesto una pérdida notable a 52°C y otras menos significativas a 190°C , 229°C , 367°C y 453°C , con una larga cola que desaparece a 660°C . Estas pérdidas de peso corresponden a procesos de desorción y secado. Se produce la eliminación de agua, grupos hidróxidos, restos orgánicos del precursor alcóxido que no reaccionara y del isopropanol usado en la síntesis.

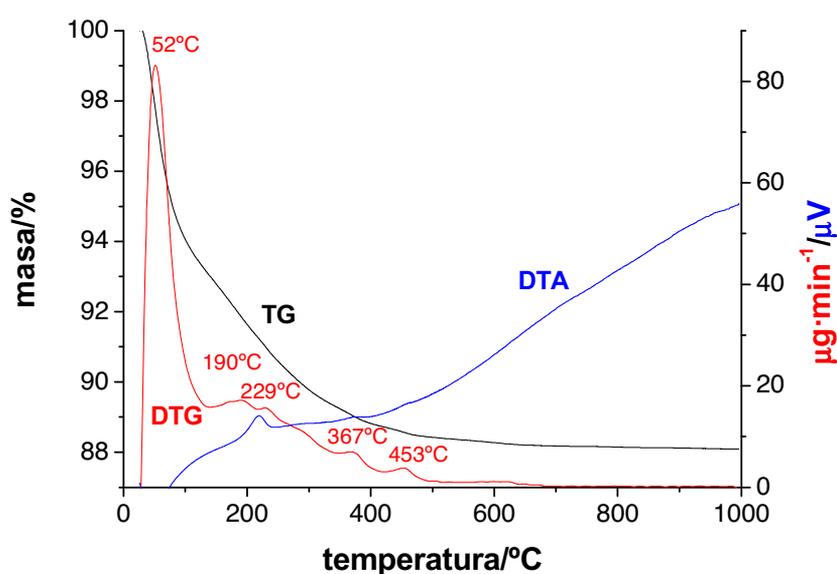


Figura 8: Análisis térmico de la muestra $\text{TiO}_2\text{-fil}$.

El análisis termogravimétrico (TG) de $\text{TiO}_2\text{-ht}$ (véase Figura 9) presenta el mismo perfil que el de la muestra no tratada hidrotermalmente, una pérdida rápida de peso, en este caso del 9.3%, algo inferior a la de $\text{TiO}_2\text{-fil}$. La derivada de la curva TG (DTG) vuelve a presentar un pico importante a 54°C y otros picos más pequeños (200°C , 271°C y 365°C) en una larga cola que desaparece a 600°C . En este caso no aparece el pico en torno a los 450°C . Parece que el método hidrotermal da lugar a muestras con menor cantidad de impurezas.

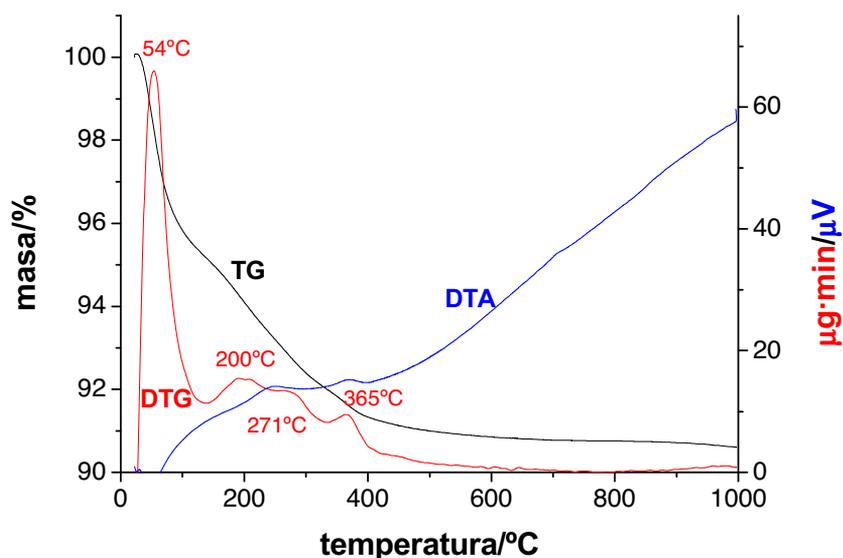


Figura 9: Análisis térmico de la muestra $\text{TiO}_2\text{-ht}$.

Por último, las bandas que aparecen en el análisis térmico diferencial (DTA) entre 200 y 400°C ponen en evidencia que la pérdida en ese intervalo de temperatura de los restos de los precursores se produce mediante un proceso exotérmico de combustión con el oxígeno del aire presente durante el análisis.

7.3.8 Estudios de reactividad fotocatalítica

En la Figura 10 se muestran las constantes de velocidad de degradación (k^o) y las constantes de mineralización (k_{TOC}) para los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-filx}$. Para la serie $\text{TiO}_2\text{-filx}$, se observa que la degradación alcanza un máximo para la muestra calcinada a 600°C ($\text{TiO}_2\text{-fil600}$), con un valor de $3.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La *rutilización* de las muestras calcinadas a temperaturas superiores a 600°C es mayor del 50%, lo que produce una disminución en la fotoactividad de este sistema ya que es bien conocido que la fase rutilo es menos fotoactiva que la anatasa (82-88). De 500 a 600°C no solo aumenta la cristalinidad de la fase anatasa sino que también aparece algo de fase rutilo. Estos fotocatalizadores, predominantemente de fase anatasa con algo de rutilo (<30%), suelen ser de acuerdo a la bibliografía más fotoactivos que los fotocatalizadores puramente compuestos de fase anatasa.

En el caso de la mineralización, el máximo se ha desplazado ligeramente a 650°C ($k_{\text{TOC}} 3.60 \cdot 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$). Las muestras calcinadas a 500 y 600°C presentan también mineralizaciones importantes siendo para la muestra calcinada a 700°C donde cae bruscamente.

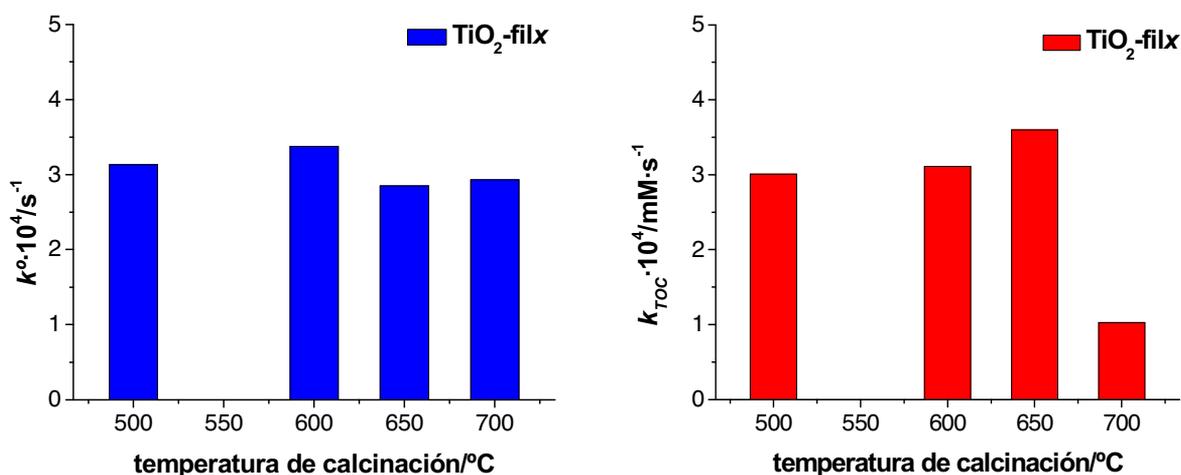


Figura 10: Constantes de velocidad de degradación (k^o) y de mineralización (k_{TOC}) para: $C_o(\text{fenol})$ 50 ppm, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-filx}$, $pH_o 5$.

En la Figura 11 se muestran los perfiles de concentración de los dos principales intermedios de la degradación fotocatalítica del fenol, el catecol y la hidroquinona. Se observa que en general las concentraciones que se alcanzan de hidroquinona son mayores a las de catecol. En ambos casos, el máximo de concentración se obtiene a tiempos más cortos para $TiO_2\text{-fil650}$ seguida de $TiO_2\text{-fil500}$ y $TiO_2\text{-fil600}$ y por último para $TiO_2\text{-fil700}$. También, cabe destacar que las menores concentraciones de intermedios se obtienen para $TiO_2\text{-fil650}$, lo que está en concordancia con que su velocidad de mineralización es superior al del resto de las muestras.

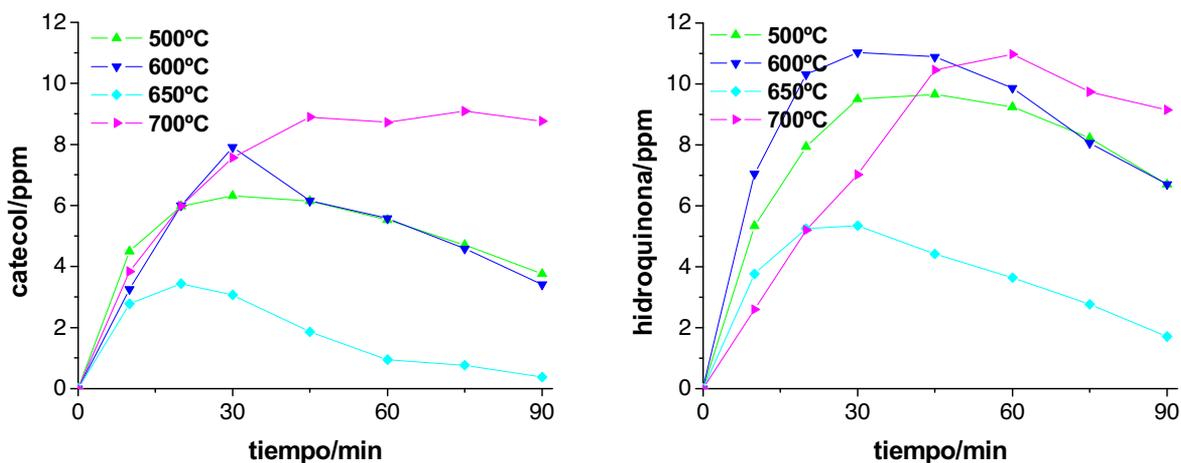


Figura 11: Concentración de los principales intermedios de degradación de fenol, catecol e hidroquinona, para: $C_o(\text{fenol})$ 50 ppm, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-filx}$, $pH_o 5$.

Para el caso de las muestras tratadas hidrotermalmente existe un máximo mejor definido en las velocidades de degradación que vuelve a coincidir con la muestra calcinada a 600°C (véase Figura 12). A este máximo de velocidad le corresponde un valor de $4.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ que es superior al de las muestras $\text{TiO}_2\text{-filx}$. El máximo en mineralización se obtiene también para la muestra $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ ($4.31 \cdot 10^{-4} \text{ Mm} \cdot \text{s}^{-1}$) aunque solo es ligeramente superior al de las muestras $\text{TiO}_2\text{-ht500}$ y $\text{TiO}_2\text{-ht650}$ y, es también mayor al obtenido para las muestras $\text{TiO}_2\text{-filx}$. Para la muestra calcinada a 700°C se vuelve a observar un descenso brusco debido a su alta *rutilización* incluso a un valor menor que el correspondiente para la muestra $\text{TiO}_2\text{-ht}$.

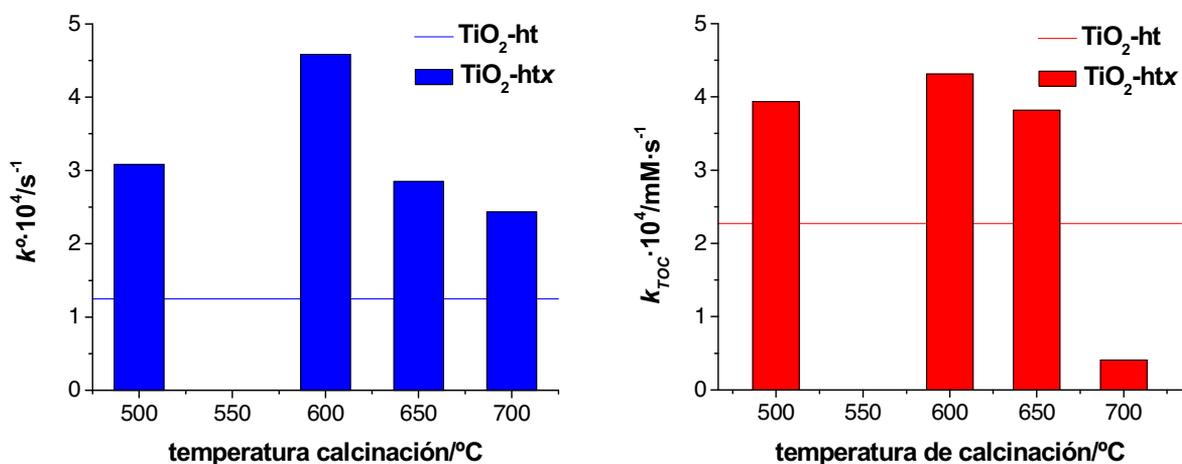


Figura 12: Constantes de velocidad de degradación (k°) y constantes de mineralización (k_{TOC}) para: $C_0(\text{fenol})$ 50 ppm, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-htx}$, pH_0 5.

Igualmente que para la serie $\text{TiO}_2\text{-filx}$ se ha seguido la concentración de los intermedios hidroquinona y catecol (véase Figura 13). En general la concentración de hidroquinona generada es mayor que la de catecol siendo este hecho más acusado en este caso que en el de las muestras de la serie TiO_2filx . Sin embargo, cabe destacar la muestra $\text{TiO}_2\text{-ht700}$ por la alta concentración de catecol que se alcanza incluso, superior a la de la serie anterior. Esto está acorde con la lenta velocidad de mineralización observada. Los máximos de las curvas de intermedios de la muestra calcinada a 700°C, al igual que para la serie no tratada hidrotermalmente, vuelven a ser los que están desplazados a tiempos más altos en comparación con el resto de la serie. Por otra parte, es sorprendente la baja concentración de catecol (<1 ppm) generada para $\text{TiO}_2\text{-ht500}$.

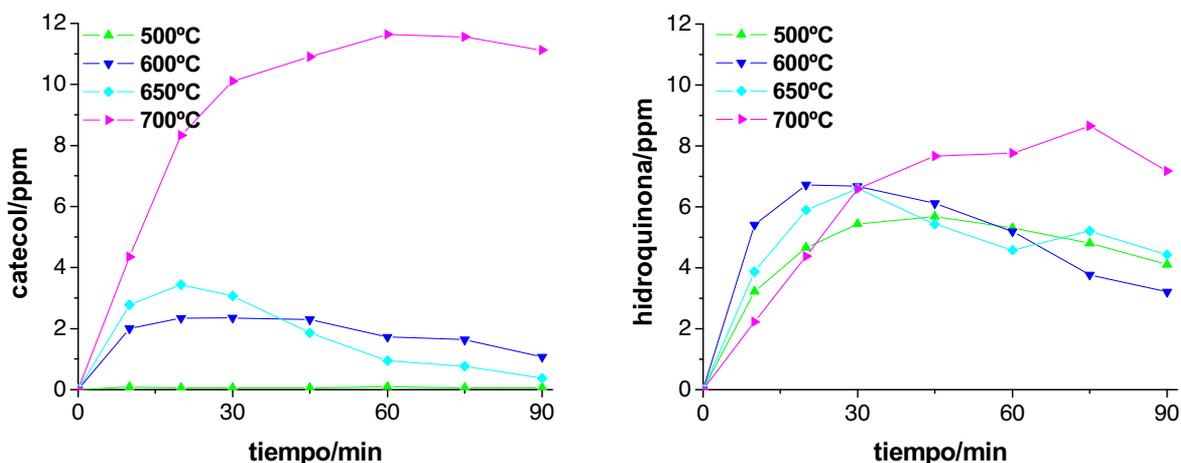


Figura 13: Concentración de los principales intermedios de degradación de fenol, catecol e hidroquinona, para: $C_o(\text{fenol})$ 50 ppm, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{TiO}_2\text{-htx}$, pH_o 5.

En definitiva, la muestra óptima entre ambas series es $\text{TiO}_2\text{-ht600}$, tanto en degradación como en mineralización, y parece correlacionarse con la proporción de fases cristalinas. Los porcentajes de anatasa/rutilo 80 y 85% parecen ser los más fotoactivos para compuestos fenólicos de acuerdo a Kolenko y colaboradores (89). Le siguen los de anatasa pura y finalmente los de mayormente rutilo o rutilo solo. Aunque aquí se vea esa correlación, se sabe que todas las características estructurales del fotocatalizador como son: superficie, porosidad, tamaño del cristal; influyen en mayor o menor medida en su fotoactividad. Así pues, en la Figura 14 se han representado las actividades por unidad de superficie y se deduce que la magnitud de la superficie del fotocatalizador óptimo también ha sido determinante en su actividad.

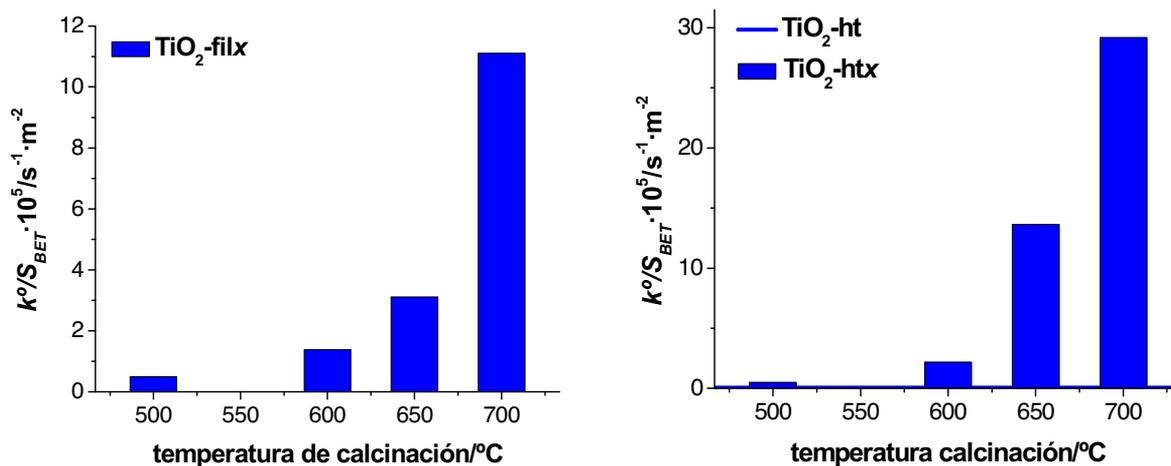


Figura 14: Constantes de velocidad de degradación por unidad de superficie de fotocatalizador (k°/S_{BET}) para las series $\text{TiO}_2\text{-filx}$ y $\text{TiO}_2\text{-htx}$.

7.3.9 Comparación de TiO₂-ht600 y TiO₂ Degussa P25

7.3.9.1 Reactividad

En la Figura 15, se muestran los resultados obtenidos durante la fase de optimización de la concentración de fotocatalizador, TiO₂-ht600 y TiO₂ Degussa P25. En estos estudios se ha utilizado también como referente la degradación y mineralización del fenol.

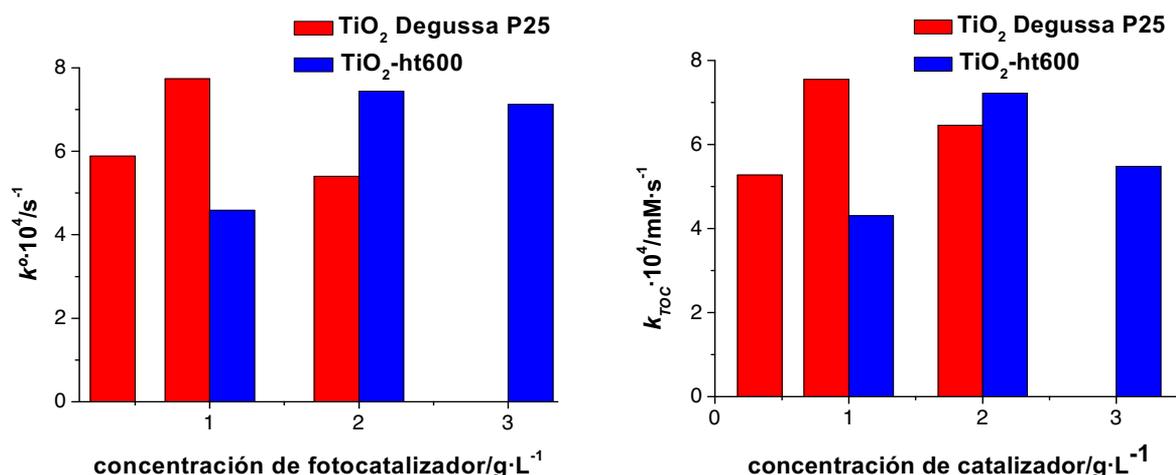


Figura 15: Comparación de las constantes de velocidad de degradación (k°) y constantes de mineralización (k_{TOC}) para distintas cargas de fotocatalizador, TiO₂ Degussa P25 y TiO₂-ht600.

Se observa que la carga óptima para TiO₂-ht600 es de 2 g·L⁻¹ mientras que para el TiO₂ Degussa P25 es de 1 g·L⁻¹. Las velocidades para las cargas óptimas de ambos fotocatalizadores son muy parecidas siendo de $7.43 \cdot 10^{-4}$ y $7.73 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ respectivamente. Igualmente sucede con las k_{TOC}° , $7.22 \cdot 10^{-4}$ vs $7.55 \cdot 10^{-4}$ mM·s⁻¹. Que la carga óptima de TiO₂-ht600 sea superior a la de TiO₂ Degussa P25 está de acuerdo con la menor superficie del TiO₂-ht600, que es menos de la mitad de la superficie de TiO₂ Degussa P25 (21 vs 50 m²·g⁻¹). Por tanto, la fotoactividad por unidad de superficie del TiO₂-ht600 es similar a la del TiO₂ Degussa P25.

7.3.9.2 Recuperación del fotocatalizador

En la Figura 16 se muestra una comparación de la velocidad de sedimentación del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ y TiO_2 Degussa P25. Se observa que el TiO_2 Degussa P25 sedimenta muy lentamente, después de 3 horas solo se produce la sedimentación del 12%. En el caso del $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ se produce una sedimentación muy rápida; en los primeros 15 min del 93% y, posteriormente sigue sedimentando más lentamente obteniendo una sedimentación completa a las dos horas. La clara superioridad de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ hace su uso muy atractivo en detrimento del TiO_2 Degussa P25 ya que permite una rápida recuperación del fotocatalizador por una simple sedimentación por gravedad a pH natural sin mayor gasto en procesos de separación como puede ser la filtración.

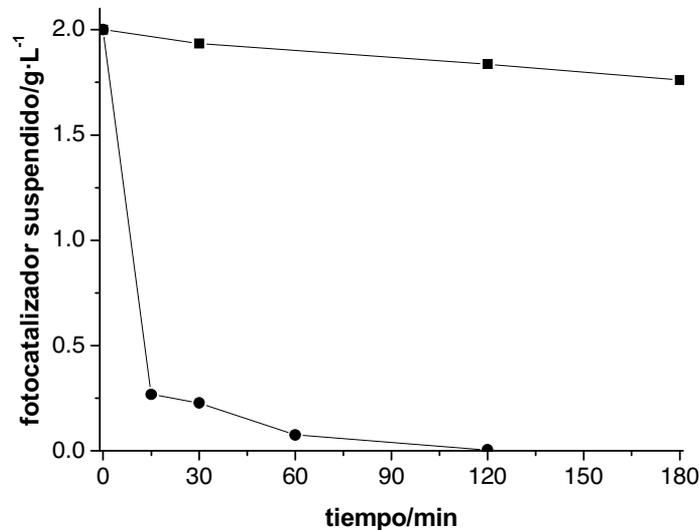


Figura 16: Concentración de fotocatalizador suspendido en función del tiempo a pH natural: (■) TiO_2 Degussa P25 y (●) $\text{TiO}_2\text{-ht600}$.

7.4. CONCLUSIONES

- Aunque el tratamiento hidrotérmal confiere una mayor cristalinidad a las muestras, TiO₂-fil presenta una cierta cristalinidad observándose la presencia de anatasa y brookita. La brookita está presente en ambas series, permaneciendo a mayor temperatura para la serie TiO₂-fil. La fase rutilo aparece a 600°C y a 700°C alcanza una presencia superior al 90% en ambos casos.
- La serie TiO₂-filx parte de un tamaño de cristal inferior y una superficie mayor aunque, la evolución con la temperatura reduce las diferencias en ambas propiedades. Por otra parte, la fase rutilo aparece en ambas series cuando el tamaño de anatasa está en torno a los 30 nm y alcanza mayor tamaño en la serie TiO₂-htx.
- El tamaño de las partículas de los fotocatalizadores TiO₂-fil y TiO₂-ht observado por TEM corresponde al obtenido por DRX. Cuando se someten a post-calcinación (600°C) se produce un importante proceso de sinterización no habiendo concordancia entre el tamaño de partícula y los resultados de DRX para ninguna de la series. Se observa además, una alta heterogeneidad de tamaños de partícula que alcanzan mayores valores para la serie tratada hidrotérmalmente.
- La serie TiO₂-filx parte de un volumen medio de poro inferior aunque conserva una porosidad significativa hasta los 650°C donde TiO₂-ht650°C carece totalmente.
- La evolución de los valores de *band gap* de ambas series es idéntica. En cualquier caso, los valores obtenidos son muy cercanos al correspondiente al TiO₂ Degussa P25 y a partir de 600°C incluso, inferiores.
- Los análisis térmicos ponen de relieve una mayor pérdida de masa para la serie TiO₂-filx, indicando que las muestras tratadas hidrotérmalmente poseen una mayor pureza química.
- Con respecto a la fotorreactividad, el óptimo para ambas series se encuentra en 600°C. Las muestras calcinadas a 600°C son las que poseen una relación de fases anatasa/rutilo más parecida al TiO₂ Degussa P25 sin embargo, en TiO₂-fil600 todavía se encuentra algo de brookita. De ahí, que tanto en degradación del fenol como en mineralización,

TiO₂-ht600 es mejor que TiO₂-fil600. Además, se ha observado que la superficie tiene una importante influencia en la reactividad de estas series.

- Las concentraciones de hidroquinona generadas en la degradación del fenol son mayores que las de catecol en ambas series aunque de una forma más acusada en la serie TiO₂-htx donde para la muestra TiO₂-ht500 no se produce casi catecol.
- TiO₂-ht600 puede ser un fotocatalizador competitivo con el TiO₂ Degussa P25, ya que posee una fotorreactividad por unidad de superficie similar al TiO₂ Degussa P25 tanto en degradación como en mineralización. Mientras la carga óptima de TiO₂ Degussa P25 es 1 g·L⁻¹ para TiO₂-ht600 es 2 g·L⁻¹. Además, su posterior recuperación se puede llevar a cabo fácilmente por sedimentación lo que no ocurre para TiO₂ Degussa P25.

7.5 REFERENCIAS

1. D.W. Bahnemann, Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles In; E. Pelizzetti, M. Schiavello (eds.). Photochemical conversion and storage of solar energy Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1991 251-276.
2. B. Wen, C. Liu, Y. Liu, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 173 (2005) 7.
3. J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (202) 263.
4. W. W. Farneth, R.S. Malean, J. D. Bolt, E. Dokou, M. A. Barteau, Langmuir 15 (1999) 8569.
5. K. Yanagisawa, J. Ovenstone, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 7781.
6. T. Wen, J. Gao, J. Shen, Z. Zhou, J. Mater. Sci. 36 (2001) 5923.
7. P. Falaras y A. P. Xagas, J. Mater. Sci. 37 (2002) 3855.
8. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, J. Colloid Int. Sci. 252 (2003) 339.
9. D. M. Antonelli, Y.J. Ying, Chem. Int. Ed. 34 (1995) 2014-2017.
10. P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml, M. Kalaji, J. Mater. Chem. 11 (2001) 644-651.
11. A. Chemseddine, T. Moritz, Eur. J. Chem. 235, (1999).
12. S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Gratzel, Chem. Mater. 10 (1998) 2419.
13. M. Quintana, Master Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (2004).
14. C. Su, C. M. Tseng, L. F. Chen, B. H. You, B. C. Hsu, S. S. Chen, Thin Solid Films 498 (2006) 259.
15. G. Wang, J. Mol. Catal. A: Chem. 274 (2007) 185.
16. C. J. Brinker, G. W. Sherer, Sol-Gel Science Academic Press San Diego 1990.
17. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid Stat. Chem. 18 (1988) 259.
18. M. T. Harris, C. H. Byers, J. Non-Cryst. Solids 103 (1988) 49.
19. K. D. Kim, H. T. Kim, Collid Surf. A 207 (2000) 263.
20. B. L. Bischoff, M. A. Anderson, Chem. Mater. 7 (1995) 1772.
21. J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1361.
22. C. C. Wang, J. Y. Ying, Chem. Mater. 11 (1999) 3113-3120.
23. M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Fena, R. Xu, Langmuir 15 (1999) 8822.
24. G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson, J. Phys Chem. B 107 (2003) 1734.
25. M. Wu, D. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, Chem. Mater. 14 (2002) 1974.
26. N. T. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, The Chemistry of Metal Alkoxides; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 2002.
27. J. Livage, M. Hernty, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259.

28. I. Manzini, G. Antonioli, D. Bersani, P. P. Lottici, G. Gnappi, A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids* 193 (1995) 519.
29. J. Livage, J. P. Jolivet, E. Tronc, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 35.
30. S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 1223.
31. T. Moritz, S. Benfer, P. Arki, G. Tomandl, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 1.
32. M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *J. Non-Cryst. Solids* 148 (1992) 189.
33. F. Babonneau, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 106 (1998) 170.
34. M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sánchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 31.
35. M. T. Harris, C. H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 49.
36. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press: New York 1990 Capítulos 4 y 13.
37. B. L. Bischoff, M.A. Anderson, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1772.
38. E. A. Barringer, H. K. Boweb, *Langmuir* 1 (1985) 420.
39. M. M. Yusuf, H. Imai, H. Hirashima, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 25 (2002) 65.
40. Y. V. Kolenko, B. R. Chruragulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *App. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 51.
41. G. Demazeaum, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 15.
42. K. Bvranna, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Techonology*, William Andrew Publishing New Cork USA 2001 p. 875.
43. S. Yin, Y. Inoue, S. Uchida, Y. Fujishiro, T. Sato, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 844.
44. *Chem. Mater* 11 (1999) 3135.
45. S. H. Elder, Y. Gao, X. Li., L. Liu, D. E. McCready, C. F. Windisch, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3140-3145.
46. Y. V. Kolenko, V. D. Maximov, A. A. Burukhin, V. A. Muhanow, B. R. Churagulov, *Mat. Sci. Engin. C* 23 (2003) 1033-1038.
47. K. Yanagisava Y. Yamamoto, O. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825.
48. C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 4 1246.
49. U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276.
50. Y. Suwa, M. Inagaki, S. Naka, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1397.
51. F. Izumi, Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, (1976) 709.
52. H. Nishizawa, Y. Aoki, *J. Solid Stat. Chem.* 56 (1985) 158.
53. K. N. P. Kumar, J. Kumar, K. Keizer, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1396.
54. E. G. Liniger, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 408.
55. L. H. Edelson, A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 225.

56. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature* 358 (1992) 48.
57. H. Zhang, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* 84 (1999) 528.
58. R. K. Penn, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* 84 (1999) 871.
59. J. M. Rooymans, *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P. Hagenmuller (ed.), Academic Press, New York (1972).
60. F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Asiltürk, M. Akarsu, S. Sener, H. Sayilkan, M. Erdemoglu, E. Arpac, *Mat. Res. Bull.* 41 (2006) 2276.
61. M. Asiltürk, F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Akarsu, H. Sayilkan, M. Erdemoglu E. Arpac, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 164.
62. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London 1982.
63. S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.* 10/10 (2000) 2388.
64. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
65. K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7781.
66. A. Pottier, C. Chanéiac, E. Tronc, L. Mazerolles, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1116.
67. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 59.
68. K. Yanagisawa, T. Yamamoto, O. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825.
69. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566.
70. H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Mutsuoka, H. Mitsushio, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 343.
71. E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiva, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 11.
72. S. Somiya T. Akiba *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
73. S. Ito, S. Yoshida, T. Watanabe, *Chem. Lett.* 1 (2000) 70-77.
74. J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11/10 (1999) 2770.
75. M. J. Mayo, M. Ciftcioglu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206 (1991) 545.
76. E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 302.
77. J. Ragai, W. Lotfi, *Colloid Surf.* 61 (1991) 97.
78. S. B. Deshpande, H. S. Potdar, Y. B. Kholam, K. R. Patil, R. Pasricha, N. E. Jacob, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 207-212.
79. M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
80. C. C. Yang, S. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2851–2856.
81. H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5261–5266.
82. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.* 16 (1988) 89.
83. H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 113-118.

84. R. I. Bickley, *J. Solid Stat. Chem.* 92 (1991) 178-190.
85. K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett* 187 (1991) 73-76.
86. B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151.
87. C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606.
88. E. Wahlstrom, E. K. Vestergaard, R. Shaub, A. Ronnau, M. Vestergaard, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Science* 303 (2004) 511.
89. Y. V. Kolenko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 51-58.

Modificación de los fotocatalizadores por deposición superficial de plata

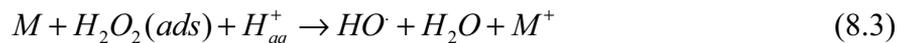
8.1 INTRODUCCIÓN

La modificación de los fotocatalizadores con metales nobles es un procedimiento más para la obtención de fotocatalizadores más eficientes, como ya se ha mencionado en la introducción de este trabajo de Tesis Doctoral.

La mayoría de los estudios de fotocatalizadores con metales nobles, se centran en la transferencia de los electrones fotoinducidos por la radiación UV desde la banda de conducción del TiO₂ a los metales. Los metales tales como Pt (1,2), Au (3, 4) y Pd (5) depositados en TiO₂, forman barreras de Schottky (6) en la zona de contacto del metal y el semiconductor y por tanto, actúan como trampas de electrones (Ecuación 8.1). De esta forma, facilitan la separación electrón-hueco y promueven procesos de transferencia de electrones interfaciales (7-9) como la mejora de la velocidad de reducción del oxígeno (Ecuación 8.2) (10-13).



Son varios los efectos positivos que los metales nobles producen sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂. No solo (i) mejoran la separación electrón-hueco por atrapar los electrones acelerando la formación del radical O₂⁻ sino que también, (ii) desplazan la absorción de luz dentro del visible debido a la formación de plasmones, (iii) modifican las propiedades superficiales/de-adsorción del fotocatalizador y (iiii) generan radicales hidroxilos a través de su reacción con el peróxido de hidrógeno producido en la fotorreducción del oxígeno:



Por otra parte, se ha descrito que los depósitos metálicos pueden tener también efectos negativos en las degradaciones fotocatalíticas produciendo una disminución en la eficiencia fotónica (14, 15-17). Así pues, encontramos que en altas concentraciones del metal y por tanto, a mayor número y tamaño de *clusters* metálicos: (i) las partículas del metal cargadas negativamente pueden actuar como centros de recombinación capturando los huecos (1, 18-22), (ii) mayor superficie del semiconductor se encontraría cubierta por los depósitos del metal disminuyendo la cantidad de luz que alcanza su superficie (14, 23) y por tanto, el número de pares electrón-hueco fotogenerados (24, 25) y (iii) los depósitos metálicos podrían ocupar los centros activos de la superficie del fotocatalizador (26).

El efecto de la deposición de metales nobles sobre la actividad fotocatalítica no solo depende del metal en sí mismo y de la concentración y características de los depósitos (27-30) sino que también, depende fuertemente de las características del TiO_2 del que se parte (31). De ahí, que en la bibliografía encontremos resultados aparentemente contradictorios de los efectos de un mismo metal y que no existan unas reglas generales acerca de que si un metal es mejor que otro o de concentraciones óptimas. A esto, se suma además, que la actividad de los fotocatalizadores depende del compuesto que vaya a ser degradado (32-34).

Los métodos usuales para la modificación superficial de TiO_2 con metales nobles son: la impregnación (27, 35) y la fotodeposición (1, 14, 28, 36-40). Según algunos estudios, el método de fotodeposición permite obtener fotocatalizadores con mayor actividad (14). La fotodeposición comprende la reducción de iones metálicos por los electrones fotogenerados de la banda de conducción, siendo el proceso anódico la oxidación de agua por los huecos de la banda de valencia (28, 36, 38, 39). Aditivos oxidables (donadores de electrones de sacrificio) tales como acetatos, formaldehído, metanol, 2-propanol o ácido oxálico son generalmente añadidos para mejorar la velocidad del proceso (37, 41).

En los últimos años, los iones de plata han atraído el interés de muchas investigaciones (42-55) debido a la mejora de la fotoactividad de los fotocatalizadores (56, 57) y sus efectos bactericidas (58). Kondo y colaboradores (59) mostraron que Ag/TiO_2 fue más efectivo que TiO_2 en la degradación de cloroformo y urea; también Sahoo y colaboradores (60) en la degradación de *C. I. Basic Violet 3*; Ozkan y colaboradores (61) en la degradación del tinte *Sirius Gelb GC*; Behnajady y colaboradores (62) en la degradación del tinte *Acid Red 88*. Así pues, en este Capítulo 8 se procede a la modificación del fotocatalizador TiO_2 -ht600, que es el que presenta mayor fotoactividad de los obtenidos en el Capítulo 7, mediante la deposición superficial de plata con objeto de conseguir mejorar su eficiencia en las reacciones fotocatalíticas. Como referencia, el TiO_2 Degussa P25 es sometido a las mismas modificaciones.

8.2 SÍNTESIS

Se han usado dos métodos para la deposición superficial de plata: impregnación y fotodeposición. Los fotocatalizadores obtenidos poseen 0.1, 0.3, 1, 2 y 5% atómico de Ag/(Ti +Ag) y su denominación será $x\text{Ag-iTiO}_2$ para los obtenidos por impregnación y $x\text{Ag-fTiO}_2$ para los obtenidos por fotodeposición, donde x hace referencia al porcentaje atómico de plata.

8.2.1 Impregnación

4 gramos de fotocatalizador se vierten a una disolución con la cantidad de Ag (AgNO_3 Panreac >99.8% ref.131459) adecuada a cada porcentaje. Se mantiene un día en agitación vigorosa y se procede a evaporar hasta sequedad sobre una placa calefactora a la temperatura de ebullición manteniendo la agitación.

8.2.2 Fotodeposición

El método empleado es una modificación del método descrito por Iliev y colaboradores (63).

En un reactor de inmersión con agitación se vierten 2 g de fotocatalizador y 200 mL de agua MilliQ. A continuación se coloca una corriente de N_2 para desplazar el oxígeno disuelto que se mantiene durante todo el proceso. Después de 30 min, se añade la cantidad necesaria de Ag desde una disolución 1M AgNO_3 y la cantidad necesaria de ácido oxálico, de manera que se mantenga la relación molar oxálico/Ag= 25:1, completando el volumen de agua hasta 400 mL. Se deja 30 min más en oscuridad y a continuación se ilumina durante 330 minutos con una lámpara de 400 W de mercurio de media presión ($2.6 \cdot 10^{-7}$ Einstein \cdot s $^{-1} \cdot$ L $^{-1}$) localizada en el interior de un tubo de cuarzo. Finalmente se filtra, se lava con agua y se mantiene en una estufa a 120°C por 12 horas.

La reducción de Ag^+ es posible porque su potencial de reducción es más positivo que el de la banda de conducción de TiO_2 (1, 31, 64, 65). Además, durante el proceso de fotodeposición aquí empleado, el anión oxalato juega un doble papel; por una parte actúa como agente de sacrificio participando en la semirreacción de oxidación, donando electrones y, por otra, formando un complejo aniónico con Ag^+ ($\log \beta[\text{Ag}(\text{C}_2\text{O}_4)]^- = 65$). Este complejo, $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$, ve favorecida su adsorción en el fotocatalizador siempre y cuando el pH del medio se mantenga por debajo del pH_{pzc} (pH en el punto de carga cero) donde la superficie del fotocatalizador se carga positivamente. Con la excitación de los electrones del semiconductor se produce la transferencia

de un electrón fotoexcitado desde el semiconductor a los iones Ag^+ adsorbidos en la superficie, iniciando un ciclo de adsorción y transferencia electrónica que aumenta el tamaño de las partículas de plata (66).

Independientemente del método de deposición, las muestras fueron calcinadas a 400°C durante dos horas, que es una temperatura suficiente para eliminar los nitratos provenientes del precursor de plata pero también, suficientemente moderada para evitar cualquier modificación estructural del $\text{TiO}_2\text{-ht600}$.

8.3. CARACTERIZACIÓN

8.3.1 Superficie BET y difracción de rayos X (DRX)

$x\text{Ag-TiO}_2$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	anatasa/nm	rutilo/nm	% anatasa	band gap/eV
0.0	21.3	33	38	78	3.02
$x\text{Ag-iTiO}_2$					
0.1	21.4	29	37	85	3.02
0.3	20.7	33	40	84	3.02
1.0	16.7	29	38	82	3.02
2.0	14.8	33	39	82	3.00
5.0	15.3	29	36	80	2.93
$x\text{Ag-fTiO}_2$					
0.1	21.4	31	45	78	3.02
0.3	19.6	31	40	78	3.02
1.0	17.2	31	36	77	2.99

Tabla 1: Caracterización estructural de los fotocatalizadores $x\text{Ag-TiO}_2$.

Observando los valores de la Tabla 1 vemos que en general, la incorporación superficial de plata, ya sea por impregnación o por fotodeposición, no produce ninguna modificación importante en cuanto a la presencia de fases cristalinas y los tamaños de cristal de ambas fases (24), a excepción de un ligero aumento del porcentaje de anatasa para las muestras impregnadas con menores cantidades de plata.

En la Figura 1(A) se representan los difractogramas de las muestras $x\text{Ag-TiO}_2$ con mayores contenido de plata, 1Ag-fTiO_2 y 5Ag-iTiO_2 , y como cabe esperar, se observa que prácticamente coinciden con el difractograma de la muestra sin deposición de plata. Además, únicamente en el difractograma de la muestra 5Ag-iTiO_2 se observa Ag^0 (pico en 44.2°), debiéndose encontrar a una concentración inferior al límite de detección de la técnica para el resto de las muestras. Por otra parte, no se encuentran picos de difracción de los óxidos de plata. Que el difractograma de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ no se haya visto modificado por la presencia de los depósitos de plata sugiere tal y como dicen algunos autores que las partículas del metal se encuentran dispersadas en la superficie y no covalentemente unidas dentro de la estructura cristalina (5).

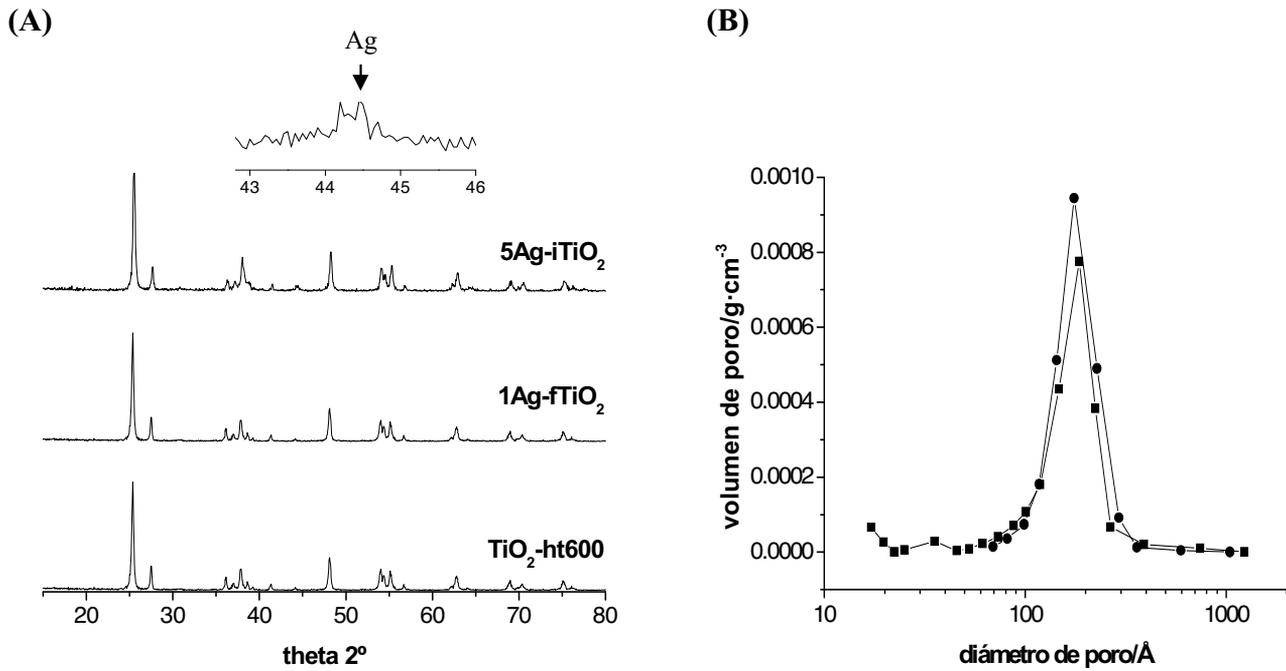


Figura 1: (A) Difractogramas de TiO_2 , 1Ag-fTiO_2 y 5Ag-iTiO_2 . (B) Distribución de tamaño de poro de (●) $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ y (■) 5Ag-iTiO_2 .

En cuanto a la superficie se observa una disminución ya observada en la bibliografía (67) con el aumento del contenido de plata. Esto es debido al bloqueo de los capilares de la superficie de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ por los *clusters* de plata (5) tal y como se pone en evidencia en la Figura 1(B) donde se ve que el volumen de porosidad de 5Ag-iTiO_2 disminuye con respecto al de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$.

xAg-P25	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	anatasa/nm	rutilo/nm	%anatasa	band gap/eV
xAg-iTiO₂					
0.1	49.3	21	29	75	3.08
0.3	49.3	21	29	75	3.08
1.0	43.6	21	29	74	3.05
2.0	44.8	21	32	72	3.01
5.0	41.2	22	32	70	2.94
xAg-fTiO₂					
0.1	50.8	21	36	71	3.08
0.3	50.0	22	29	74	3.08
1.0	47.7	21	32	71	3.07
2.0	45.4	21	30	76	3.03
5.0	44.0	21	33	69	3.03

Tabla 2: Caracterización estructural de los fotocatalizadores xAg-P25.

Con fines comparativos, el fotocatalizador por excelencia, TiO₂ Degussa P25, fue sometido a los mismos procedimientos de deposición superficial de plata. En la Tabla 2 se recogen los resultados de la caracterización llegando a las mismas conclusiones: la superficie disminuye con el aumento del contenido de plata tanto en las muestras impregnadas como en las fotodepositadas y los patrones de difracción no sufren modificación (misma relación de fases y tamaño cristalino).

8.3.2 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

Los valores de *band gap* se han recogido en las Tablas 1 y 2. Se observa que para los fotocatalizadores que presentan bajos contenidos de plata, los valores son similares al del fotocatalizador no sometido a deposición superficial. Sin embargo, para los mayores contenidos de metal se observa una disminución ya observada por otros autores (5, 67). Esta disminución se debe a que los *clusters metálicos* dan niveles de energía localizados dentro del *band gap* del TiO₂ a los que pueden ser excitados los electrones de la banda de valencia con menos energía (<400 nm) de la que necesitarían para ser excitados a la banda de conducción del semiconductor.

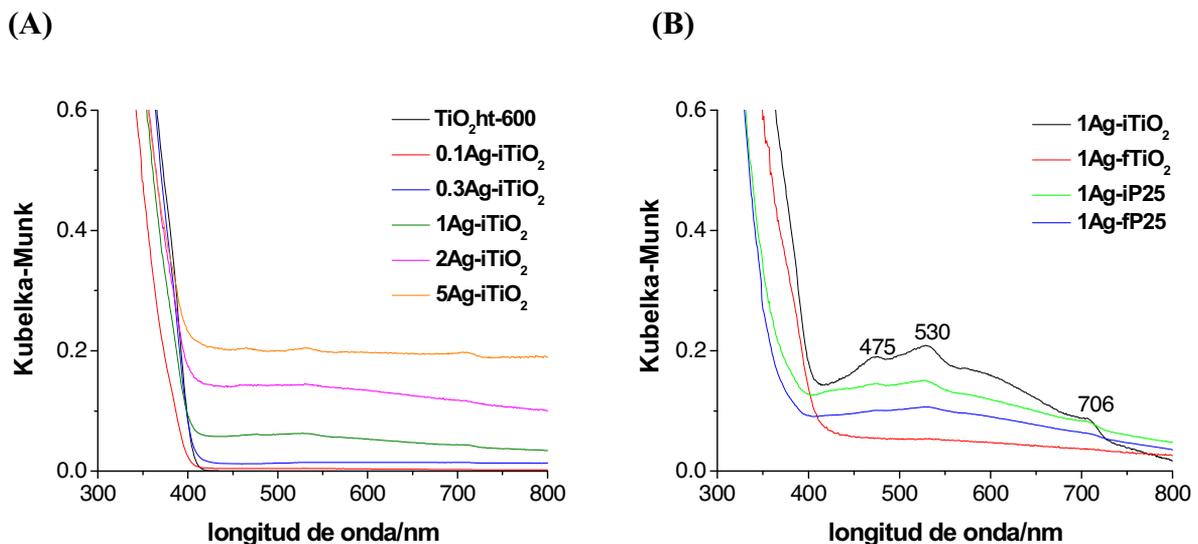


Figura 2: (A) Espectros de reflectancia difusa de: TiO₂-ht600, 0.1Ag-iTiO₂, 0.3Ag-iTiO₂, 1Ag-iTiO₂, 2Ag-iTiO₂ y 5Ag-iTiO₂. (B) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: 1Ag-iTiO₂, 1Ag-fTiO₂ y sus respectivos con P25; 1Ag-iP25 y 1Ag-fP25.

Por tanto, en la Figura 2, donde se tiene representada la función de Kubelka-Munk, se observa un aumento en la absorción de las muestras xAg-TiO₂ con respecto a TiO₂-ht600 en la zona del visible que ya venía evidenciada por la coloración. Este aumento de la absorción es

mayor con el contenido del metal como es lógico. Además, se observa que la absorción no se mantiene constante entre los 420 nm y 800 nm. Esto, es indicativo de que los *clusters metálicos* presentes en la superficie del fotocatalizador no son homogéneos en tamaño (5). La falta de homogeneidad es una característica inherente de los métodos de deposición húmeda (68).

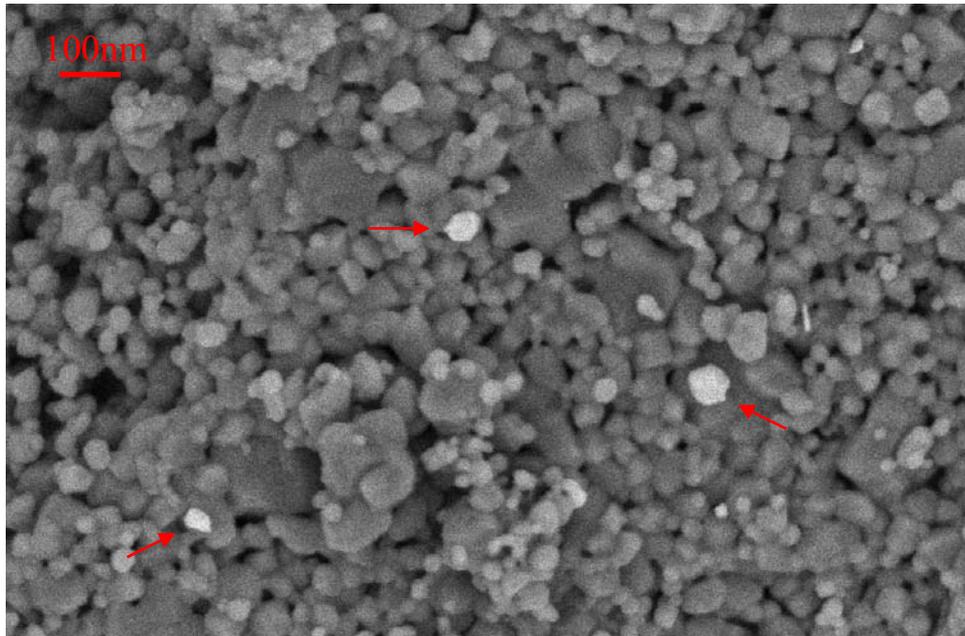
Los *clusters metálicos* de algunos metales, Au, Ag, llevan a la formación de plasmones (69) que poseen unas bandas características de absorción. Se ha llegado a considerar el término “fotocatálisis plasmónica” para denominar a la fotocatalisis que aprovecha la presencia de plasmones metálicos en la superficie de los fotocatalizadores para aumentar su eficiencia (70). En la Figura 2(A) se ponen de relieve las bandas de absorción plasmónica observadas para estas muestras. Mientras Sobana y colaboradores (67) describen una banda en 440 nm (71, 72) y Rupa y colaboradores (73) describen una banda ancha centrada en 370 nm (74), en este caso se observa una banda ancha resultante de la suma de otras tres centradas a 475, 530 y 706 nm. A la vista de la gráfica se deduce que los plasmones dependen del método de deposición empleado ya que las bandas de absorción son más evidentes en las muestras obtenidas por impregnación, tanto para TiO₂-ht600 como para TiO₂ Degussa P25. Esto, a pesar de que por el método en que la plata ha sido depositada se esperaría una mayor presencia de Ag⁰ y, por tanto absorción, en las muestras obtenidas por fotodeposición.

8.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

En las Figuras 3 y 4 se muestran las imágenes de SEM y TEM para las muestras con 1%Ag obtenidas por impregnación y fotodeposición. Los depósitos sobre las partículas de TiO₂-ht600 son discretos, no las cubren, como podría pasar a mayores porcentajes (46) ya que, según algunos autores, cuanto mayor es el contenido del metal, mayor es el tamaño de los depósitos (46, 35, 40). También se observa que las partículas de plata principalmente se encuentran en los bordes de las partículas de TiO₂-ht600 (69).

Los depósitos, que son resultado de la agregación de pequeños cristales, son en general irregulares esféricos. De acuerdo con los resultados de reflectancia, no hay homogeneidad en los tamaños de los depósitos por ninguno de los dos métodos. En cuestión del tamaño, el procedimiento de impregnación ha generado mayor heterogeneidad; con SEM se han puesto en evidencia depósitos de entre 45 y 70 nm mientras que mediante TEM se han llegado a ver depósitos más pequeños de 10 nm. Sin embargo, los depósitos fotodepositados presentan menores tamaños, inferiores a 10 nm. Esta diferencia de tamaño mantiene correlación con la mayor evidencia de las bandas de absorción de los plasmones en las muestras impregnadas que en las fotodepositadas.

(A)



(B)

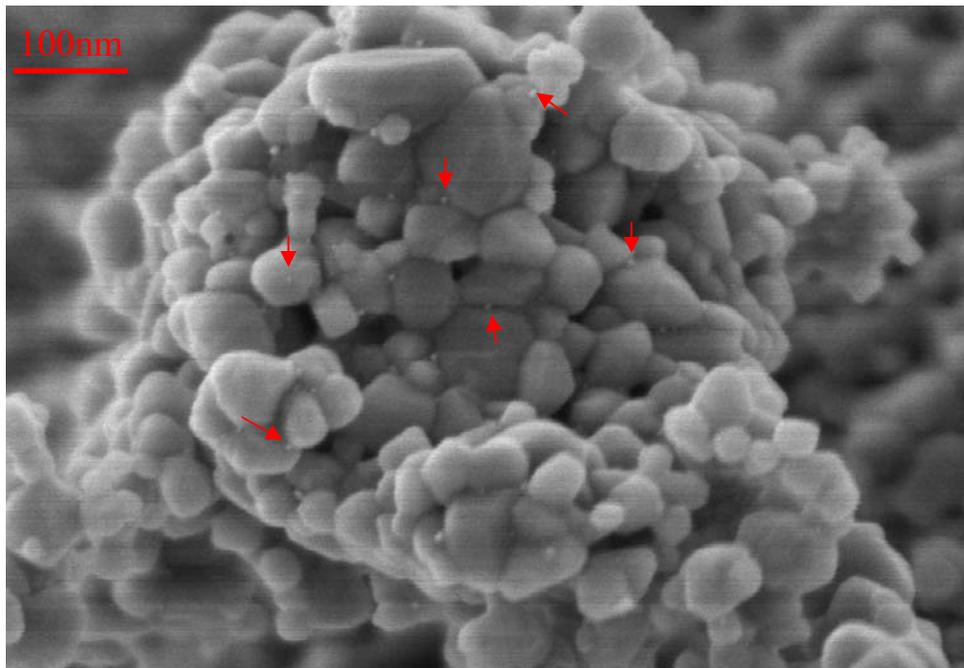
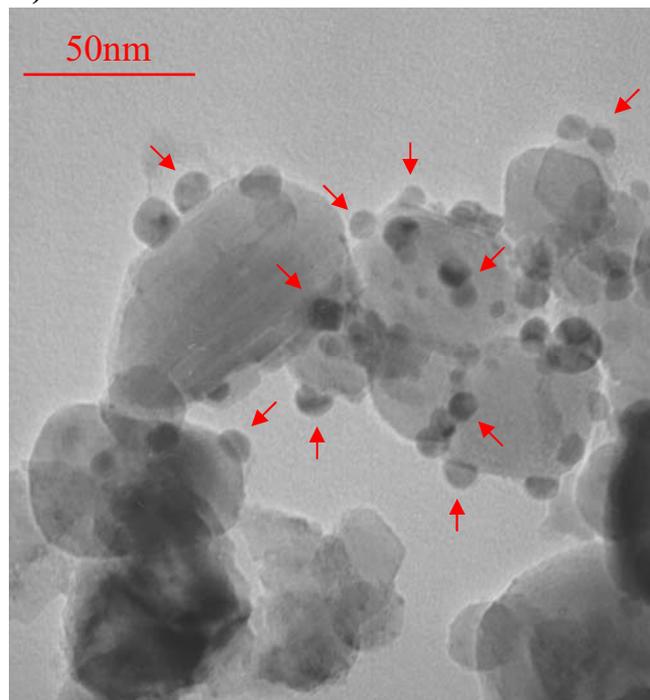


Figura 3: Imágenes de SEM de (A) 1Ag-iTiO₂ y (B) 1Ag-fTiO₂.

A)



B)

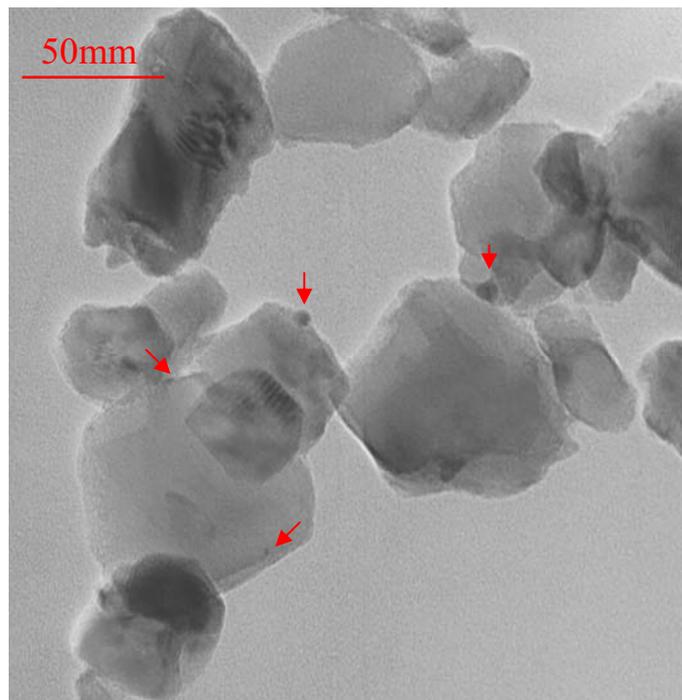


Figura 4: Imágenes de TEM de A) 1Ag-iTiO₂ y B) 1Ag-fTiO₂.

8.3.4 Análisis de rayos X por energía dispersiva (EDX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

(A)

fotocatalizador	1Ag-iTiO ₂	1Ag-fTiO ₂
EDX	%atómico Ag	
Ti K	99.29	99.52
Ag L	0.71	0.48
XPS	%atómico Ag	
Ti(2p)	96.98	97.16
Ag(3d)	3.02	2.84

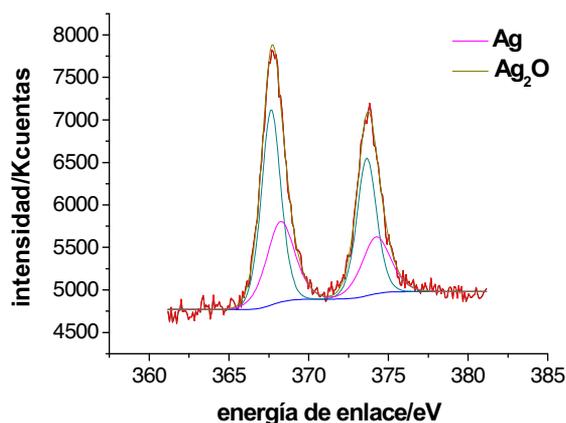
(B)

fotocatalizador	1Ag-iP25	1Ag-fP25
EDX	%atómico Ag	
Ti K	98.91	99.08
Ag L	1.09	0.92
XPS	%atómico Ag	
Ti(2p)	97.88	97.52
Ag(3d)	2.12	2.48

Tabla 3: % Ag obtenido por EDX y XPS en: (A) 1Ag-iTiO₂ y 1Ag-fTiO₂ y (B) 1Ag-iP25 y 1Ag-fP25.

Los resultados del análisis de EDX mostrados en la Tabla 3(A) confirman la heterogeneidad de la deposición de plata dando lugar a porcentajes muy diferentes a los teóricos para ambos métodos: 0.71% para 1Ag-iTiO₂ y 0.48% para 1Ag-fTiO₂ frente al 1% teórico. Sin embargo, los mismos estudios hechos para el TiO₂ Degussa P25 (véase Tabla 3(B)) mostraron una mayor homogeneidad, dando valores muy próximos a los teóricos. Por tanto, la deposición viene marcada por el tipo de TiO₂ que queremos modificar (31). El TiO₂ Degussa P25 forma una suspensión muy estable comparado con TiO₂-ht600 que no llega a formar suspensión ya que está formado por partículas más densas que necesitan de agitación continuada para mantenerse suspendidas.

(A)



(B)

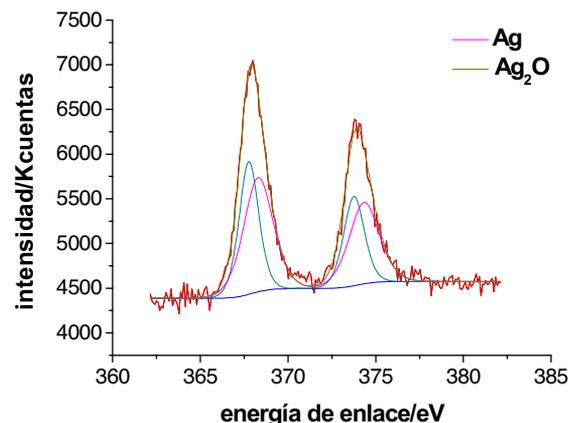


Figura 5: Espectro XPS (Ag 3d_{5/2}) de: (A) 1Ag-iTiO₂ y (B) 1Ag-fTiO₂ deconvolucionados con Ag y Ag₂O.

Los valores de energía de enlace para el nivel Ag 3d correspondiente a distintos estados de oxidación de la plata en Ag^0 , Ag_2O , y AgO son muy parecidos. De esta forma, han sido reportados valores para $3d_{5/2}$ de 368.0-368.3 eV, 367.6-367.8 eV, y 367.3-367.4 eV respectivamente (75-77). Al encontrarse todos los valores en un rango tan estrecho es imposible emitir con garantías un análisis cuantitativo de las especies de plata en los depósitos sobre los semiconductores a partir de los espectros XPS (40). Sin embargo, un análisis deconvolutivo (véase Figura 5) muestra cualitativamente la presencia de Ag^0 y Ag_2O en 1Ag-iTiO_2 y 1Ag-fTiO_2 . Se obtiene una mayor proporción de Ag^0 en el fotocatalizador obtenido por fotodeposición. Otra evidencia en el mismo sentido es la relación $\text{O}(1s)/\text{Ti}(2p)$ (Tabla 4) que es superior en las muestras impregnadas, lo que indicaría mayor cantidad de O en la superficie de estas muestras y por tanto, de plata oxidada.

	TiO ₂ -ht600		P25
	%atómico Ag		
	0.3	1.0	1.0
impregnación	1.99 (529.9)	1.90 (529.7)	1.74 (529.8)
fotodeposición	1.75 (530.0)	1.85 (529.9)	1.69 (529.8)

Tabla 4: Relación $\text{O}(1s)/\text{Ti}(2p)$ y energía de enlace de $\text{O}(1s)$ en eV entre paréntesis.

El porcentaje atómico de plata calculado por XPS es muy superior al 1% teórico (véase Tabla 3), lo que se debe a que el XPS es una técnica con sensibilidad superficial (100 nm de profundidad). Los resultados de XPS son indicativos de la dispersión de los depósitos en la superficie. La muestra con una mayor dispersión del metal, mostrará una señal mayor en el espectro XPS porque la superficie presenta una mayor cobertura del depósito (78). En base a esto, observamos que las muestras 1Ag-TiO_2 obtenidas por impregnación y fotodeposición presentan una dispersión de plata en su superficie muy similar. Por otra parte, los valores para las muestras 1Ag-P25 son algo inferiores a los de 1Ag-TiO_2 . Sin embargo, esto no es indicativo de una menor dispersión de la plata para TiO_2 Degussa P25 ya que hay que tener en cuenta que la superficie del TiO_2 Degussa P25 es más del doble de la de TiO_2 -ht600 ($50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ vs $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

8.3.5 Estudios de reactividad fotocatalítica

8.3.5.1 Degradación, mineralización e intermedios

Existe cierta controversia sobre el efecto de la plata en la actividad fotocatalítica de la titanía. En este sentido, algunos autores ven aumentada la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores por los depósitos de plata superficiales (73, 79), mientras que otros describen el efecto contrario justificando con ello una disminución de actividad del fotocatalizador (28). En el caso de los fotocatalizadores aquí sintetizados, para los que su actividad ha sido testada con el fenol, no se observan cambios significativos en la adsorción, que permanece independiente del contenido de plata en torno a un valor del 2%. Esta independencia de los depósitos de plata con respecto a la adsorción también es reportada para el naranja de metilo (67).

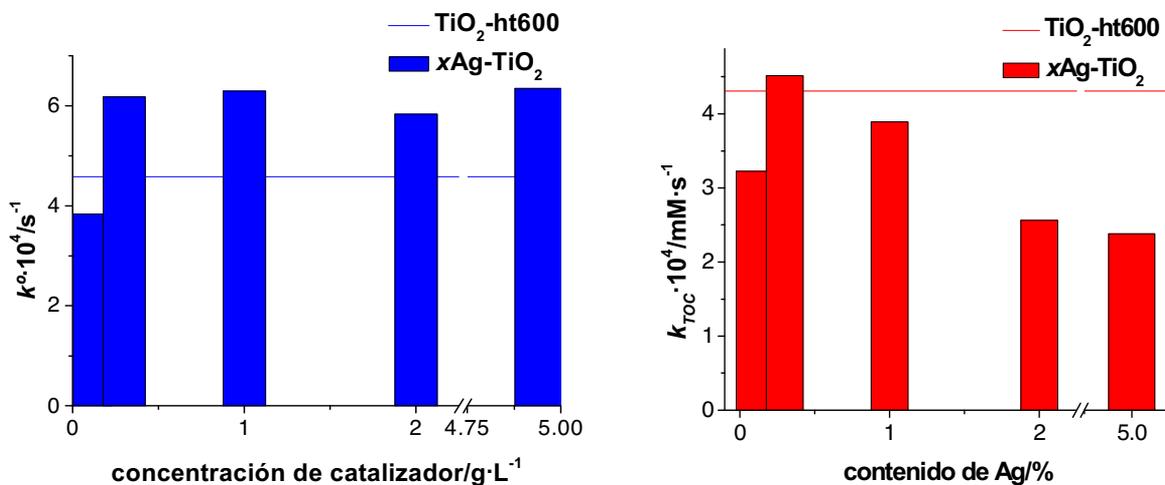


Figura 6: Constantes de velocidad de degradación (k^o) y constantes de mineralización (k_{TOC}) de fenol con 1 g·L⁻¹ de xAg-iTiO₂ (C_o 50 ppm, pH_o5)

En la Figura 6 se representan las constantes de velocidad de degradación (k^o) y de mineralización (k_{TOC}). Se observa que todos los fotocatalizadores xAg-iTiO₂, excepto el de menor contenido de plata, 0.1Ag-iTiO₂, producen una mejora en la degradación del fenol con respecto al fotocatalizador TiO₂-ht600. En la bibliografía, esta mejora se atribuye fundamentalmente a que las partículas de plata pueden actuar como centros de separación electrón-hueco (10-12). La transferencia electrónica desde la banda de conducción del TiO₂ a las partículas de plata es termodinámicamente posible porque el nivel de Fermi de TiO₂ es mayor que el de la plata (1). La salida de electrones desde el TiO₂ hacia las partículas del metal lleva a la formación de barreras de Schottky en la zona de contacto del semiconductor y el metal, que

mejora la separación de carga (80) y por tanto, mejora la actividad fotocatalítica. Los depósitos de plata actúan como trampas de electrones inmovilizándolos y transfiriéndolos al oxígeno para formar O_2^- que normalmente se considera el paso limitante de los procesos fotocatalíticos. El atrapamiento de los electrones por los depósitos metálicos es más rápido que la transferencia de los electrones al oxígeno desde TiO_2 o su recombinación con los huecos (41, 81, 82). Por tanto, los depósitos de plata en la superficie mejoran la fotoactividad por acelerar la transferencia de los electrones atrapados en los depósitos metálicos a las moléculas de oxígeno disueltas (5).

Al pasar de un contenido de 0.1% de plata a 0.3% se produce una mejora muy significativa en cuanto a la degradación que se mantiene prácticamente constante para los mayores contenidos de plata testados. Esta estabilidad indica que la cantidad de huecos y electrones efectivos que proporciona un depósito de 0.3% de plata es suficiente para la degradación de una concentración inicial de 50 ppm de fenol. Esto hace suponer que el paso limitante de velocidad sería en este caso la degradación del fenol con los huecos fotogenerados (46).

Con respecto a la mineralización (véase Figura 6) el comportamiento es muy diferente. Cuando se pasa de un contenido en plata de 0.1% a 0.3% la mineralización mejora llegando a ser superior a la obtenida por TiO_2 -ht600. Sin embargo, a contenidos mayores de 0.3% vuelve a descender por debajo de TiO_2 -ht600. Parecer ser que porcentajes altos de plata van en detrimento de la degradación de los intermedios del fenol.

En definitiva, en base a los resultados de degradación y mineralización, el contenido en plata de 0.3% resulta ser el óptimo.

%Ag	xAg-iTiO ₂		xAg-fTiO ₂	
	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^4 / Mm \cdot s^{-1}$	$k^o \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^4 / mM \cdot s^{-1}$
0.3	6.18	4.52	5.46	3.90
1.0	6.30	3.89	4.53	3.55

Tabla 5: Comparación de las constantes de degradación y mineralización de fenol (C_o 50 ppm) con los fotocatalizadores con un contenido de 0.3 y 1.0% de plata obtenidos por impregnación y fotodeposición ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ fotocatalizador, pH_0 5).

En la Tabla 5 se recoge una comparación de la fotoactividad de las muestras obtenidas por fotodeposición y las obtenidas por impregnación. Las muestras obtenidas por impregnación presentan valores ligeramente superiores tanto en degradación como en mineralización. Estas diferencias son atribuidas por algunos autores a que cuanto menor es el tamaño de los depósitos

de plata atrapan más rápidamente los huecos favoreciendo la recombinación (46). Sin embargo hay autores que tratan de justificar las diferencias en fotoactividad en base al estado de oxidación de la plata en la superficie del semiconductor después de su deposición. Como ya hemos indicado, en los fotocatalizadores obtenidos por fotodeposición hay un mayor contenido de plata metálica y en los obtenidos por impregnación de plata oxidada. De tal manera que los fotocatalizadores $x\text{Ag-iTiO}_2$ tienen mayor capacidad para reducir la recombinación electrón/hueco debido a que los iones plata consumen electrones reduciéndose a plata metálica (46, 36, 40).

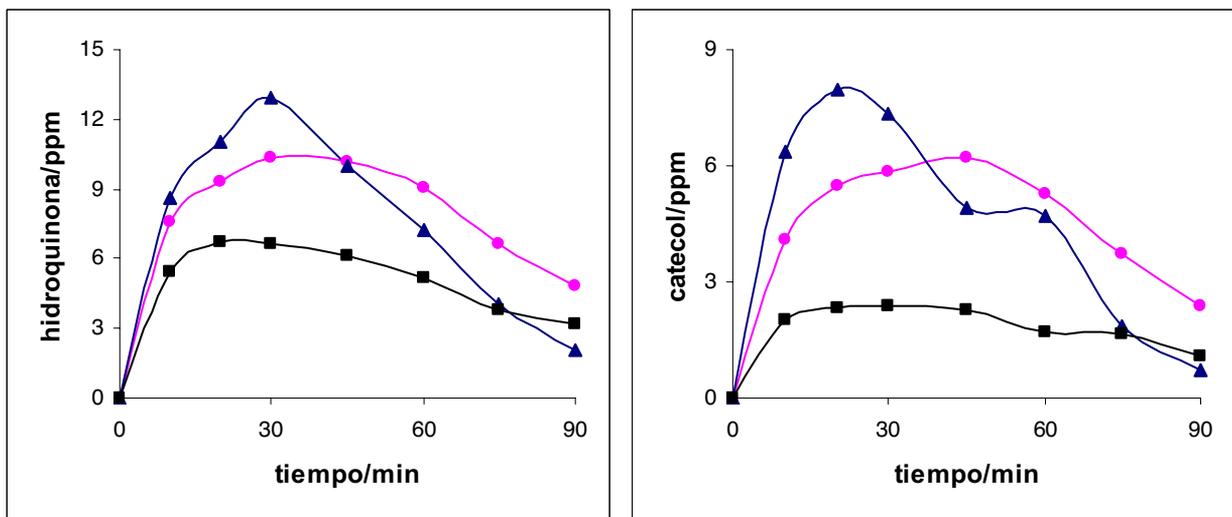


Figura 7: Perfil de hidroquinona y catecol en la degradación de fenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de: (■) $\text{TiO}_2\text{-ht600}$, (▲) 0.3iAg-TiO_2 y (●) 0.3fAg-TiO_2 .

En la Figura 7, se representa la evolución de los intermedios, hidroquinona y catecol, formados durante la degradación de fenol. Se observa como para los fotocatalizadores 0.3Ag-TiO_2 se alcanzan mayores concentraciones de ambos intermedios que para $\text{TiO}_2\text{-ht600}$. Además, se observa que las concentraciones son mayores para 0.3Ag-iTiO_2 que para 0.3Ag-fTiO_2 .

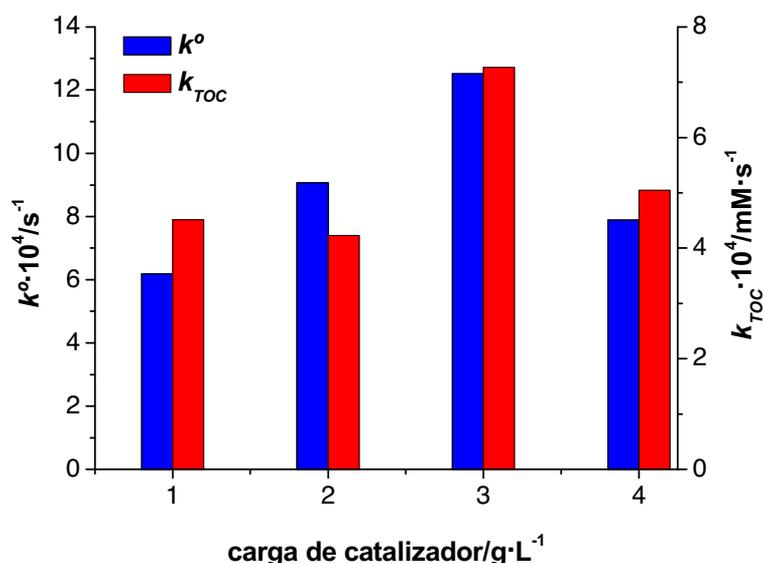


Figura 8: Constantes de velocidad de degradación (k°) y constantes de mineralización (k_{TOC}) para la degradación de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) a diferentes cargas de 0.3Ag-iTiO₂.

En la Figura 8 se representa el efecto de la carga del fotocatalizador 0.3Ag-iTiO₂ en la degradación del fenol. Se observa que al igual que sucedía con TiO₂-ht600 (Capítulo 7), al aumentar la carga del fotocatalizador se obtiene una mejora de la degradación y de la mineralización. Este incremento en la degradación hasta una carga de 3 g·L⁻¹ es debido al aumento de los centros activos y de adsorción disponibles (62). Sin embargo, cuando la carga de fotocatalizador aumenta por encima de este valor óptimo, las velocidades disminuyen debido a que el aumento de la turbidez de la suspensión impide la penetración de la luz (83-85).

fotocatalizador	$k^\circ \cdot 10^4 / s^{-1}$	$k_{TOC} \cdot 10^4 / mM \cdot s^{-1}$
TiO ₂ -ht600	7.43	7.22
0.3Ag-iTiO ₂	12.52	7.27

Tabla 6: Comparación de las constantes de velocidad de degradación y mineralización de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) para los óptimos de carga de los fotocatalizadores TiO₂-ht600 (2 g·L⁻¹) y 0.3Ag-iTiO₂ (3 g·L⁻¹).

Observamos que el óptimo de carga para el fotocatalizador 0.3Ag-iTiO₂ es mayor que en el caso del fotocatalizador TiO₂-ht600, 3 g·L⁻¹ vs 2 g·L⁻¹, y que la velocidad de degradación del fenol se ve considerablemente aumentada tal y como se recoge en la Tabla 6. De ahí que se observe una mayor concentración de intermedios para el caso 0.3Ag-iTiO₂ (véase Figura 9)

aunque los máximos de concentración no están desplazados a tiempos más cortos. Los perfiles de los intermedios justifican que las velocidades de mineralización de $\text{TiO}_2\text{-h600}$ y 0.3Ag-iTiO_2 no presenten diferencias significativas.

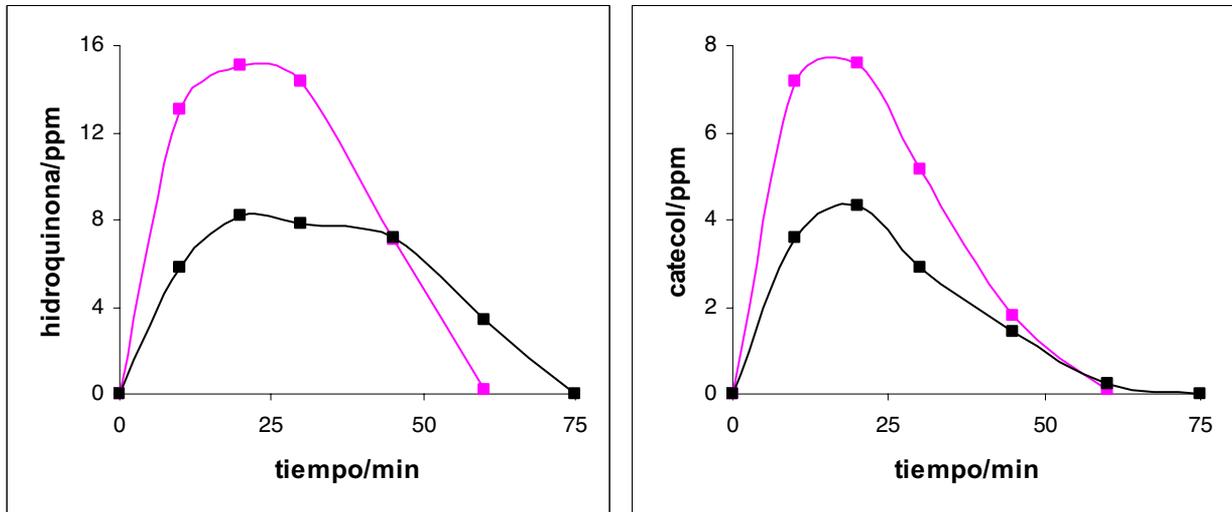


Figura 9: Perfil de hidroquinona y catecol en la degradación de fenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) en los óptimos de carga de: (■) $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y (■) 0.3Ag-iTiO_2 ($3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

8.3.5.2 Estudios de reutilización

En la Figura 10(A) se observa que la reutilización de los fotocatalizadores con depósitos metálicos superficiales conlleva una disminución de su eficiencia (73) más evidente en la mineralización que en la degradación del contaminante. Mientras que tras el primer uso solo permanece un porcentaje de 9% de materia orgánica remanente en disolución tras 90 min, en el segundo uso este porcentaje aumenta al 18%. Esta disminución de eficiencia es debida a dos factores: por un lado al aumento relativo de la plata reducida en los depósitos superficiales al inicio del segundo uso debido a su reducción durante el ensayo fotocatalítico (24) y por otra parte, a la pérdida de depósito de plata como fue observado por medida de absorción atómica (véase Figura 10(B)). Justo antes de iluminar, después del período de 30 min en oscuridad para llegar al equilibrio de adsorción, se observa una cantidad importante de plata solubilizada en el medio. Durante la iluminación casi toda la plata vuelve al fotocatalizador por fotoreducción sin embargo, permanece un remanente que oscila en torno a los 20 ppb.

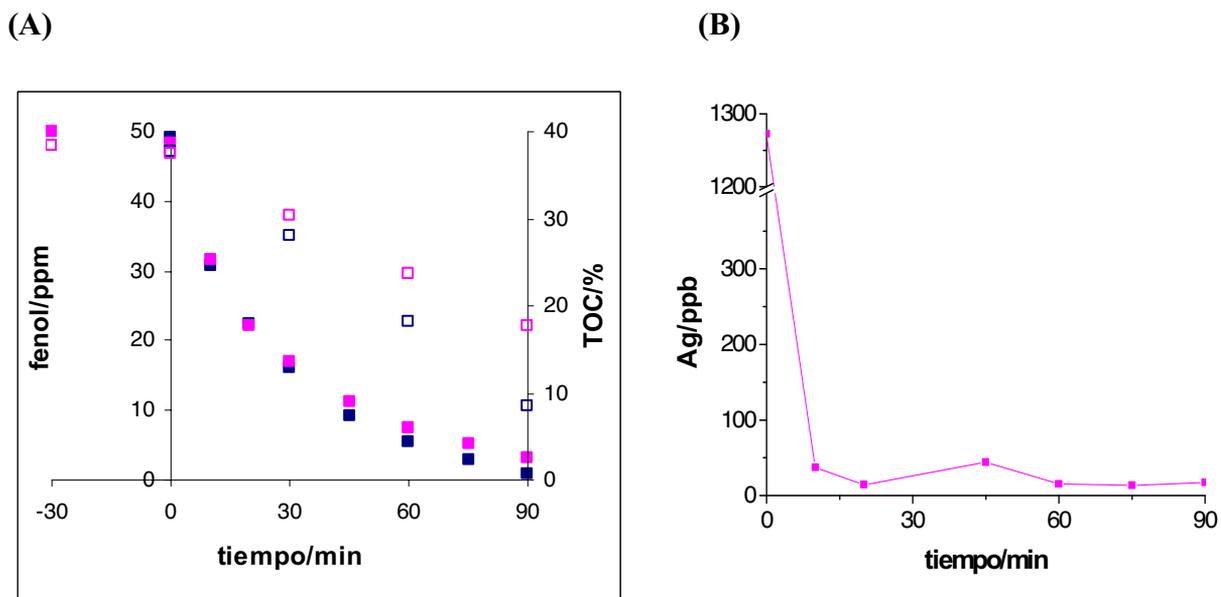


Figura 10: (A) Perfil de degradación (símbolos rellenos) de fenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) para $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $0.3\text{Ag}\text{-iTiO}_2$: (■) 1^o uso y (■) 2^o uso. También se han representado las respectivas mineralizaciones (símbolos vacíos). (B) Concentración de Ag en el medio durante el 1^o uso.

8.3.5.3 TiO₂ Degussa P25

Algunas publicaciones muestran como no siempre la modificación de la superficie del fotocatalizador por deposición metálica mejora la actividad, a veces la empeora o simplemente no la modifica. En este sentido, las propiedades de la superficie del semiconductor a modificar son determinantes (86).

Se han reportado trabajos en los que la actividad fotocatalítica del TiO₂ Degussa P25 mejora con la deposición de metales (5) y otros en los que su fotoactividad se ve disminuida (87). En la Figura 11 se observa que la modificación aquí presentada para el TiO₂ Degussa P25 por impregnación de plata hace disminuir su reactividad. También se presenta la actividad del fotocatalizador comercial calcinado pero sin metalizar dejando sin lugar a dudas que la reactividad de éste disminuye por la deposición de plata más que por el proceso de calcinación. Esto indica que, la presencia de plata actuando como sumidero de electrones no puede aumentar mucho más la eficiencia de la separación de carga que ya está suficientemente optimizada con la estructura del propio fotocatalizador, las fases que lo componen y cómo están interconectadas. Así pues, la modificación de la superficie producida por la deposición de plata inhibe la actividad posiblemente por un bloqueo de los centros activos (87).

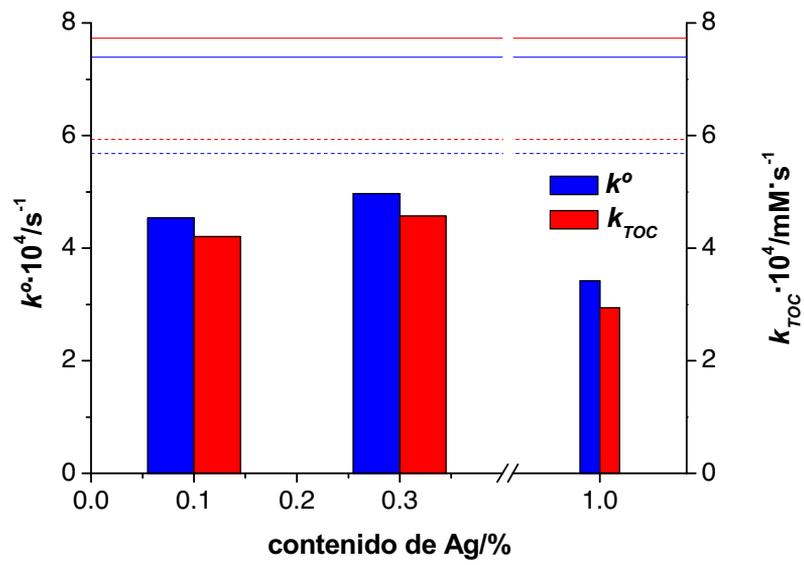


Figura 11: Constantes de velocidad de degradación (k°) y constantes de mineralización (k_{TOC}) para $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $x\text{Ag-iP25}$ (C_0 fenol 50 ppm, pH_0 5). También se representa TiO_2 Degussa P25 (—) y TiO_2 Degussa P25 calcinado a 400°C (---).

8.4 CONCLUSIONES

- En general, la deposición de plata no modifica el patrón de difracción de TiO_2 -ht600 ni de TiO_2 Degussa P25, dejando inalterada la proporción de fases anatasa/rutilo y los tamaños de cristal de ambas fases. Sin embargo, da lugar a una disminución de la superficie del fotocatalizador por la penetración en sus poros.
- La fotodeposición da lugar a un mayor contenido de Ag^0 en los depósitos mientras que la impregnación da lugar a mayor cantidad de plata oxidada.
- La presencia de los depósitos de plata no solo producen una mayor absorción en el visible sino también en altos contenidos da lugar a una disminución de los valores de *band gap*.
- Las bandas de absorción de los plasmones de plata son más evidentes en las muestras obtenidas por impregnación a pesar de su menor contenido de Ag^0 . Esto se debe a que los depósitos obtenidos por impregnación presentan mayor tamaño de acuerdo al estudio de microscopía. Sin embargo, en ambos tipos de muestras los depósitos presentan heterogeneidad en tamaño.
- Los análisis de EDX ponen en evidencia una mayor heterogeneidad en la distribución de los depósitos de plata en TiO_2 -ht600 que sobre TiO_2 Degussa P25. Esto es debido a la incapacidad de TiO_2 -ht600 de formar suspensiones estables más adecuadas para estos tipos de deposición por vía húmeda. Por otra parte, la dispersión de los depósitos en la superficie es muy similar para ambos métodos y los depósitos se encuentran fundamentalmente en los bordes de las partículas de TiO_2 -ht600.
- La deposición de plata por impregnación o fotodeposición en TiO_2 -ht600 mejora su fotoactividad con respecto a la degradación del fenol en el intervalo de 0.3-5% de plata. Sin embargo, con respecto a la mineralización se observan peores resultados salvo para 0.3%, siendo ésta la carga óptima de plata. Sin embargo el TiO_2 Degussa P25 ve disminuida su actividad para cualquier caso.

- La impregnación llevó a unos resultados de actividad ligeramente superiores que la fotodeposición debido a la mayor capacidad de la plata oxidada para producir la separación e^-/h^+ .
- La reutilización de estos fotocatalizadores produce una disminución importante de la eficiencia de mineralización. Esta pérdida es debida a dos factores: el aumento de plata reducida presente en el fotocatalizador al inicio del segundo ensayo y la pérdida de plata por su propia solubilización en el medio de reacción.
- La carga óptima del fotocatalizador $0.3Ag-iTiO_2$ es $3g \cdot L^{-1}$ frente a los $2g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2-ht600$. La constante de velocidad de degradación es mucho mayor para el primero sin embargo, la mineralización es prácticamente igual debido a que los fotocatalizadores con plata producen mayor concentración de intermedios.

8.5 REFERENCIAS

1. A. Sclafani, J. M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 113 (1998) 181.
2. A. Wold, Chem. Mater. 5 (1993) 280.
3. V. Subramanian, W. Wolf, P. Kamat, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 11439.
4. C. Y. Wang, C.Y. Liu, X. Zheng, J. Chen, T. Shen, Colloid Surf. A 131 (1998) 271.
5. C. Minero, Catal Today 54 (1999) 205.
6. G. Mele, R. del Sole, G. Vasapollo, E. Garcia-Lopez, L. Palmesano, M. Schiavello, J. Catal. 217 (2003) 354-342.
7. A. diPaola, E. García-Lopez, G. Marci, C. Martin, L. Palmesano, V. Rives, A. M. Venecia, Appl. Catal. B: Environ, 48 (2004) 223.
8. J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6028.
9. A. Henglein, J. Phys. Chem. 83 (1979) 2209.
10. J. M. Herrmann, in: R. T. K. Baker, S. J. Tauster, J.A. Dumesic (eds.) Strong Metal-Support Interactions, ACS Symposium Series, vol. 298, 1986, p.200.
11. J. Disdier, J. M. Herrmann, P. Pichat, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77 (1981) 2815.
12. S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, Water Res. 38 (2004) 3001-3008.
13. P. Pichat, Photocatal. Environ. (1988) 399.
14. A. Sclafani, M. N. Mozzanega, P. Pichat J. Photochem. Photobiol. A 59 (1991) 181.
15. A. Orlov, D. A. Jefferson, N. Macleod, R. M. Lambert, Catal. Lett. 92 (2004) 41.
16. T. Sano, S. Kutsuna, N. Negishi, K. Takeuchi, J. Mol. Catal. A: Chem. 189 (2002) 263.
17. M. I. Litter, Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89.
18. C. Crittenden, J. Liu, D. W. Hand, D. L. Perram, Water Res. 31 (1997) 429-438.
19. B. Kraeutler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4317.
20. S. Zheng, L. Gao, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 512.
21. V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Petrov, Catal. Commun. 5 (2004) 759-763.
22. E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 154 (2003) 195-201.
23. J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Catal. 113 (1988) 72.
24. M. Lindner, J. Theurich, D. W. Bahnemann, Water Sci. Technol. 35 (1997) 79.
25. V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 266-271.
26. M. R. Sahyun, N. Serpone, Langmuir 132 (1997) 55082.

27. M. Jing, X. Zhang, S. Nishimoto, Z. Liu, D. A. Tryk, A. V. Emeline, T. Nurakami, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 658-665.
28. N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 258 (2006) 124-132.
29. L. Ren, Y. P. Zeng, D. Jiang, *Catal. Commun.* 10 (2009) 645-649.
30. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676-1680.
31. J. M. Hermann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. G. Elipe, A. Fernández, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 219.
32. E. Stathatos, P. Lianos, P. Falaras, A. Siokou, *Langmuir* 16 (2000) 2398.
33. A. V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 906-913.
34. A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5457-5471.
35. C. Sahoo, A. K. Gupta, A. Pal, *Dyes Pigments* 66 189-196 2005.
36. A. Özkan, M. H. Özkanm, R. Gürkan, M. Akcay, M. Sökmen *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 163 (2004) 29-35.
37. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, *Global Nest Journal* 10 (2008) 1-7.
38. S. Chen, U. Nickel, *Chem. Commun.* 2 (1996) 133.
39. F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran, P. P. Zamora, *Chemosphere* 40 (2000) 427.
40. S. Chen, U. Nickel, *Chem. Commun.* 2 (1996) 133.
41. Y. Liu, C. Liu, Q. Rong, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 7.
42. M. M. Kondo, W. F. Jardim, *Water Res.* 25 (1991) 823-827.
43. F. Denny, J. Scout, K. Chiang, W. Y. Teoh, R. Amal, *J. Mol. Catal. A* 263 (2006) 93.
44. B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151.
45. U. Simeón, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 247.
46. B. Kraeutler A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2239.
47. M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
48. D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 223.
49. S. K. Lee, A. Mills, *Platinum Metals Rev.* 47 (2003) 61.
50. J. Lee, W. Choi, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7399.
51. J. F. Weaver, G. B. Hoflund, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8519.
52. L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3190.

53. R. I. Bickley, J. S. Lees, J. D. Tilley, L. Palmesano, M. Schiavello, J. Chem. Soc. Faraday Trans 88 (1992) 377.
54. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie: Parkin-Elmer, 1992. p.172.
55. H. Tada, T. Ishida, A. Takao, S. Ito, Langmuir 20 (2000) 7898-9000.
56. I. Chorkendorff, J.W. Niemanstsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
57. J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6028-6034.
58. E. Szafo Bardos, H. Czili, A. Horvath, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 154 (2003) 195-201.
59. H. Gerisher, A. Heller, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 113-121.
60. P. Pichat, J. M. Herrmann. Adsorption-desorption, related mobility and reactivity in photocatalysis in: E. Pelizzetti, N. Serpone (eds.), Photocatalysis: Fundamentals and applications, New York, Wiley, 1989, 217-251
61. J. M. Herrmann, W. Mu, P. Pichat, in: M. Guisnet (ed.), Heterogeneous catalysis and fine chemicals II, Amsterdam: Elsevier 1991 405-420
62. M. D. Driessen, R.bH. Grassian, J. Phys. Chem 102 (1998) 1418-1423.
63. L. Yuexiang, L. Gongxvan, L. Shuben, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 152 (2002) 219-228.
64. P. Pichat, in: M. Schiavello (ed.), Photocatalysis and Environment: Trends and Applications, NATO Advanced Study Institute on New Trends and Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston, 1993, 399.
65. H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. Chan Bae, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 163 (2004) 37.
66. X. Z. Li, F. B. Li, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 2381.
67. G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, Thin Solid Films 277 (1996) 147.
68. G. Lassaletta, A. R. González-Elipe, A. Justo, A. Fernandez, F. J. Ager, M. A. Respaldiza, J. G. Soares, M. F. Da Silva, J. Mater. Sci. 31 (1996) 2325.
69. M. Huang, E. Tso, A. K. Datye, M. R. Prairie, M. M. Satnge, Environ, Sci. Technol. 30 (1996) 3084.
70. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid Stat. Chem. 32 (2004) 33-177.
71. H. M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, J. Chem. Eng. 113 (2005) 65-72.
72. S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiye, J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1986) 661.
73. S. Nishimoto B. Ohtanim, H. Shirai, T. Kagiya, J.Chem. Soc Faraday Trans 81 (1985) 61.

74. B. Ohtani, K. Kakimoto, H. Miyadzu, S. Nishimoto, T. Kagiya *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5773. 17.
75. V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 148 (2002) 233.
76. H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. Chan Bae, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 163 (2004) 37.
77. S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2004) 109.
78. R. Wang, J. H. Xin, Y. Yang, H. Liu, L. Xu, J. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 312.
79. T. T. Y. Tan, C.K. Yip, D. Beydoun, R. Amal, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 179.
80. C. He, Y. Xiong, J. Chen, C. Zha, X. Zhu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 71.
81. Y. Liu, C. Liu, Q. Rong, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 7.
82. C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran, P. P. Zamora, *Chemosphere* 40 (2000) 427.
83. N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, *J. Photochem. Photobiol. A.* 168 (2004) 39-45.
84. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, *Chem Eng J.* 127 (2007) 167-176
85. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, *Hazard. Mater.* 140 (2007) 257-263.
86. R. P. S. Suri, J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram, M. E. Mullins, *Water Environ. Res.* 65 (1993) 665.
87. M. C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 43-49.

**Modificación de la
síntesis mediante la
incorporación de ácidos**

9.1 INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el método sol-gel permite obtener materiales de tamaño y estructura uniformes (1). En este método, las etapas sobre las que se pueden producir más variaciones son la etapa de hidrólisis y la etapa de condensación, de las que dependerá la calidad del gel formado. La hidrólisis de cualquier alcóxido de un metal de transición es muy rápida. Tanto la hidrólisis como la condensación comienzan inmediatamente al contacto con el agua o humedad. Una hidrólisis demasiado rápida conduce a la formación de un material pobremente estructurado. El uso de disolventes no acuosos es una forma de evitar este problema. Además, aditivos, tales como electrolitos (2), polímeros (3-10), celulosa (11), surfactantes (12-19), aminas (20-22) y ligandos complejantes (23, 24), han sido empleados para modificar la reactividad de los precursores metálicos, para inhibir las reacciones de condensación y obtener fases monodispersas de partículas de tamaño controlado. Otra alternativa para controlar las velocidades de hidrólisis conlleva el uso de catalizadores ácidos o básicos (25-32). Los ácidos son una buena alternativa a la mayoría de los retardantes de las etapas de la síntesis sol-gel que suelen ser altamente corrosivos y tóxicos, de tal manera, que el proceso se vuelve más amigable con el medio ambiente y la industria. La cantidad de ácido o base añadido o el pH del sistema, afecta al estado de los productos hidrolizados en cualquiera de sus formas: sol, gel y precipitado. La presencia de catalizadores ácidos promueve la reacción de hidrólisis en contra de la reacción de condensación. En presencia de ciertas concentraciones de ácido, el proceso de gelificación es retrasado y se forma un sol translúcido en lugar de un precipitado blanco (33). En estos casos, el ácido no solo actúa como un catalizador ácido, sino también como un electrolito que evita el crecimiento de partícula o la aglomeración a través de la repulsión electroestática (34). Como el punto isoeléctrico del TiO_2 es pH 5-7 (35), en un medio ácido la superficie se carga positivamente ayudando a mantener las partículas dispersas. Por tanto, los ácidos no solo influyen en la actividad fotocatalítica por aumentar el número y fuerza de los centros ácidos superficiales (36-40) sino también influyen en otras propiedades estructurales.

El primer paso de la hidrólisis conduce a la formación de $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ que son estables en fuertes condiciones ácidas. Estas especies no son capaces de condensar debido a su carga positiva (34). Cuando la acidez no es suficientemente baja para estabilizar los precursores, se produce la desprotonación formando $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, que tampoco condensa probablemente debido a una espontánea oxolación intramolecular produciendo $[\text{TiO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ (41, 42). La condensación para formar las fases anatasa y rutilo comienza cuando la acidez es suficientemente baja para permitir la desprotonación a $[\text{TiO}(\text{OH})(\text{OH}_2)_4]^+$, que puede conducir a la deoxolación intramolecular formando $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$ dependiendo del pH. A menores valores de pH la deoxolación no ocurre y la oxolación conduce a crecimiento lineal a lo largo del

plano ecuatorial de los cationes. Esta reacción seguida de oxolación entre las cadenas lineales resultantes conduce a la formación de rutilo. A mayores pH cuando la deoxolación tiene lugar, la condensación puede proceder a lo largo de las direcciones apicales, conduciendo a la formación de cadenas torcidas de estructura anatasa. En otras palabras, la estructura del catión precursor, que es afectado por el pH del medio, determina la estructura del cristal resultante (34, 43-47). Yanagisawa y colaboradores (48) determinaron que la fase rutilo aumenta con el aumento de pH de la disolución, pero también es influenciada por el contraion. Así pues, los iones sulfato muestran un fuerte enlace a los átomos de titanio que inhibe el reagrupamiento estructural y la siguiente transformación de fase, resultando en una mayor energía de activación para la cristalización y la formación de rutilo favoreciendo la formación de la estructura anatasa (49, 50). Está bien documentado que NO_3^- y Cl^- presentan menos afinidad por los átomos de titanio que CH_3COO^- y SO_4^{2-} en solución acuosa (51). En definitiva, los grupos superficiales obtenidos en la síntesis húmeda influyen en la evolución posterior de estos materiales.

En este capítulo se modifica la síntesis sol-gel y sol-gel/hidrotermal desarrollada en el Capítulo 7 con objeto de mejorar la actividad de los fotocatalizadores resultantes. La modificación consiste en la incorporación de los ácidos HSO_4 , HNO_3 , HF y HAc al proceso de síntesis. Se obtiene una comparativa del efecto de estos ácidos en las características estructurales y la actividad de los fotocatalizadores obtenidos.

9.2. SÍNTESIS

La síntesis empleada para la obtención de estos fotocatalizadores es similar a la descrita en el Capítulo 7, con la diferencia de que el agua es acidificada con ácido antes de añadir la mezcla isopropanol-tetraisopropóxido de titanio. Los ácidos usados son HSO₄ (Panreac 96% ref. 211058), HNO₃ (Normapur VWR 69% ref. 20425), HAc (Panreac >99.8% ref. 361008) y HF (Panreac 40% ref. 213070). En todos los casos se usaron dos volúmenes del ácido concentrado (1 y 5 mL) y para cada volumen se obtuvieron dos series de muestras: tratadas o no hidrotermalmente. En la Tabla 1 se recoge el pH que le corresponde a la fase acuosa para cada caso. La forma de denominar a los fotocatalizadores es idéntica a la usada en el Capítulo 7 añadiendo *S* por sulfúrico (TiO₂S), *N* por nítrico (TiO₂N), *A* por acético (TiO₂A) y *F* por fluorhídrico (TiO₂F). Además, se indica el volumen de ácido utilizado en la síntesis con el número 1 ó 5. Como ejemplo, 1TiO₂F-ht600 corresponde a un fotocatalizador sintetizado en presencia de 1mL HF concentrado en la fase acuosa, que ha sido tratado hidrotermalmente y posteriormente calcinado a 600°C.

ácido	volumen/mL	concentración/M	pH
H ₂ SO ₄	1	0.040	1.2
	5	0.200	0.7
HNO ₃	1	0.035	1.5
	5	0.173	0.8
HAc	1	0.019	3.0
	5	0.096	2.7
HF	1	0.050	2.9
	5	0.250	3.2

Tabla 1: Concentraciones y valores de pH de la fase acuosa acidificada usada para la síntesis de los fotocatalizadores.

En todos los casos, se observó que la hidrólisis y condensación ocurrieron rápidamente. Sin embargo, en el caso del HNO₃ a la mayor concentración se observó una redisolución durante el período de envejecimiento dando lugar a un sol translúcido.

9.3 EFECTO DEL ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄)

Son muchos los artículos que tratan el efecto del ácido sulfúrico en la actividad de los fotocatalizadores (52-55). Según algunos autores se consigue una mejora de la fotoactividad por un aumento del número y de la fuerza de los centros ácidos superficiales (56-59) y de la adsorción de los compuestos orgánicos susceptibles de degradación (60). Por otra parte, Gomez y colaboradores (61) van más allá y sugieren que los grupos sulfato anclados en la superficie de la anatasa actúan como sumideros de electrones durante el proceso de fotoactivación. También existen autores que han observado una disminución de la fotoactividad (62, 63) por la presencia del sulfato. Ésta disminución es atribuida a la consumición de radicales hidroxilos para formar radicales SO₄⁻ que son menos oxidantes (64). Por último, autores (65-67) han observado que la actividad del TiO₂ es óptima cuando los grupos sulfato ya han sido eliminados de la superficie del fotocatalizador sugiriendo que ni las propiedades ácidas ni la capacidad de los grupos sulfato de atrapar electrones, son la razón de la mejora del comportamiento fotocatalítico. Para ellos, la razón es la estabilización de la fase cristalina anatasa en mayores temperaturas al mismo tiempo que se eliminan los defectos cristalinos presentes en la estructura que son responsables de la recombinación e⁻/h⁺.

Colón y colaboradores (67) dan una explicación detallada de la estabilización de la fase anatasa en presencia de ácido sulfúrico. El TiO₂ precursor en presencia de H₂SO₄ presenta una doble capa eléctrica de acuerdo con el modelo de Stern (68). TiO₂ presenta un exceso de protones en la capa difusa para compensar los aniones SO₄²⁻ retenidos en la superficie (69). La eliminación del agua y del exceso de grupos hidroxilo, fuertemente ácidos debido a la acidificación, se produce entre 400 y 600°C (69) generando vacantes de oxígeno que conducen a cationes Ti⁴⁺ insaturados. Los iones sulfato actúan como ligandos bidentados o tridentados completando la coordinación de Ti⁴⁺ y por tanto, estabilizando las vacantes de oxígeno en la subcapa. De esta manera, se inhibe el crecimiento de la fase rutilo que ocurre desde la superficie al *bulk* (70-73). Cuando los sulfatos se eliminan a temperaturas superiores las vacantes de oxígeno dejan de estar estabilizadas. Según algunos autores (67, 74), estas vacantes generarían estados electrónicos intermedios entre la banda de valencia y la de conducción, localizados a 0.75-1.18V justo debajo de la banda de conducción, produciendo absorción en el visible. Además, las vacantes de oxígeno actúan como sumideros de electrones (75) evitando la recombinación y los huecos libres migran a la superficie y llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas (76-78). Finalmente, a mayores temperaturas (>650°C), la estructura deja de ser estable de forma que se produce una rápida transformación de fase de anatasa a rutilo y la aniquilación de las vacantes.

9.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas de las series TiO₂S-filx y TiO₂S-htx respectivamente. Las únicas fases cristalinas que se observan son anatasa y rutilo excepto para la serie 5TiO₂S-filx. A 120°C junto al pico principal de la anatasa aparece otro que podría corresponder a la brookita pero no se tiene total seguridad ya que a 500°C aparece claramente junto a la anatasa sulfato de tionilo, TiO(SO₄). Cabe destacar que el sulfato de tionilo no se observa en 5TiO₂S-ht500 que es la muestra análoga con tratamiento hidrotermal.

En la Figura 3 se representa el porcentaje de rutilo para cada serie de fotocatalizadores en función de la temperatura. En las muestras 1TiO₂S-filx, la fase rutilo aparece desde la muestra sin calcinar manteniendo una *rutilización* constante en torno al 40% hasta los 500°C. A partir de ahí aumenta hasta alcanzar un 100% de fase rutilo a 650°C. Para la serie 5TiO₂S-filx, la aparición de la fase rutilo se retrasa hasta 650°C. Con esto, la fase anatasa alcanza una mayor cristalinidad en esta serie. A 675°C obtenemos un 23% de rutilo y a 700°C, 100%. La velocidad de *rutilización* entre 675 y 700°C aumentó considerablemente.

Tal y como ocurría en la síntesis sin ácido (Capítulo 7), el tratamiento hidrotermal aumenta la cristalinidad de las muestras, que se traduce en unos picos más intensos y mejor definidos en los difractogramas. Este hecho se observa principalmente para las muestras sin calcinar ya que la posterior calcinación minimiza estas diferencias.

Para las muestras con tratamiento hidrotermal, TiO₂S-htx, también se observa que para bajas concentraciones de sulfato, la fase rutilo aparece desde la muestra sin calcinar. La *rutilización* de esta serie sigue idéntica evolución que 1TiO₂S-filx obteniendo un 100% de rutilo para 650°C. De la misma forma, para mayores concentraciones de ácido, la fase rutilo retrasa su aparición a mayores temperaturas, en este caso a 600°C que es algo antes que para las muestras sin tratamiento hidrotermal. Este ligero adelanto de la evolución de la fase rutilo con respecto a la otra serie podría achacarse a que en las muestras con tratamiento hidrotermal no se forma la fase TiO(SO₄). Así pues, a 600°C se observa un 5.6% de rutilo que aumenta hasta 100% a 700°C. A 650°C la *rutilización* es de un 9.8%, y es en los últimos 50°C donde la conversión de fase anatasa a rutilo aumenta enormemente su velocidad, con un 52% a 675°C.

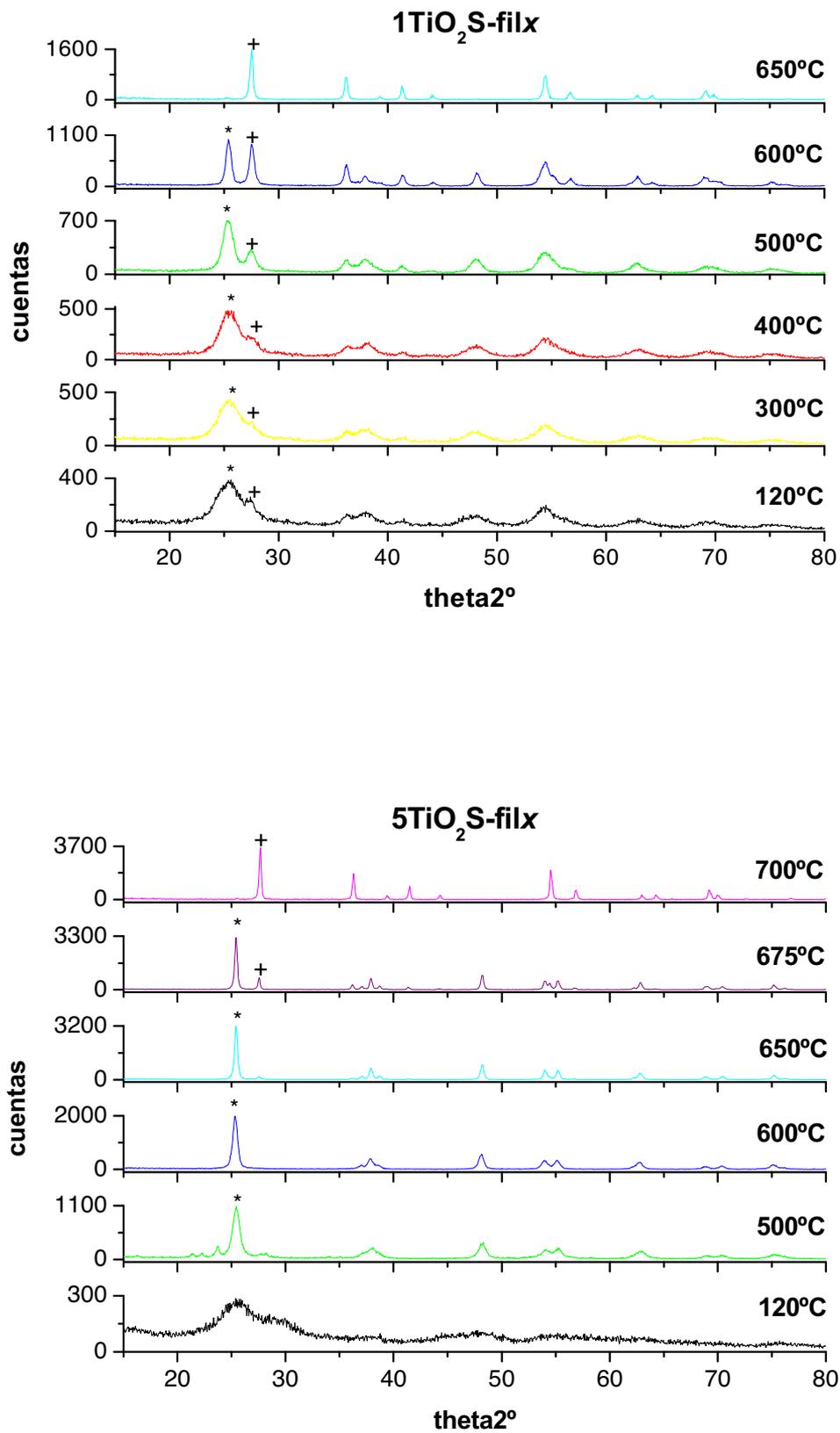


Figura 1: DRX de las series TiO₂S-filx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

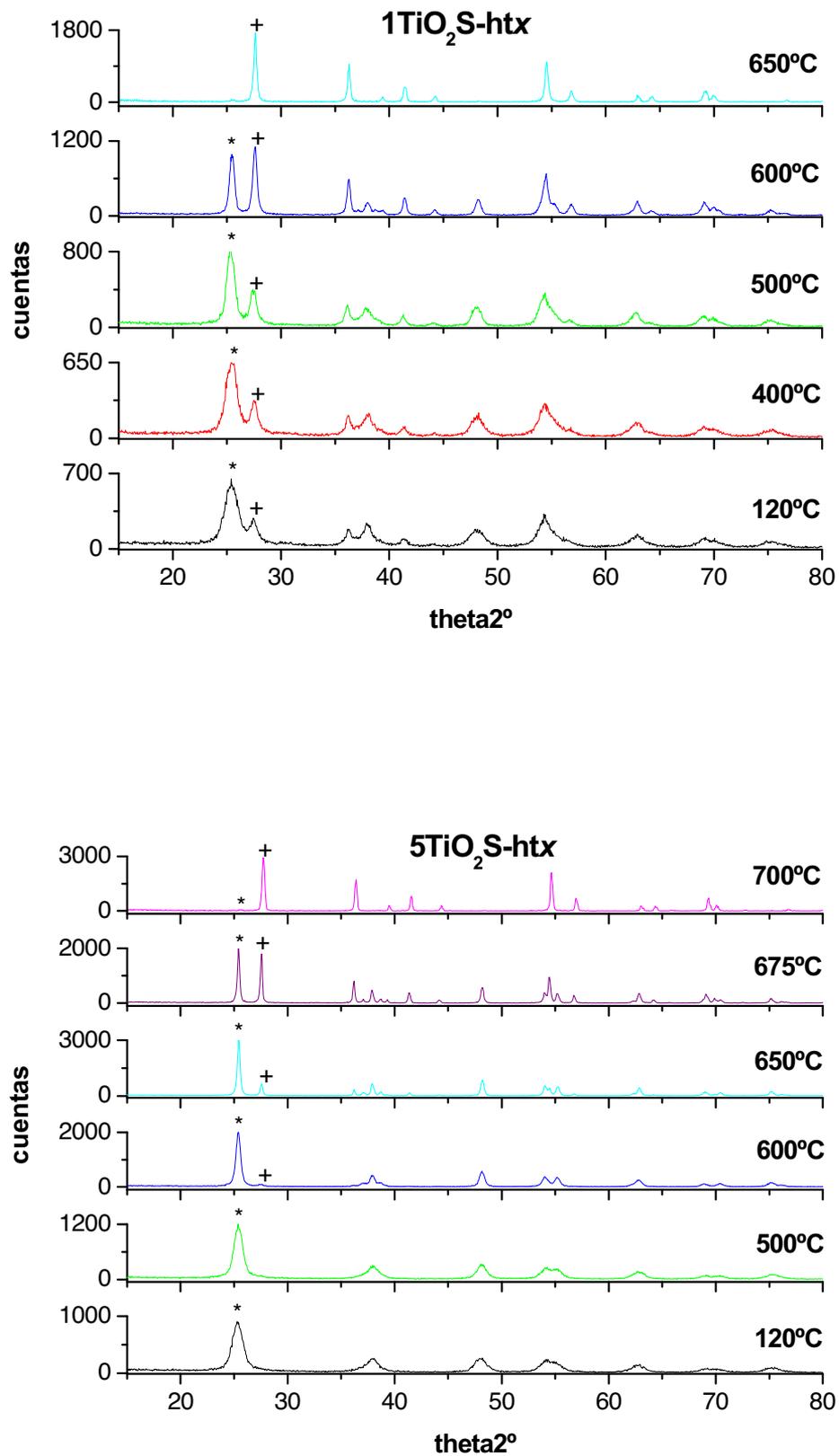


Figura 2: DRX de las series TiO₂S-htx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

En definitiva, el proceso de formación de rutilo se retrasa a mayores temperaturas para las series tratadas con mayor concentración de ácido sulfúrico, sean hidrotermales o no. Debido al retraso en la aparición de rutilo alcanzan una fase anatasa con mayor cristalinidad.

Como ya se ha mencionado en la introducción, los grupos sulfatos superficiales son capaces de estabilizar la estructura anatasa mediante la formación de enlaces con los cationes Ti^{4+} insaturados de la superficie. De esta forma, se impide la aglomeración de las vacantes de oxígeno que se van generando en el proceso de calcinación y que conduciría a la formación de la estructura cristalina más densa de rutilo. Sin embargo, tal y como se observa, la menor cantidad de sulfúrico ensayada más que producir un efecto inhibitorio sobre la *rutilización* al comparar estos DRX con los de las muestras sin tratar con sulfúrico (véase Capítulo 7), produce un efecto favorecedor. En conclusión, la concentración en la que el ácido sulfúrico es usado es determinante para el efecto que provoca en los fotocatalizadores (79).

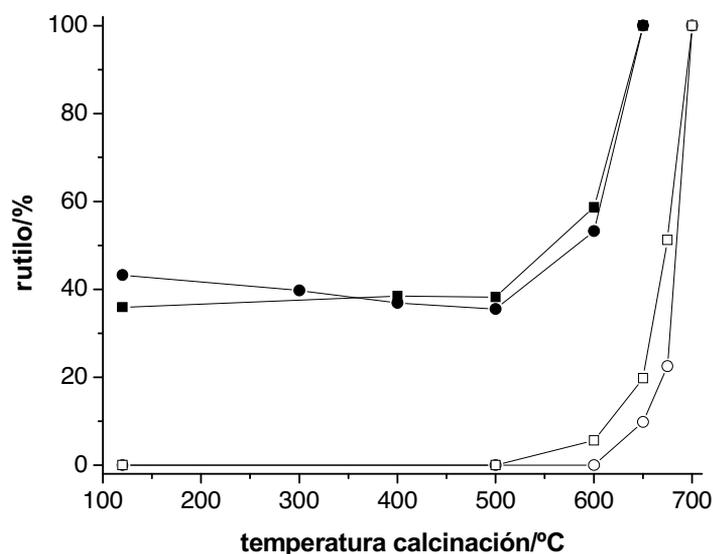


Figura 3: Porcentaje de rutilo en función de la temperatura de calcinación: (●) $1TiO_2S$ -filx, (○) $5TiO_2S$ -filx, (■) $1TiO_2S$ -htx y (□) $5TiO_2S$ -htx.

Los tamaños de cristal obtenidos a partir de DRX se recogen en la Tabla 2. Entre las muestras sin calcinación posterior, las muestras sin tratamiento hidrotermal presentan menor tamaño de cristal. Samantaray y colaboradores (30) también obtuvieron tamaños muy pequeños de cristal mediante un proceso sol-gel en presencia de sulfúrico debido a que los iones sulfato interaccionan con la titania e impiden el crecimiento de la partícula (30). Es sabido que la concentración de impurezas (entre ellas se puede considerar los sulfatos) retenida por la titania tratada hidrotermalmente es menor, de ahí que los cristales presenten mayor tamaño que sus

análogos sol-gel. Sin embargo, con la calcinación esas diferencias iniciales desaparecen. De hecho, si nos fijamos en las dos series tratadas con alta concentración de sulfúrico, hidrotermal y no hidrotermal, la fase rutilo aparece en ambos casos cuando la anatasa tiene un tamaño sobre 27-28 nm. Como sabemos, la estabilidad de fase es función del tamaño de cristal (80). Según Zhang y colaboradores (81) cuando el cristal está por debajo de 14 nm, la anatasa es más estable que el rutilo incluso a altas temperaturas.

1TiO₂S-filx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/nm	rutilo/nm
120	4	9
300	4	7
400	4	7
500	8	10
600	16	17
650	-	25
5TiO₂S-filx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/nm	rutilo/nm
120	3	-
500	12	-
600	17	-
650	27	23
675	31	38
700	-	36

1TiO₂S-htx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/nm	rutilo/nm
120	6	12
400	7	13
500	10	13
600	17	20
650	-	29
5TiO₂S-htx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/nm	rutilo/nm
120	8	-
500	9	-
600	18	-
650	28	33
675	34	41
700	-	38

Tabla 2: Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los DRX para las muestras TiO₂S-filx y TiO₂S-htx.

9.3.2 Superficie BET y distribución de tamaño de poro

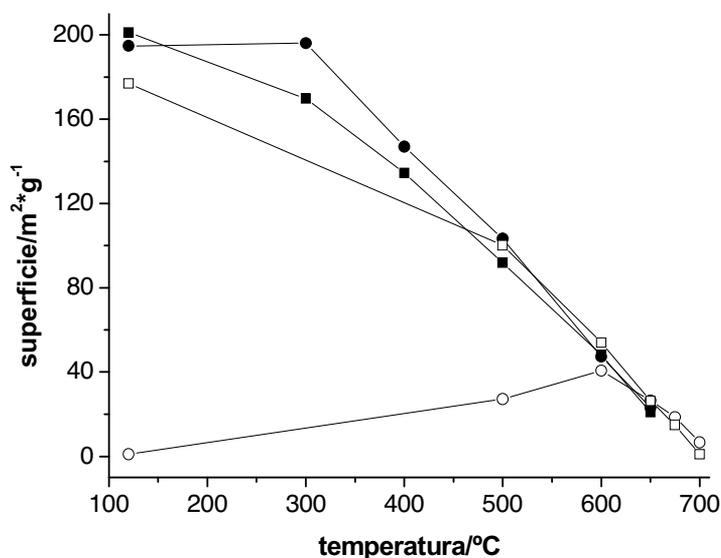


Figura 4: Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para: (●) 1TiO₂S-filx, (○) 5TiO₂S-filx, (■) 1TiO₂S-hlx y (□) 5TiO₂S-hlx.

En la Figura 4 se representa la evolución de la superficie con la temperatura. Se observa como los grupos sulfatos producen un efecto de estabilización de la superficie (65) de manera que no disminuye tan rápidamente con la temperatura de calcinación como sin la presencia del ácido (compárese con Capítulo 7, Figura 4).

A bajas temperaturas, la superficie de las muestras con menor cantidad de ácido son mayores tanto para las series tratadas hidrotermalmente como para las que no. Cabe destacar que la evolución inicial de la serie 5TiO₂S-filx es aumentar la superficie con la temperatura. Esto se debe a la reordenación de los átomos y el aumento de la cristalización de la fase anatasa con la formación y desaparición de TiO(SO₄). Sin embargo, la evolución de la superficie con la temperatura de calcinación es idéntica para todas las series a altas temperaturas.

En las Figuras 5 y 6 se muestran las distribuciones de volumen de poro para las series no tratadas y tratadas hidrotermalmente respectivamente. A la vista de los resultados, al igual que con la superficie también se observa un efecto estabilizador por parte de los sulfatos sobre la porosidad de las muestras (65). Se observa porosidad significativa a mayores temperaturas que sin su presencia (compárese con Capítulo 7, Figura 5).

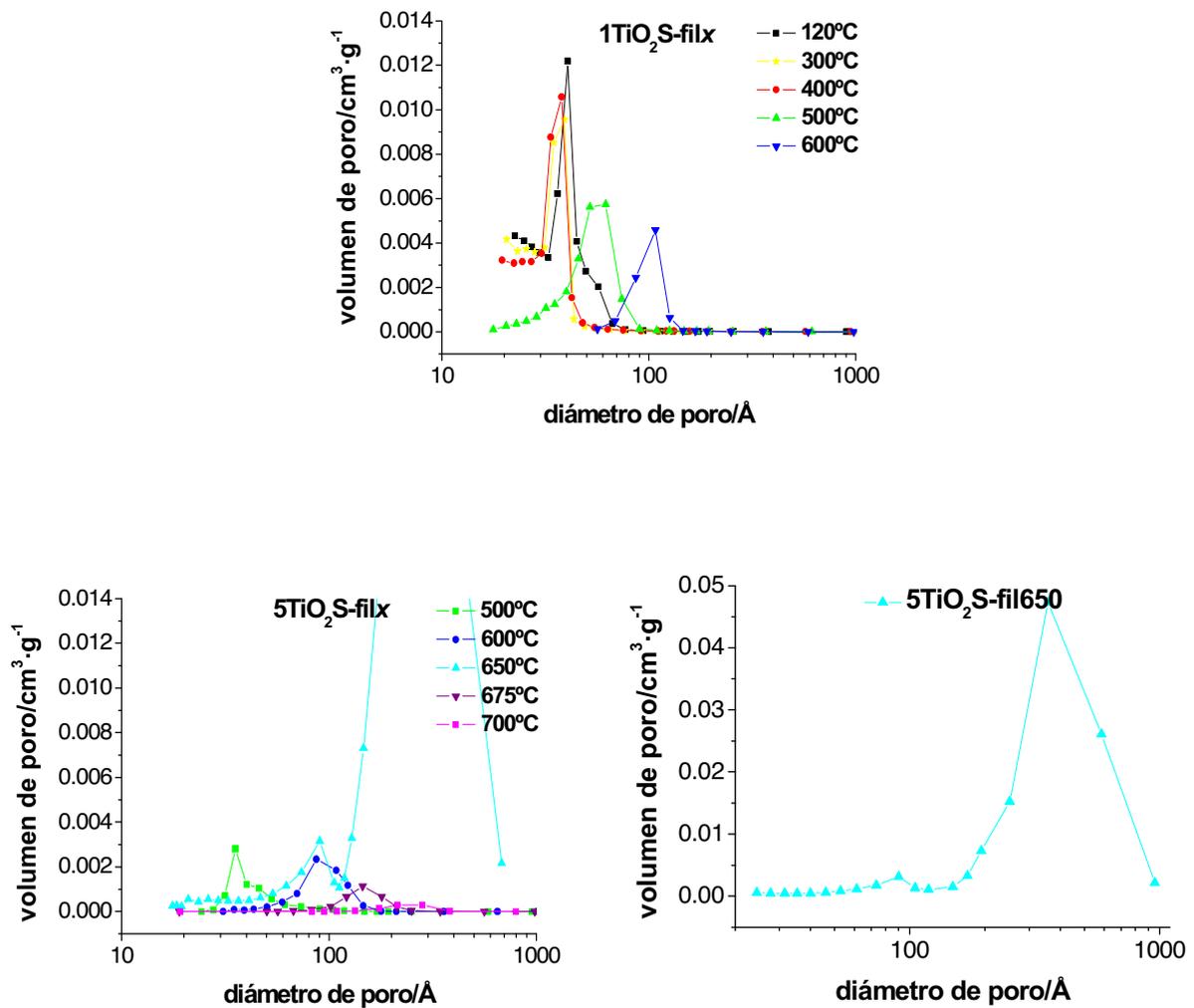


Figura 5: Distribución de diámetro de poro para las series 1TiO₂S-filx y 5TiO₂S-filx.

En general, como cabe esperar, el volumen de poro disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación y además, se desplaza hacia diámetros mayores.

Las muestras con baja concentración de ácido sulfúrico, con o sin tratamiento hidrotérmal, presentan una evolución de diámetro medio de poro muy similar, alcanzando un valor de 185Å para 1TiO₂S-fil650 y 178Å para 1TiO₂S-ht650. La serie 5TiO₂S-hTx presenta una evolución muy parecida pero con unos diámetros de poro ligeramente inferiores para análoga temperatura de calcinación. Los volúmenes de poro de estas tres series también presentan parecida magnitud y evolución. Sin embargo, la serie 5TiO₂S-filx presenta un comportamiento bastante diferente. Esta serie presenta unas magnitudes de volumen de poro muy inferiores al resto de las series a temperaturas inferiores a 600°C. De hecho, la muestra sin calcinar no presenta porosidad. A 650°C aumenta bruscamente y a partir de 675°C sí que presenta una evolución parecida a la serie 5TiO₂S-hTx. La muestra 5TiO₂S-fil650 presenta una distribución bimodal; presenta una baja

densidad de volumen de poro centrada en 90Å y una más importante centrada en 357Å. La formación y desaparición del sulfato de tionilo parecen ser las responsables de las peculiaridades observadas en la evolución de la distribución de poro con la temperatura de la serie 5TiO₂S-filx.

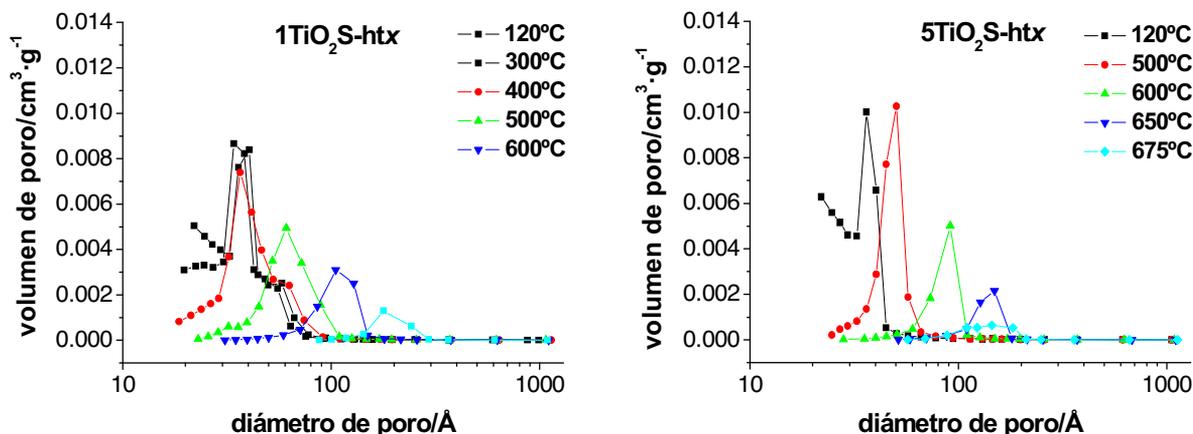


Figura 6: Distribución de diámetro de poro para las series 1TiO₂S-htx y 5TiO₂S-htx.

9.3.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

1TiO ₂ S-filx	
temperatura calcinación/°C	band gap/eV
120	3.03
300	3.07
400	3.06
500	3.04
600	2.99
650	2.94
5TiO ₂ S-filx	
temperatura calcinación/°C	band gap/eV
120	3.08
500	3.10
600	3.04
650	2.97
675	3.02
700	2.93

1TiO ₂ S-htx	
temperatura calcinación/°C	band gap/eV
120	3.05
400	3.00
500	3.02
600	2.98
650	2.92
5TiO ₂ S-htx	
temperatura calcinación/°C	band gap/eV
120	3.12
500	3.14
600	3.04
650	3.00
675	2.97
700	2.94

Tabla 3: Valores de band gap de las series TiO₂S-filx y TiO₂S-htx.

Las propiedades de absorción están relacionadas con la estructura cristalina y el tamaño del cristal. Igual que ocurre con las muestras $\text{TiO}_2\text{-filx}$ y $\text{TiO}_2\text{-htx}$, los *band gaps* de estas muestras disminuyen a medida que se *rutilizan* (véase Tabla 3) y además, son muy próximos o inferiores en todos los casos al correspondiente a TiO_2 Degussa P25 (3.09 eV) debido entre otros posibles factores al pequeño tamaño del cristal que presentan estas muestras. Para las muestras con mayor cantidad de ácido sulfúrico, debido a la estabilización de la fase anatasa a temperaturas superiores, la disminución del *band gap* está desplazada ligeramente a temperaturas más altas. En la Figura 7 representamos junto al espectro de absorción de TiO_2 Degussa P25, los de $5\text{TiO}_2\text{S-fil650}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-ht675}$ por ser los fotocatalizadores más parecidos en proporción de fases anatasa-rutilo al TiO_2 Degussa P25 y, se pone en evidencia, que estas muestras poseen una absorción mayor a longitudes de onda >400 nm que el TiO_2 Degussa P25. Esto es debido posiblemente a las vacantes de oxígeno que son los defectos más comunes formados durante la preparación y/o calcinación y que se estabilizan por la presencia de sulfatos superficiales. Además, las vacantes de oxígeno están favorecidas en las altas relaciones superficie/volumen que presentan estos fotocatalizadores.

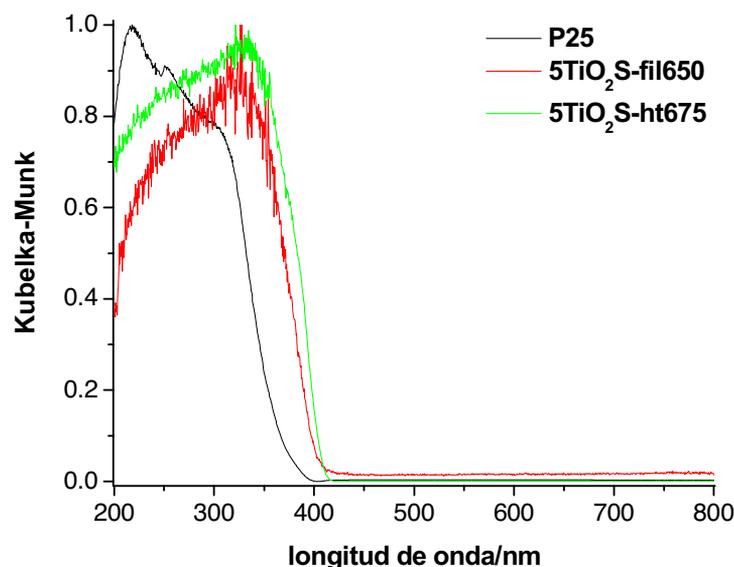


Figura 7: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de TiO_2 Degussa P25, $5\text{TiO}_2\text{S-fil650}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-ht675}$.

9.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

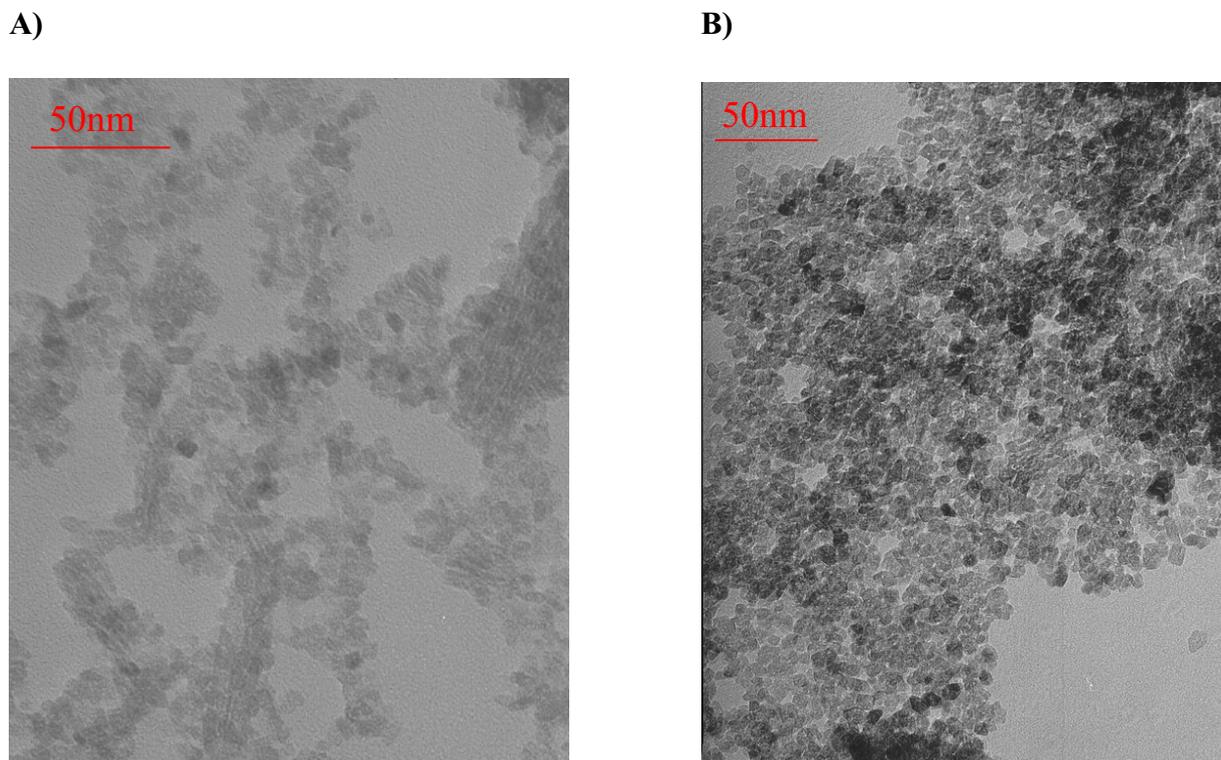
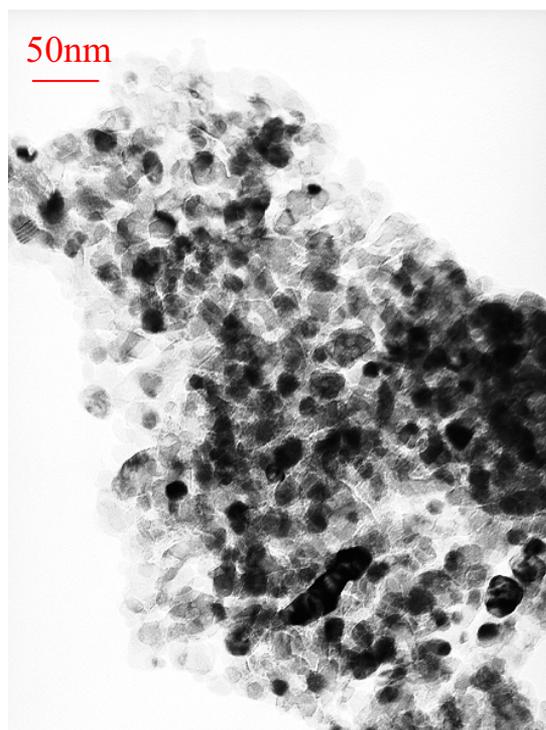


Figura 8: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{S-ht}$ y B) $5\text{TiO}_2\text{S-ht}$.

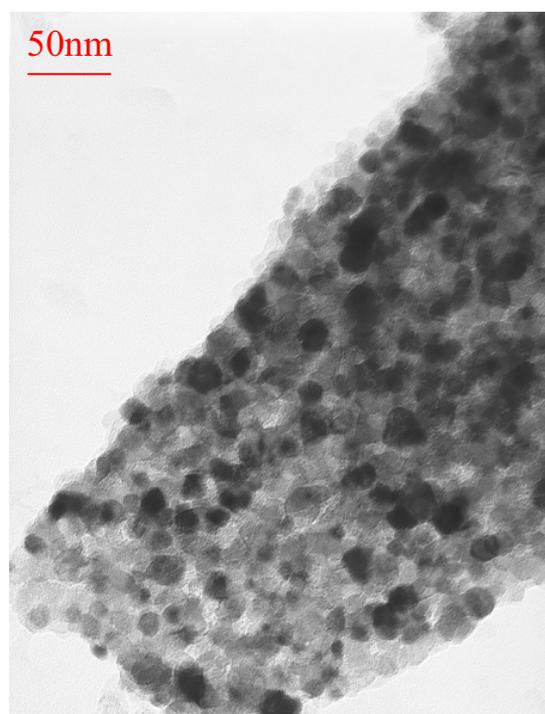
En la Figura 8 se presentan las imágenes de TEM de las muestras tratadas hidrotermalmente sin posterior calcinación. Se observa como cada partícula corresponde a un cristal individual al coincidir con el valor obtenido a partir de aplicar la ecuación de Scherrer a los resultados de DRX.

En la Figura 9 se muestran las imágenes de TEM de la muestra calcinada a 600°C de cada serie. En general, se observa que existe una cierta aglomeración de las partículas. Sin embargo, el tamaño de las partículas individuales vuelve a coincidir con el obtenido a partir de DRX. Por tanto, se pone en evidencia que los sulfatos actúan en detrimento de la sinterización del fotocatalizador.

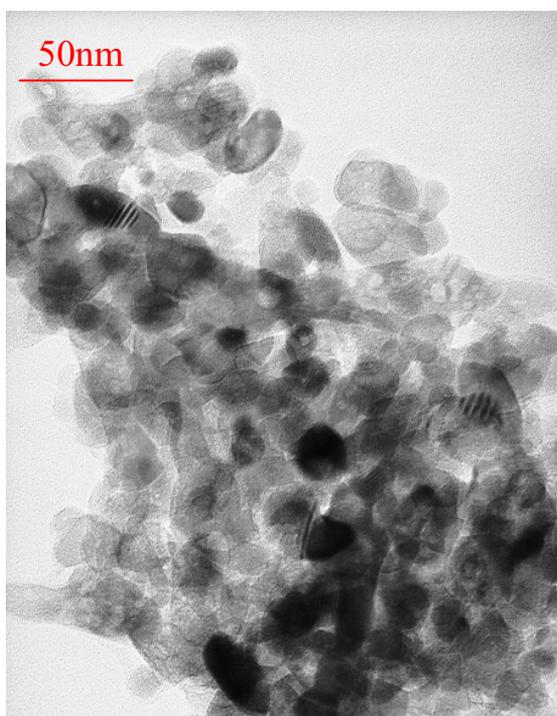
A)



B)



C)



D)

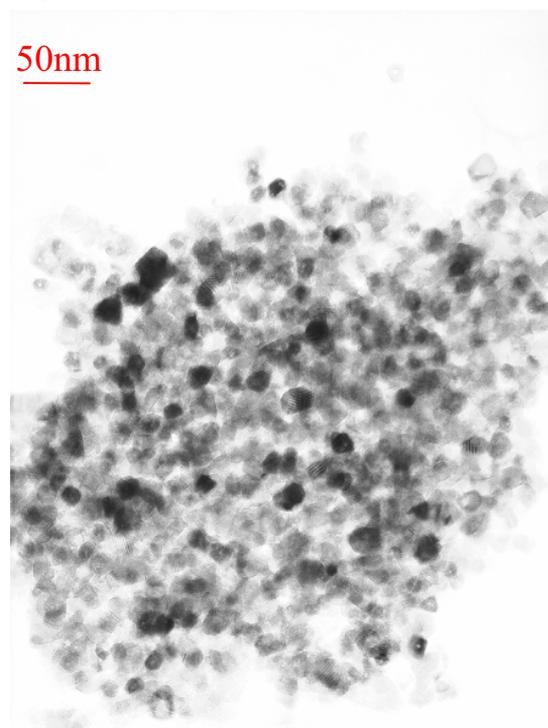


Figura 9: Imágenes de TEM de: A) 1TiO₂S-fil600, B) 5TiO₂S-fil600, C) 1TiO₂S-ht600 y D) 5TiO₂S-ht600.

9.3.5 Análisis térmico

En la Figuras 10 y 11 se muestran los análisis térmicos de estos fotocatalizadores. A parte de la pérdida de peso por la deshidratación y deshidroxilación así como la descomposición de restos del alcóxido precursor, en estas muestras se observa una adicional y más pronunciada pérdida de peso debido a la descomposición del oxoanión sulfato en torno a los 500-700°C. Al igual que en las muestras sin ácido (véase Capítulo 7), en general para todas las series se observa en el DTG un pico principal a temperaturas inferiores a 100°C. Este pico posee una intensidad similar al observado para las muestras sintetizadas sin ácido, indicando que no hay sustitución de los HO- de la superficie del óxido por el oxoanión sulfato como sí que se ha observado en otros estudios (66).

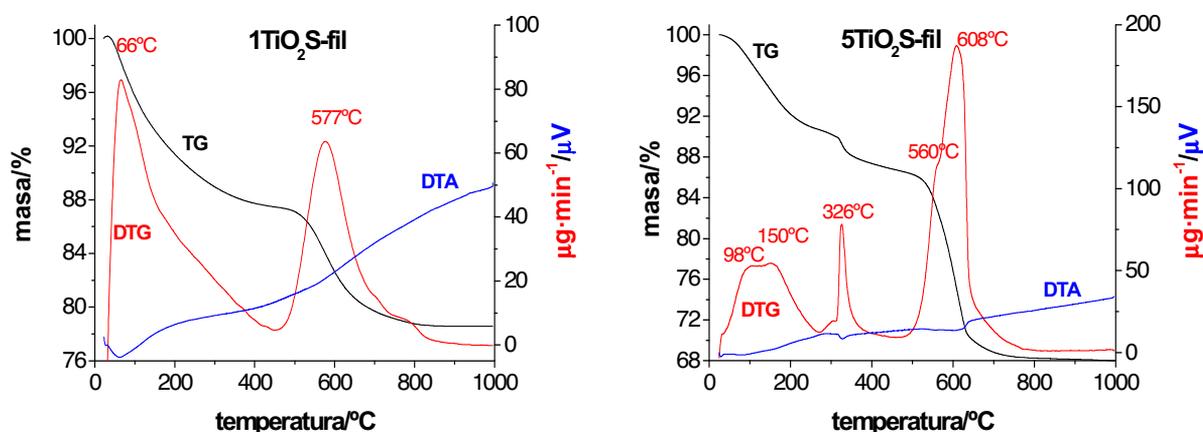


Figura 10: Análisis térmico de $1\text{TiO}_2\text{S-fil}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-fil}$.

Es bien conocido que los grupos sulfatos son estables en la estructura del óxido hasta una temperatura de calcinación de aproximadamente 600°C (82-87). A partir de esta temperatura comienzan a eliminarse. La pérdida de los grupos sulfatos en algunos casos lleva varios pasos ya que se encuentran adsorbidos formando multicapas. Una primera descomposición podría corresponder a los más débilmente enlazados a la superficie, y a mayores temperaturas los más fuertemente enlazados. En las muestras tratadas con menor cantidad de ácido, ya sean hidrotermales o no, se observa más claramente la pérdida por pasos de los grupos sulfatos. Además, en estas muestras la eliminación total de estos grupos supera 800°C, mientras que para las muestras con mayor cantidad de ácido a partir de 800°C no se observan pérdidas significativas de peso. En las curvas DTA se observa que la eliminación de los sulfatos es un

proceso endotérmico (85), ya que se observa una banda en torno a la temperatura de su eliminación.

La salida de los oxoaniones sulfato coincide en las muestras tratadas con mayor concentración de sulfúrico, que es dónde éste ha producido el efecto estabilizador de la anatasa, con la temperatura a partir de la cual se produce la rápida *rutilización* de los fotocatalizadores. En las muestras de menor concentración, esa cantidad de oxoaniones sulfato no es suficiente para la estabilización como ya se ha comentado.

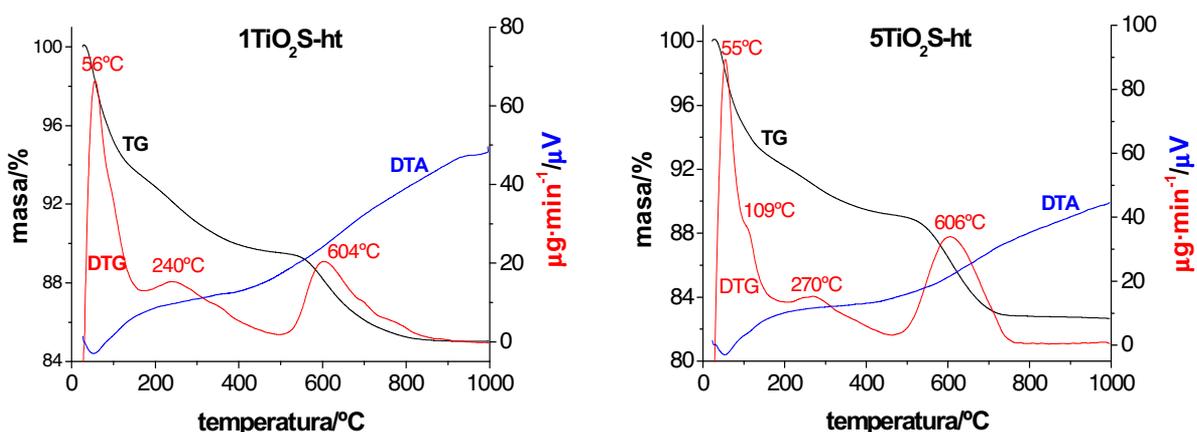


Figura 11: Análisis térmico de $1\text{TiO}_2\text{S-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-ht}$.

El fotocatalizador $5\text{TiO}_2\text{S-fil}$ presenta unas curvas de pérdida de peso diferentes a las del resto de las muestras. En el DTG a parte de observarse el pico de eliminación del sulfato con un hombro, se observa otro pico importante a 326°C que también viene acompañado de una señal en DTA indicando que se trata de un proceso endotérmico. Esto puede deberse a la reordenación atómica para la formación del sulfato de tionilo, cuya presencia se observa a partir de $300\text{-}350^\circ\text{C}$ (véase Figura 12).

La pérdida de peso que se produce en estas series de muestras es superior a la que se producía en las muestras sin presencia de ácido sulfúrico. También, se observa que las muestras tratadas hidrotermalmente presentan menor pérdida de peso que las no tratadas hidrotermalmente: 21.5% para $1\text{TiO}_2\text{S-fil}$, 34% para $5\text{TiO}_2\text{S-fil}$, 15% para $1\text{TiO}_2\text{S-ht}$ y 17% para $5\text{TiO}_2\text{S-ht}$.

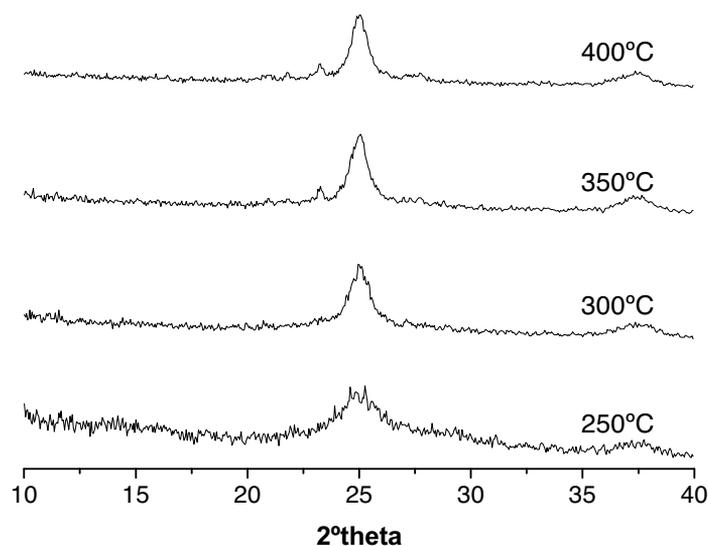


Figura 12: DRX a temperatura programada ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de $5\text{TiO}_2\text{S}\text{-fil}$.

9.3.6 Estudios de reactividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras no puede ser discutida en función de una única variable aislada. Así pues simplemente de la observación de las Figuras 13 y 14, donde están representadas las actividades fotocatalíticas de estas muestras, se deduce que para ninguna de estas series la superficie es el único factor que influye en la actividad fotocatalítica ya que las actividades no disminuyen con la disminución de la superficie a mayores temperaturas sino que, aumentan hasta alcanzar un máximo para volver a disminuir. Así se pone de relieve que son un compendio de características las que determinan la actividad como; cristalinidad, porcentaje de fases cristalinas, tamaño de poro, tamaño de cristal, superficie, calidad de la superficie (impurezas, grupos hidroxilos, acidez). Es imposible discriminar el efecto de una única variable ya que con la temperatura todas se ven modificadas.

En la serie $1\text{TiO}_2\text{S}\text{-filx}$ se observa como tanto la velocidad de degradación como de mineralización aumentan con la temperatura de calcinación hasta 600°C . A 650°C se produce un descenso brusco de ambos parámetros debido a que la muestra es 100% rutilo. La muestra a 600°C tiene una reactividad superior a las calcinadas a temperaturas inferiores a pesar de tener en torno al 53% de rutilo. Esto se debe a que a pesar de que a temperaturas inferiores la *rutilización* es menor, también sus cristalinidades son menores. Además, sobre los 600°C comienza la salida de los sulfatos que pueden estar bloqueando la superficie activa del fotocatalizador como ocurre

en estudios con el TiO₂ Degussa P25 (65) donde la sulfatación de la superficie va en detrimento de su fotoactividad a pesar del aumento de la acidez.

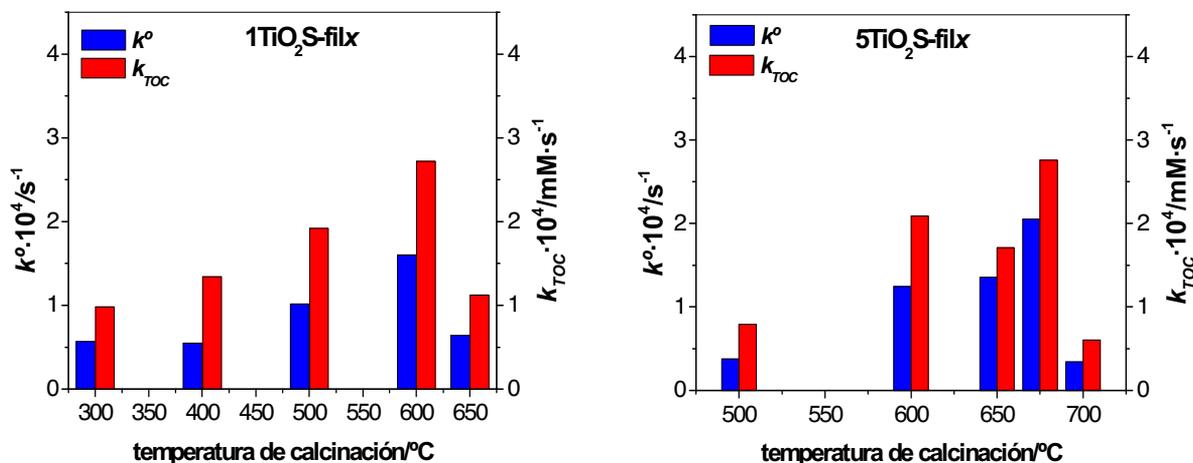


Figura 13: Constantes de velocidad de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}°) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{S-filx}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-filx}$.

En la serie $5\text{TiO}_2\text{S-filx}$ también se observa en general, un aumento de la velocidad de degradación y de la mineralización con la temperatura hasta 675°C con un descenso brusco a los 700°C donde la muestra se ha totalmente *rutilizado*.

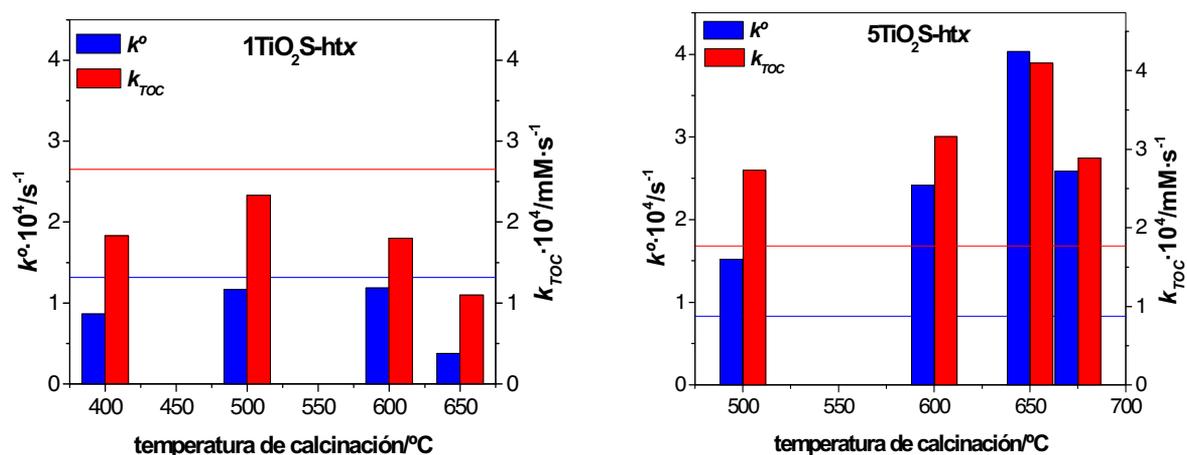


Figura 14: Constantes de velocidad de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}°) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{S-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar: $1\text{TiO}_2\text{S-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{S-ht}$.

En la serie 1TiO₂S-htx se observa que ambas, la velocidad de degradación y de mineralización, son superiores para el fotocatalizador sin calcinar. Su baja cristalinidad viene compensada por su alta superficie, 201 m²·g⁻¹. Para las muestras calcinadas se observa que la velocidad de degradación aumenta de 400 a 500°C donde permanece constante hasta 600°C volviendo a descender a 650°C por la total *rutilización* de la muestra. Sin embargo, la mineralización presenta un máximo más claro a los 500°C.

Por otra parte, en la serie 5TiO₂S-htx, tanto la velocidad de degradación como de mineralización de la muestra sin calcinar son inferiores a las de las calcinadas a pesar de su alta superficie 177 m²·g⁻¹. Esto se debe a que en los fotocatalizadores calcinados, a pesar de presentar menores superficies, el resto de las características estructurales los hacen más fotoactivos. Existe un claro máximo para ambos parámetros a 650°C donde el fotocatalizador presenta un 9.8% de rutilo y una superficie de 26.19 m²·g⁻¹.

En las series 5TiO₂S-filx y 5TiO₂S-htx, para las cuales se observa el efecto estabilizador de la fase anatasa por parte de los sulfatos, la mayor actividad corresponde justo cuando estos grupos han sido eliminados. Esto está de acuerdo con los estudios de Colón y colaboradores (66) que describen como en ese punto las vacantes de oxígeno permanecen aunque dejan de estar estabilizadas.

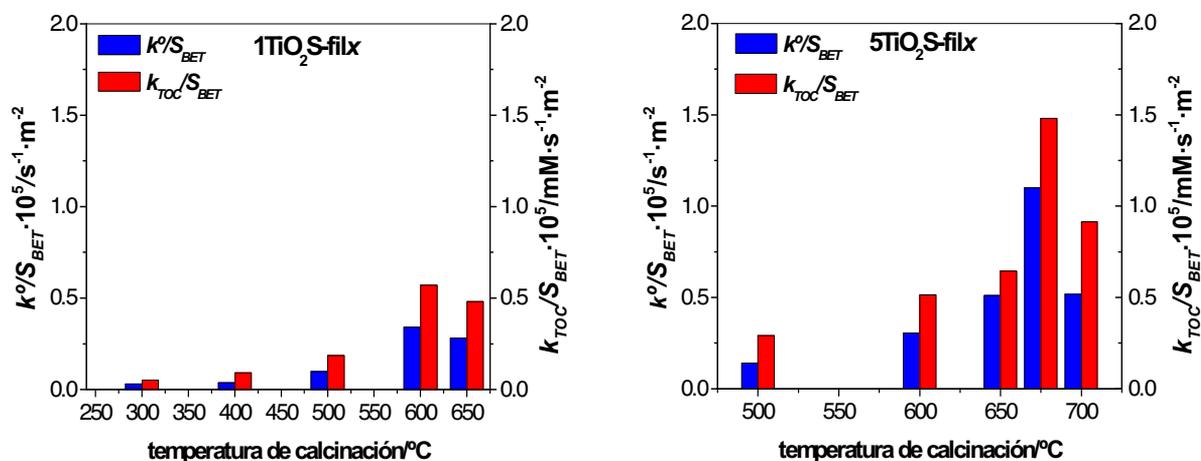


Figura 15: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k°_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5, $1 g \cdot L^{-1}$) por unidad de superficie de los fotocatalizadores 1TiO₂S-filx y 5TiO₂S-filx.

De estas cuatro series, la serie tratada hidrotermalmente con mayor cantidad de ácido sulfúrico es la que posee los mejores valores de fotoactividad ($k^{\circ} = 4.03 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ y $k^{\circ}_{TOC} = 4.10 \cdot 10^{-4} Mm \cdot s^{-1}$). Estos valores son ligeramente inferiores a los obtenidos para

TiO₂-ht600 a pesar de que 5TiO₂S-ht650 exhibe características estructurales de superficie y relación de fases parecidas.

En las Figuras 15 y 16 se muestran las actividades por unidad de superficie. Al comparar estas figuras con las Figuras 13 y 14, se deduce que en el caso de las muestras tratadas hidrotermalmente, la actividad del óptimo depende de forma importante de su superficie mientras que en el caso de las series no tratadas hidrotermalmente, el óptimo por unidad de superficie permanece siendo el mismo lo que indica menos dependencia con la magnitud de su superficie y unas características estructurales favorables.

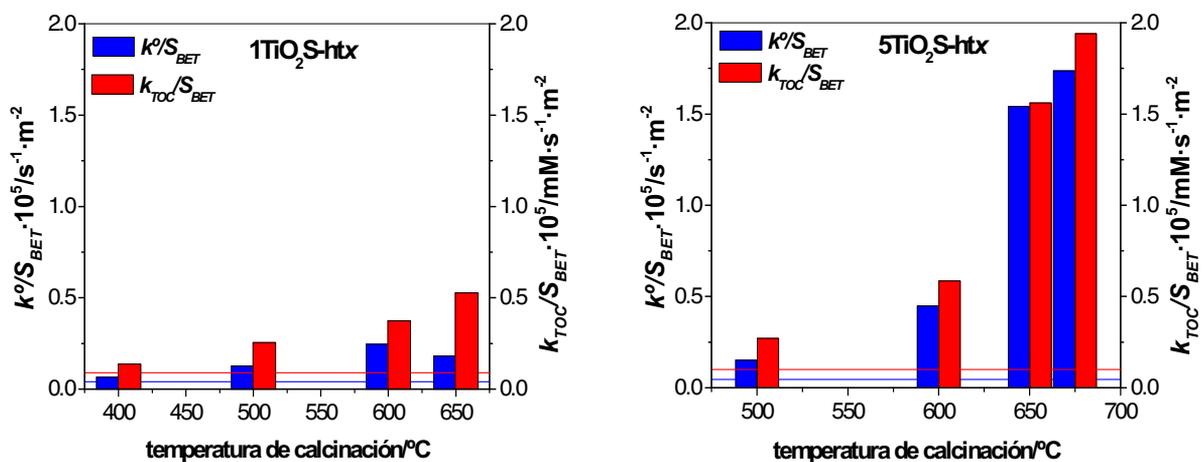


Figura 16: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k_{TOC}) por unidad de superficie para la serie 1TiO₂S-htx y 5TiO₂S-htx. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar.

En definitiva, la inclusión del ácido sulfúrico en la síntesis no produce mejora en la reactividad ni siquiera por unidad de superficie.

9.4 EFECTO DEL ÁCIDO NÍTRICO (HNO₃)

El efecto del ácido nítrico en la síntesis de fotocatalizadores no ha sido tan ampliamente estudiado (66, 88-90) como el efecto del ácido sulfúrico (91). Siguiendo con la explicación de Munuera y colaboradores (69) dada para el efecto del ácido sulfúrico, en el caso del ácido nítrico la formación de las vacantes de oxígeno se produce al mismo tiempo que la descomposición del nitrato que ocurre a temperaturas más tempranas que la descomposición del sulfato. La eliminación de los nitratos evita la estabilización de las vacantes acelerando la transformación de anatasa a rutilo por agregación de éstas.

Como ya se ha mencionado, a baja concentración de ácido nítrico obtenemos un gel previo al tratamiento hidrotérmal, sin embargo a alta concentración se observa la redisolución del gel durante el período de envejecimiento obteniendo un sol. En este caso, la formación del gel tiene lugar posteriormente, durante el tratamiento hidrotérmal.

Cabe destacar que el pH de la disolución acuosa a la mayor concentración de ácido nítrico ensayada es incluso ligeramente superior al obtenido con la mayor concentración de sulfúrico. Sin embargo, en el caso del sulfúrico no se produce a pesar de la alta acidez el estado sol. Esto pone en evidencia el diferente papel que juegan los contraiones sulfatos y nitratos. Como es sabido, el sulfato presenta mayor afinidad por el precursor que parece ser lo que favorece la condensación por compensación de las cargas electroestáticas.

9.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

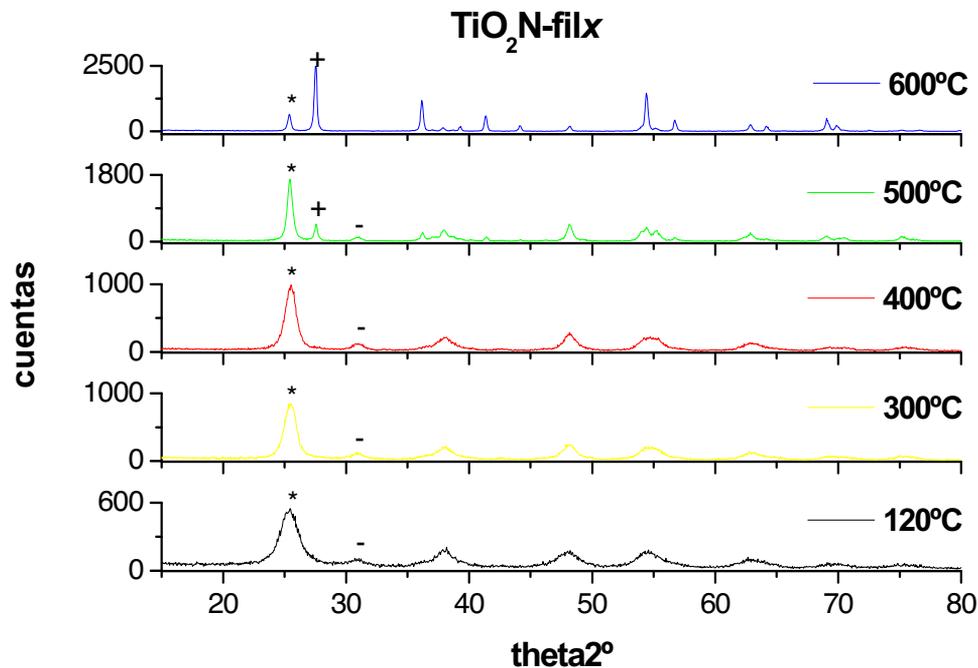


Figura 17: DRX de la serie $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa, (+) plano (110) de rutilo y (-) plano (121) de brookita.

En las Figuras 17 y 18 se representan los difractogramas de las series $\text{TiO}_2\text{N-filx}$ y $\text{TiO}_2\text{N-htx}$ respectivamente. Como cabe esperar, las muestras sin posterior calcinación tratadas hidrotérmicamente presentan mayor cristalinidad que las no hidrotérmicas. En todas las series, aparece la fase brookita. En las series con menor concentración de ácido esta fase se mantiene hasta 500°C sin embargo, a mayor concentración de ácido ya a 500°C no se observa, desapareciendo por tanto, a menor temperatura.

En la serie $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$ se observa la fase anatasa y brookita en la muestra sin calcinar. La fase rutilo aparece a 500°C coexistiendo a esta temperatura las tres fases: anatasa, rutilo y brookita. De los 500°C a los 600°C desaparece la fase brookita y aumenta la *rutilización*, alcanzando un porcentaje de 57% (véase Figura 19).

La presencia o ausencia de fases cristalinas con la temperatura de calcinación en la serie $1\text{TiO}_2\text{N-htx}$ es similar a la serie $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$. Sin embargo, a 500°C la *rutilización* es algo menor, 10.5% vs 26.5%, aunque aumenta más rápidamente alcanzando 83% a 600°C .

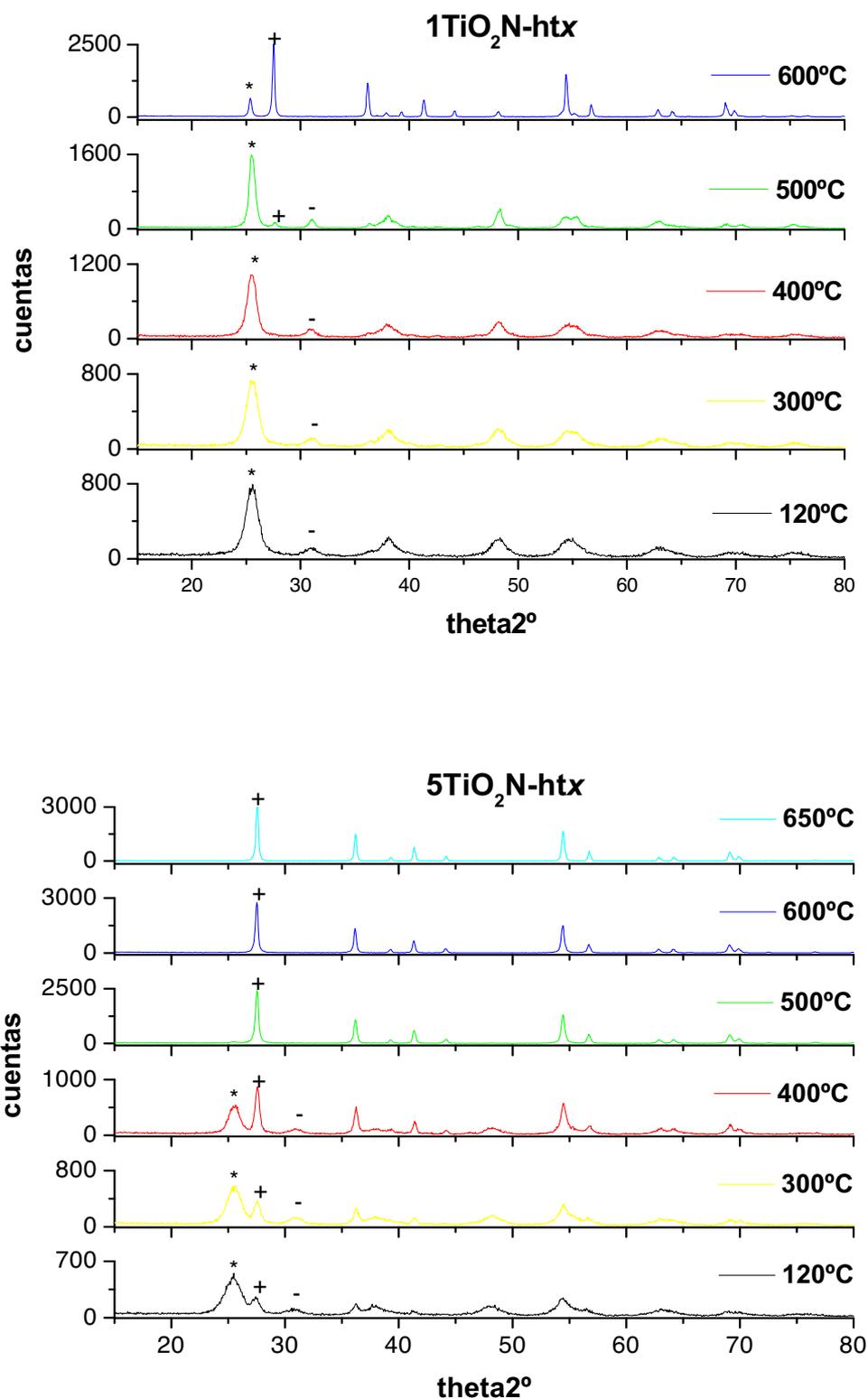


Figura 18: DRX de las series 1TiO₂N-htx y 5TiO₂N-htx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa, (+) plano (110) de rutilo y (-) plano (121) de brookita.

Para la serie hidrotermal con mayor concentración de ácido se observa la aparición de la fase rutilo desde la muestra sin calcinar como ocurría a bajas concentraciones de sulfúrico. Sin embargo, en el caso del ácido nítrico la *rutilización* evoluciona más rápidamente con la temperatura siendo de casi el 100% para 500°C. Al igual que HCl (92-94), HNO₃ acelera la transformación de anatasa a rutilo (95-98) al aumentar la concentración.

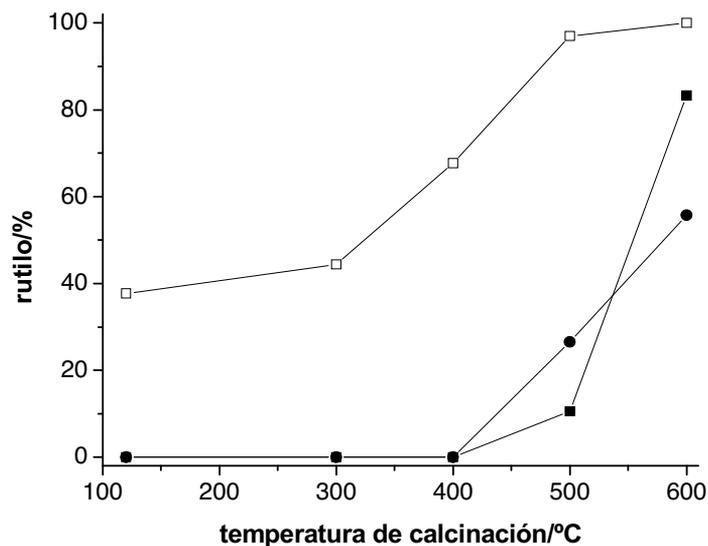


Figura 19: Porcentaje de rutilo en función de la temperatura de calcinación: (●) 1TiO₂N-flx, (■) 1TiO₂N-ht y (□) 5TiO₂N-ht.

El efecto del ácido nítrico es inverso al observado para el ácido sulfúrico. Mientras que en las muestras con mayor concentración de sulfúrico la *rutilización* se inhibía, aquí con un aumento de ácido nítrico se favorece (véase Figura 19).

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 4, la serie 5TiO₂N-htx alcanza 100% rutilo con un tamaño de cristal de 27 nm, mientras que en las series con menor cantidad de ácido nítrico una *rutilización* completa llevaría a un tamaño de cristal superior a 36 nm. El aumento en la concentración de ácido nítrico y el tratamiento hidrotermal conducen a la obtención de titania *rutilizada* con buena cristalinidad a menor temperatura y por tanto, con menor tamaño de cristal.

1TiO ₂ N-filx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/nm	rutilo/nm
500	18*	31
600	30	36
1TiO ₂ N-htx		
500	14*	22
600	28	36
5TiO ₂ N-htx		
500	-	27
600	-	32

*presencia de brookita

Tabla 4: Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los DRX para las series TiO₂N-filx y TiO₂N-htx.

9.4.2 Superficie BET y distribución del tamaño de poro

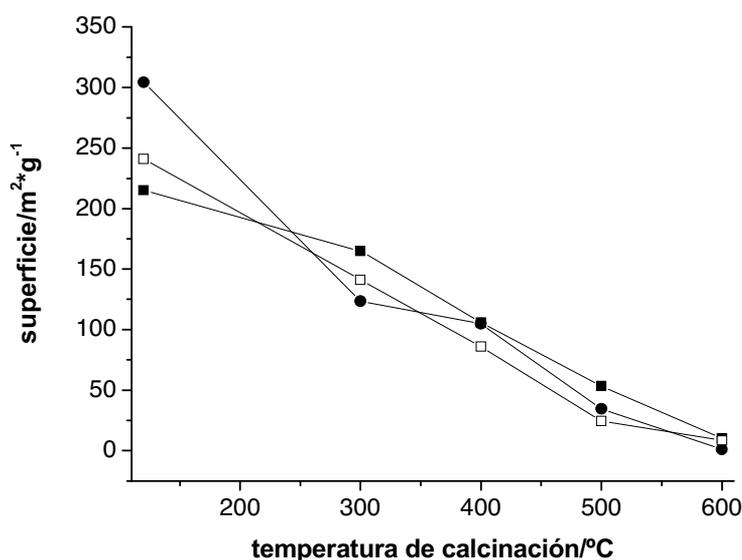


Figura 20: Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para las series: (●) 1TiO₂N-fil, (■) 1TiO₂N-ht y (□) 5TiO₂N-ht.

En la Figura 20 se representa la evolución de la superficie con la temperatura para cada una de las series obtenidas con ácido nítrico. La serie que parte con mayor superficie es 1TiO₂N-filx con un valor de 304 m²·g⁻¹. Esta superficie desciende bruscamente a menos de la mitad (123 m²·g⁻¹) en los primeros 300°C. A partir de 300°C disminuye su superficie a una velocidad constante y muy parecida a la del resto de las series en las que no se observa ningún descenso brusco de la superficie. A 600°C las superficies son todas inferiores a 10 m²·g⁻¹, siendo

la más pequeña la de 1TiO₂N-fil600, inferior a 1 m²·g⁻¹. Se deja en evidencia que el ácido nítrico al contrario que el sulfúrico, favorece la sinterización.

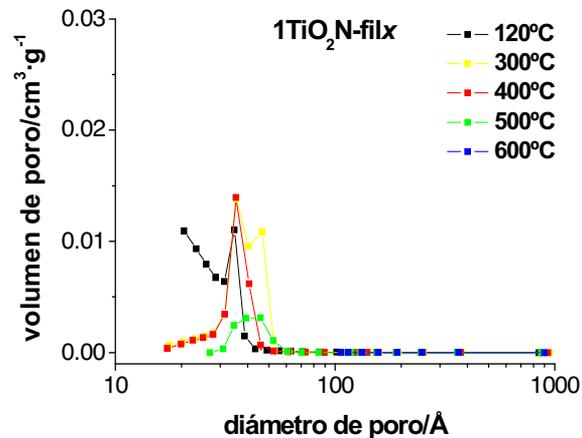


Figura 21: Distribución de diámetro de poro para la serie 1TiO₂N-filx.

En cuanto a la distribución de tamaño de poro, podemos decir que las tres series parten de un diámetro medio de poro muy parecido para las muestras sin calcinar (Figura 21 y Figura 22) y el volumen de poro es solo ligeramente superior para las muestras con tratamiento hidrotermal.

En la serie 1TiO₂N-filx observamos que el diámetro medio de poro para la muestra sin calcinar es 35Å. A 300°C no se observa modificación y a 400°C este diámetro medio viene acompañado de un segundo diámetro más probable a 46Å. A 500°C permanece la distribución bimodal aunque el primero se ha desplazado ligeramente a 39Å. En definitiva, a pesar de disminuir el volumen de poro con la temperatura, el diámetro medio aumenta solo ligeramente.

En la serie 1TiO₂N-htx, sí que se observa un desplazamiento más importante del diámetro de poro más probable a mayores tamaños con la temperatura. Aumenta desde los 37Å de la muestra sin calcinar a 77Å aprox. para 1TiO₂N-ht600.

En la serie 5TiO₂N-htx es donde el desplazamiento del diámetro de poro aumenta de una forma más pronunciada. Desde 36Å a 125Å para 5TiO₂N-ht500. A 600°C no se observa desplazamiento, solo una disminución del volumen de poro.

Solo hay colapso de la mesoporosidad a 600°C en la serie no tratada hidrotermalmente, las otras dos series conservan una porosidad significativa que es superior para la hidrotermal tratada con mayor concentración de ácido nítrico.

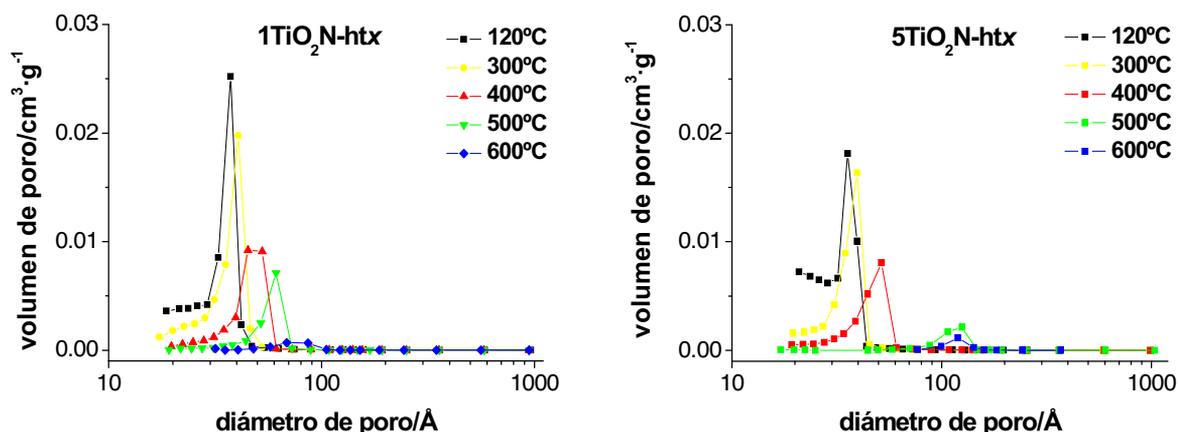


Figura 22: Distribución de diámetro de poro para las series 1TiO₂N-htx y 5TiO₂N-htx.

9.4.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

temperatura calcinación/°C	band gap/eV		
	1TiO ₂ N-filx	1TiO ₂ N-htx	5TiO ₂ N-htx
0	3.06	3.10	3.10
300	3.05	3.12	3.03
400	3.04	3.07	2.99
500	2.93	3.06	2.96
600	2.89	2.98	2.99

Tabla 5: Valores de band gap de las series TiO₂N-filx y TiO₂N-htx.

En la Tabla 5 se presentan los valores de *band gap* de las series preparadas con HNO₃. Los valores de *band gap* de todas las muestras son muy próximos o inferiores al del TiO₂ Degussa P25 (3.09 eV). En cada serie se observa como el *band gap* disminuye a medida que las muestras se *rutilizan* disminuyendo más rápidamente para la serie 5TiO₂N-htx ya que su *rutilización* es mayor desde menores temperaturas sin embargo, es la serie 1TiO₂N-filx la que alcanza el menor valor para 600°C.

Como ejemplo, en la Figura 23 aparece la absorción de las muestras con porcentajes de *rutilización* más parecidos al TiO₂ Degussa P25, 1TiO₂N-fil500 con un 26.5% y 1TiO₂N-ht500 con 10.5%. Se deja aún más en evidencia como ambos fotocatalizadores presentan una absorción mayor que el TiO₂ Degussa P25 a longitudes de onda superiores a 400 nm.

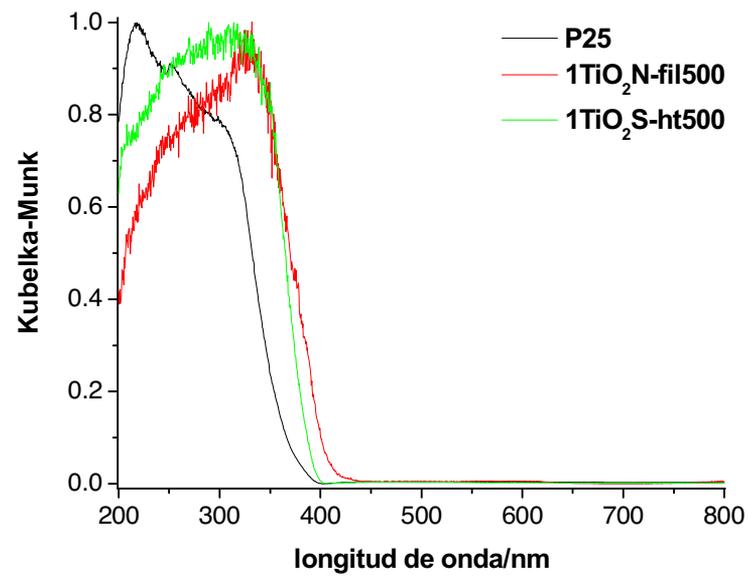


Figura 23: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: TiO_2 Degussa P25, $1\text{TiO}_2\text{N-fil500}$ y $1\text{TiO}_2\text{S-ht500}$.

9.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

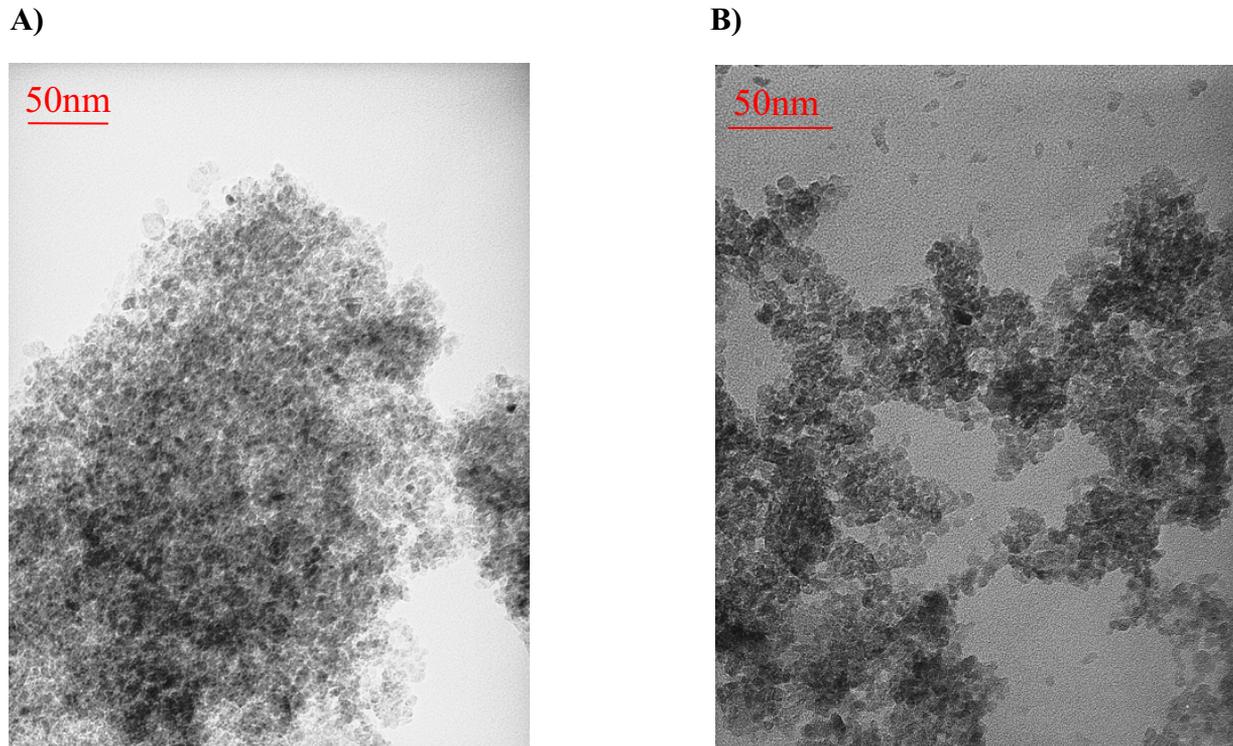
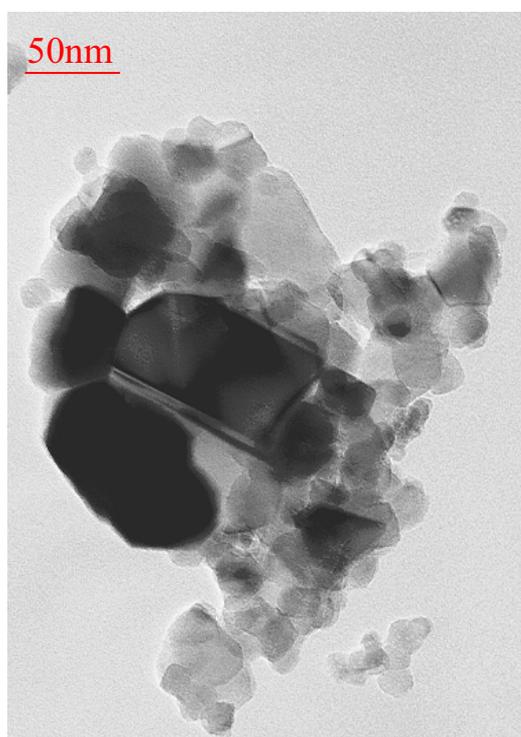


Figura 24: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{N-ht}$ y B) $5\text{TiO}_2\text{N-ht}$.

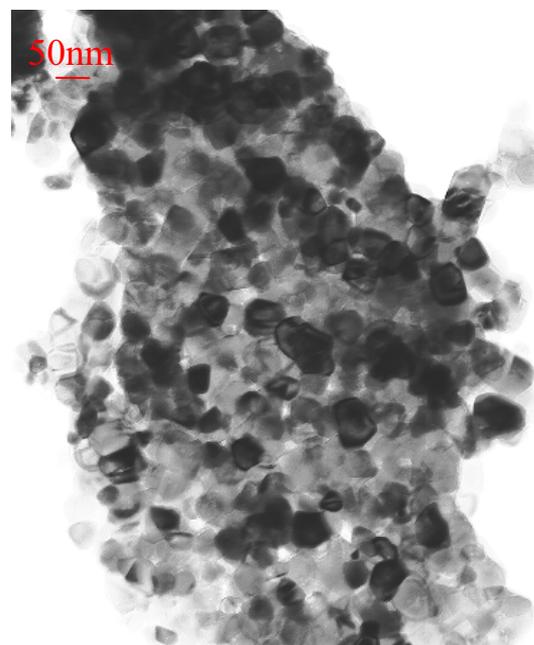
En la Figura 24 se muestran las imágenes TEM de las muestras no calcinadas de las series hidrotermales. Se observa mayor aglomeración en la muestra con menor cantidad de ácido, mientras que en $5\text{TiO}_2\text{N-ht}$ la menor aglomeración permite discernir más fácilmente los límites de las partículas individuales.

Por otra parte, en la Figura 25 se presentan las muestras de todas las series calcinadas a 600°C . Se observan que todas ellas presentan una importante aglomeración. Además, en las muestras con menor cantidad de ácido existe una importante heterogeneidad en el tamaño de partícula. Aparecen partículas desde 10 a 100 nm. En la muestra $5\text{TiO}_2\text{N-ht600}$ se observa una distribución más homogénea de partículas cuyo diámetro oscila entre 36 y 57 nm. Estos tamaños poco tienen que ver con los calculados por la ecuación de Scherrer a partir de DRX indicando que se ha producido una importante sinterización de la muestra superior incluso, a la observada para las muestras $\text{TiO}_2\text{-fil600}$ y $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ como ya se ponía de relieve por la evolución de la superficie con la temperatura.

A)



B)



C)



Figura 25: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{N-ht 600}$, B) $5\text{TiO}_2\text{N-ht600}$ y C) $1\text{TiO}_2\text{N-fil600}$.

9.4.5 Análisis térmico

En las Figuras 26 y 27 se representan los análisis térmicos de los fotocatalizadores tratados con ácido nítrico. En base a las curvas de termogravimetría, en todas las series se observan dos importantes etapas de pérdida de peso. Una correspondiente a temperaturas inferiores a 200°C con un pico a 65°C debido a la desorción de agua y deshidroxilación fundamentalmente y, otra entre 200-400°C correspondiente a la pérdida de los nitratos. En ambas etapas coexiste también la descomposición de restos orgánicos de los precursores utilizados. La pérdida total de masa es de un 16.5% para 1TiO₂N-fil y de 12% y 14% para 1TiO₂N-ht y 5TiO₂N-ht respectivamente.

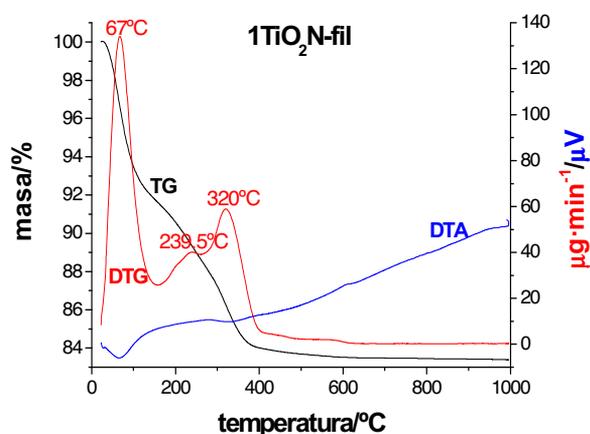


Figura 26: Análisis térmico de 1TiO₂N-fil.

Los nitratos son eliminados o descompuestos al principio de la cristalización, a temperaturas inferiores a los sulfatos. La estabilidad de los oxoaniones adsorbidos tiene una relación directa con la estabilización del fotocatalizador en contra de la sinterización y por tanto, con el tamaño del cristal y la *rutilización* como ya se ha puesto de manifiesto en los apartados anteriores.

En 1TiO₂N-fil es donde se observa más claramente que la eliminación de los nitratos, al igual que la de los sulfatos, es un proceso endotérmico. Hay una correspondencia directa entre los picos a 320°C del DTG y del DTA. También aparece un pico en 239.5°C que podría corresponder a la eliminación de restos de precursores orgánicos. Sin embargo, los análisis térmicos de las muestras hidrotermales se muestran más complejos. Entre 200-400°C junto a la eliminación endotérmica de los nitratos se observan claramente picos en el DTA correspondientes a procesos exotérmicos posiblemente de eliminación de los precursores más

fuertemente adsorbidos y coordinados a la titania (99) y a la cristalización de las fases amorfas (100).

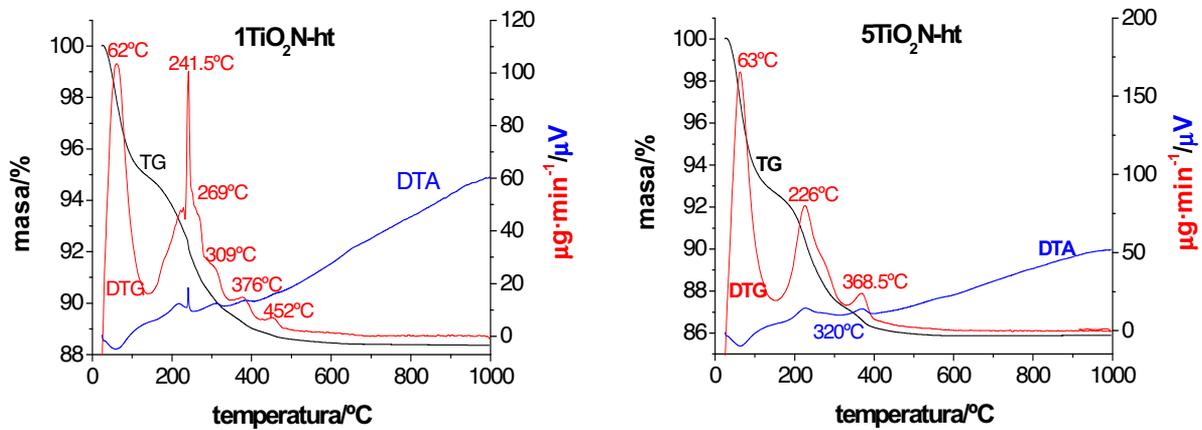


Figura 27: Análisis térmico de $1\text{TiO}_2\text{N-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{N-ht}$.

9.4.6 Estudios de reactividad fotocatalítica

En las Figura 28 se presentan las constantes de velocidad de degradación y de mineralización de estas series de muestras tratadas con ácido nítrico. Las velocidades de degradación son muy bajas, inferiores a $1.82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La serie $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$ presenta un máximo a 500°C de $1.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, siendo la velocidad de mineralización ligeramente superior a 400°C con una constante de $k_{\text{TOC}} = 1.86 \cdot 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$.

La serie $1\text{TiO}_2\text{N-htx}$ sitúa el máximo de velocidad de degradación ($1.82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) también a 500°C . Es la única muestra de la serie que supera la velocidad de degradación obtenida por la muestra sin calcinar que posee una superficie cuatro veces superior. El máximo de degradación a 500°C coincide con el máximo de mineralización ($2.85 \cdot 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$).

Para estas dos series el máximo a 500°C ha coincidido con los porcentajes de *rutilización* más cercanos al TiO_2 Degussa P25 que es la relación de fases considerada más reactiva (101). En base a la caracterización de relación de porcentaje de *rutilización*, porosidad, superficie y absorción UV-Vis que las muestras $1\text{TiO}_2\text{N-fil500}$ y $1\text{TiO}_2\text{N-ht500}$ presentan, sería imposible predecir a priori su baja fotoactividad, ya que se presentan muy favorables. Sin embargo estas muestras exhiben baja cristalinidad que es un factor decisivo en la fotoactividad (102). Además, la cantidad de brookita que presentan no es despreciable.

Por otra parte, en la serie $5\text{TiO}_2\text{N-htx}$ ninguna muestra supera la velocidad de degradación y de mineralización obtenidas para la muestra sin calcinar ($k^o = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{TOC}} = 3.03 \cdot 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente). La muestra sin calcinar presenta una alta superficie y baja

crystalinidad pero también una *rutilización* de casi el 40%. Aunque la cristalinidad al calcinar aumente, la *rutilización* es enorme, lo que justifica la disminución de la fotoeficiencia de los fotocatalizadores calcinados.

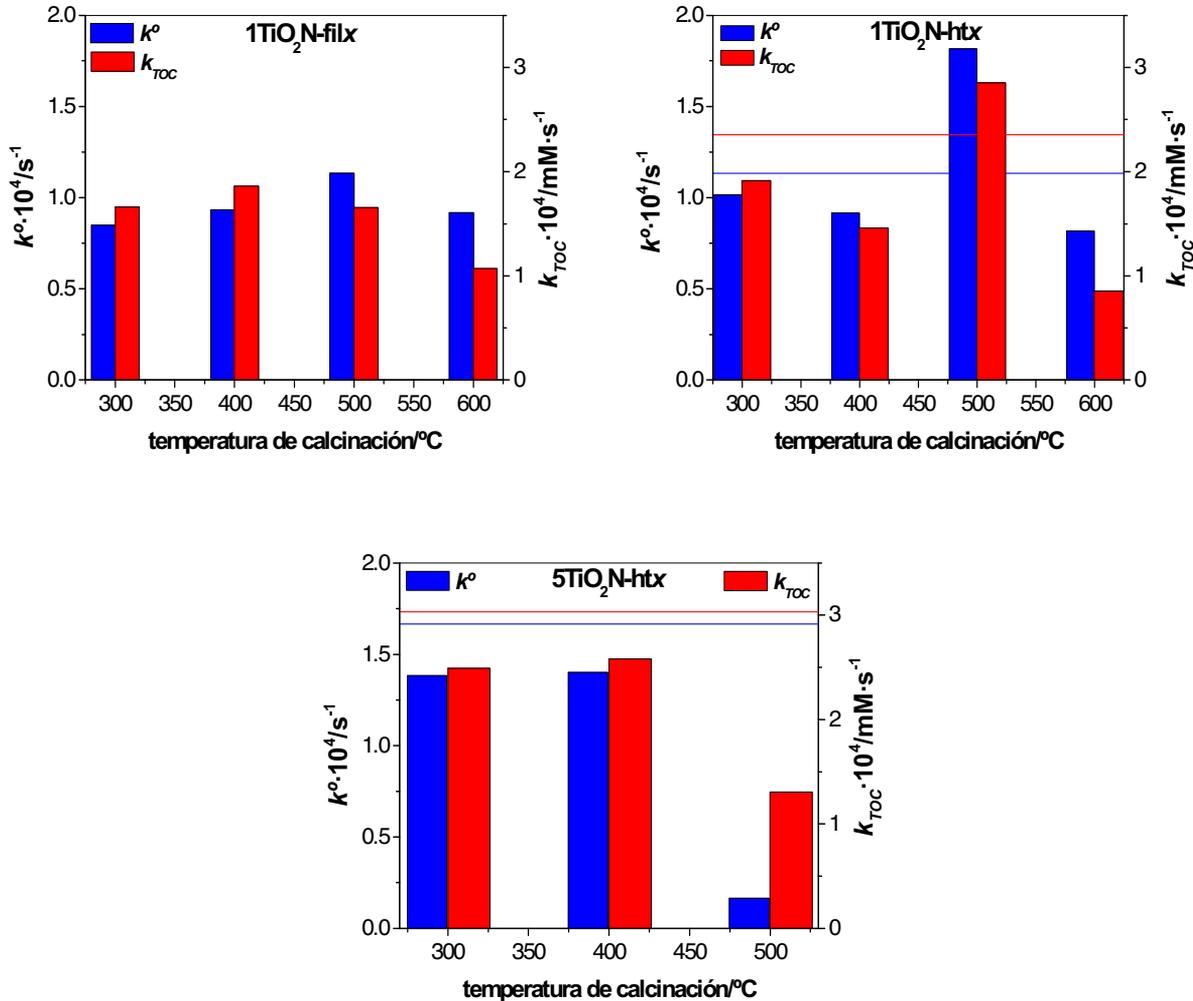


Figura 28: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) con $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$, $1\text{TiO}_2\text{N-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{N-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar.

Los fotocatalizadores óptimos de estas series son $5\text{TiO}_2\text{N-ht}$ y $1\text{TiO}_2\text{N-ht500}$ ya que presentan valores de fotoactividad tanto en degradación como en mineralización muy cercanos. Sin embargo, la primera presenta una superficie casi cinco veces superior. La actividad de estos fotocatalizadores óptimos por unidad de masa o superficie (véase Figura 29) es inferior a la de los óptimos obtenidos en el Capítulo 7. Además al comparar las Figuras 28 y 29 se observa que solo para la serie $5\text{TiO}_2\text{N-htx}$, el óptimo en degradación por unidad de masa continúa siendo el óptimo por unidad de superficie de fotocatalizador. De manera que su actividad se debe preferentemente al conjunto de sus características estructurales y no predominantemente a su

superficie. De cualquier forma, la incorporación del ácido nítrico a la síntesis no incorpora ninguna mejora en actividad fotocatalítica.

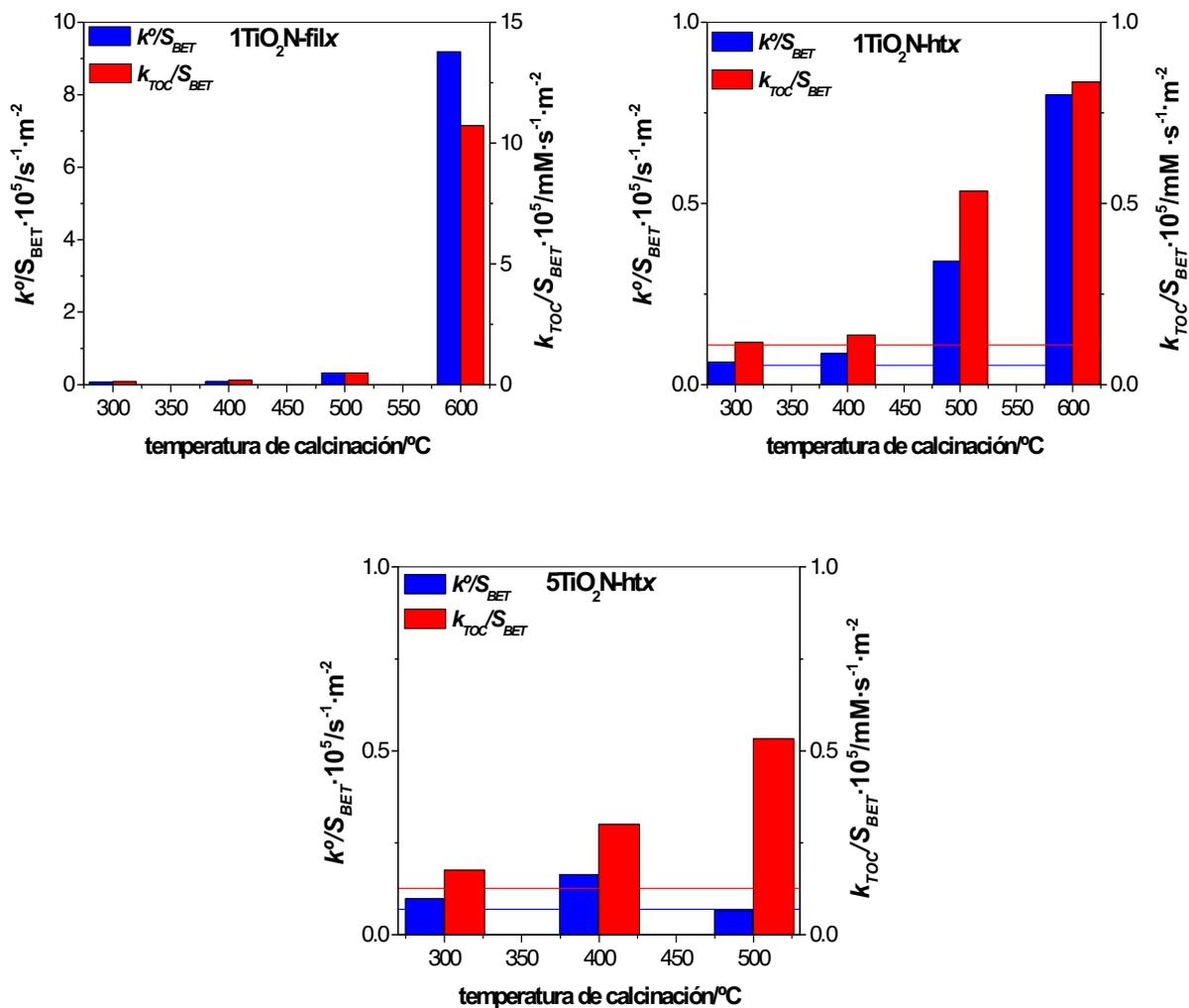


Figura 29: Constantes de velocidad de degradación (k) y de mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) por unidad de superficie de fotocatalizador para $1\text{TiO}_2\text{N-filx}$, $1\text{TiO}_2\text{N-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{N-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar.

9.5 EFECTO DEL ACIDO ACETICO (HAc)

El ácido acético ha reemplazado extensamente a los ácidos fuertes en la síntesis de catalizadores ya que permite un mejor control de la hidrólisis de los precursores de Ti.

Tradicionalmente su uso para controlar la hidrólisis se ha basado en la lenta liberación de agua a través de su reacción de esterificación con alcoholes (103-105) ya que durante largo tiempo, su fuerte papel complejante y la posibilidad de formar *buffer* no fueron considerados (106-109). Se encuentran en la bibliografía trabajos recientes en los que el ácido acético tiene un papel fundamental en la síntesis de catalizadores como son los de Yu y colaboradores (106) que sintetizaron TiO₂ haciendo uso de ultrasonidos o, los de Liu y colaboradores (110) que obtuvieron materiales altamente porosos con una estrecha distribución de tamaño de poro mediante una combinación sol-gel e hidrotermal. Takenaka y colaboradores (111) llegan más lejos y hacen un estudio del efecto de los ácidos carboxílicos de diferente longitud de cadena (CH₃(CH₂)_nCOOH : n = 0–20) observando que cuando n >10 aumenta considerablemente el volumen y el tamaño de poro.

El alcóxido de Ti forma un complejo 2:2 con el ácido acético donde el ácido acético actúa como un ligando bidentado y coordina con un dímero del alcóxido de Ti (112-114). Esta estructura de coordinación es estable a la hidrólisis y condensación y ha sido observada hasta temperaturas de 400°C por Deshpande y colaboradores (115). Dichos autores afirman que el ácido acético pese a su cadena alquílica corta, influye en la porosidad además de condicionar la agregación de las partículas de titania (116, 117).

9.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

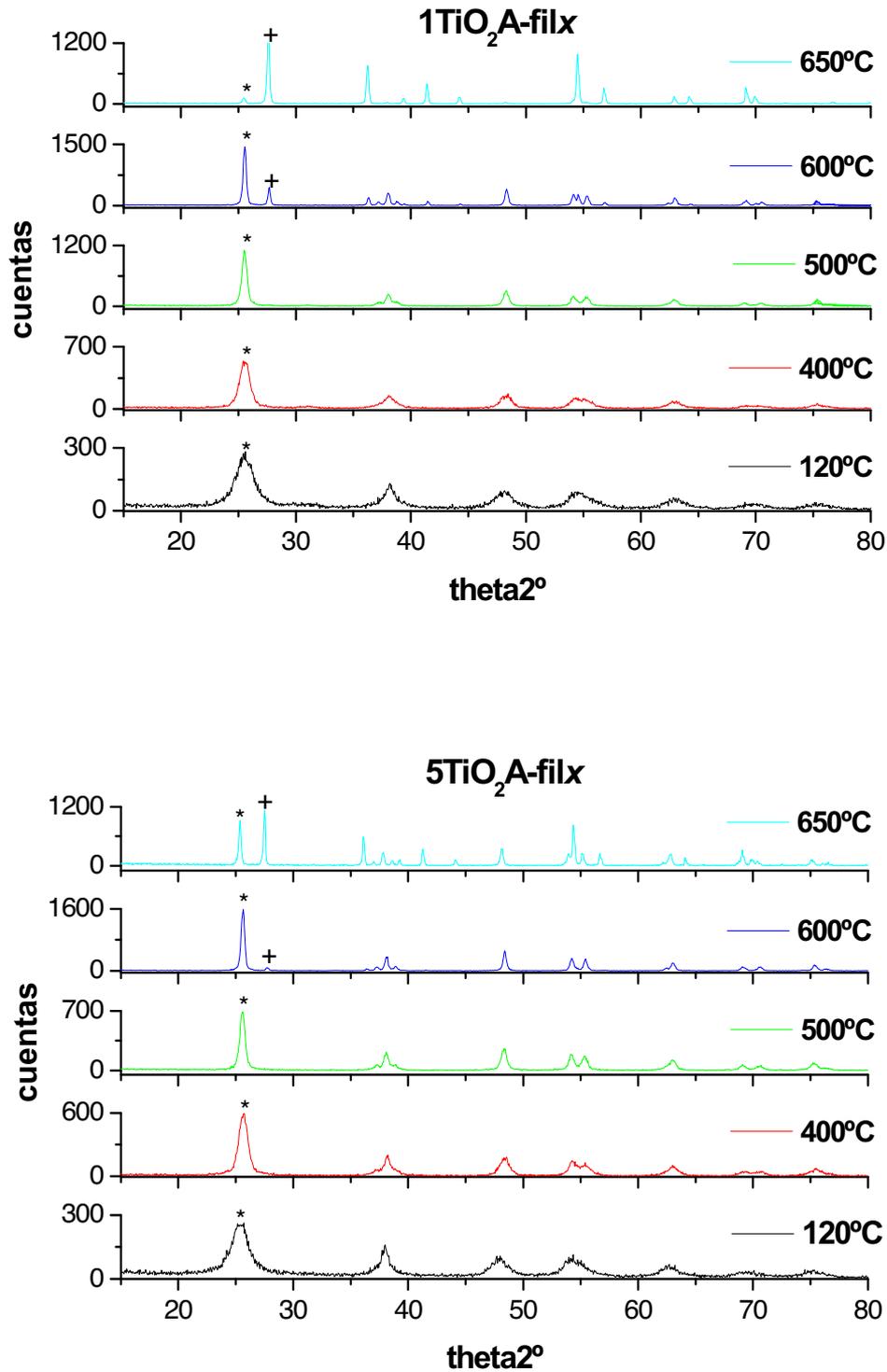


Figura 30: DRX de las series TiO₂A-filx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

En las Figuras 30 y 31 se muestran los difractogramas de las series TiO₂A-filx y TiO₂A-htx respectivamente. Las únicas fases cristalinas que aparecen en ambas series son las fases anatasa y rutilo.

En las muestras sin calcinar solo aparece la fase anatasa igual que ocurría sin la presencia de ácido en la síntesis. Esto indica según Mishra y colaboradores (118) una baja concentración de vacantes de oxígeno necesarias para la transformación a rutilo (119). Estas vacantes de oxígeno en este caso además podrían estar aún más inhibidas por el efecto complejante de los aniones acetatos.

Como ya se ha mencionado en los casos anteriores, entre las muestras sin calcinación posterior, las muestras obtenidas sin tratamiento hidrotermal presentan una cristalinidad inferior a las muestras tratadas hidrotermalmente.

En el caso de las series TiO₂A-filx se observa que la fase rutilo aparece a 600°C independientemente de la cantidad de ácido acético. Sin embargo, a mayor cantidad de ácido acético disminuye el porcentaje de rutilo para la misma temperatura de calcinación. Así pues, tal y como se observa en la Figura 32, 1TiO₂A-fil600 presenta 28% de rutilo mientras 5TiO₂A-fil600 presenta 6% y a 650°C los porcentajes son 94 y 76% respectivamente.

En el caso de las series TiO₂A-htx se observa el mismo efecto de inhibición a la *rutilización* por parte del ácido acético aunque las diferencias son menores entre ambas series. Además, en las series hidrotermales se produce un estancamiento de la *rutilización* entre 600 y 650°C. Así pues, para 1TiO₂A-htx se mantiene en torno a al 16% y para 5TiO₂A-htx en torno al 6% en este intervalo de temperatura. Sin embargo, de 650°C a 700°C se acelera enormemente llegando a prácticamente el 100% para ambas series.

En definitiva, la fase rutilo aparece en torno a los 600°C para todas las series, hidrotermales o no, tal y como sucedía en TiO₂-filx y TiO₂-htx. El ácido acético al igual que el ácido sulfúrico, muestra un efecto inhibitorio a la *rutilización* a mayor concentración. Las series no tratadas hidrotermalmente alcanzan una *rutilización* casi completa a temperaturas más bajas que las hidrotermales debido al estancamiento de transformación a rutilo de éstas últimas entre los 600 y 650°C.

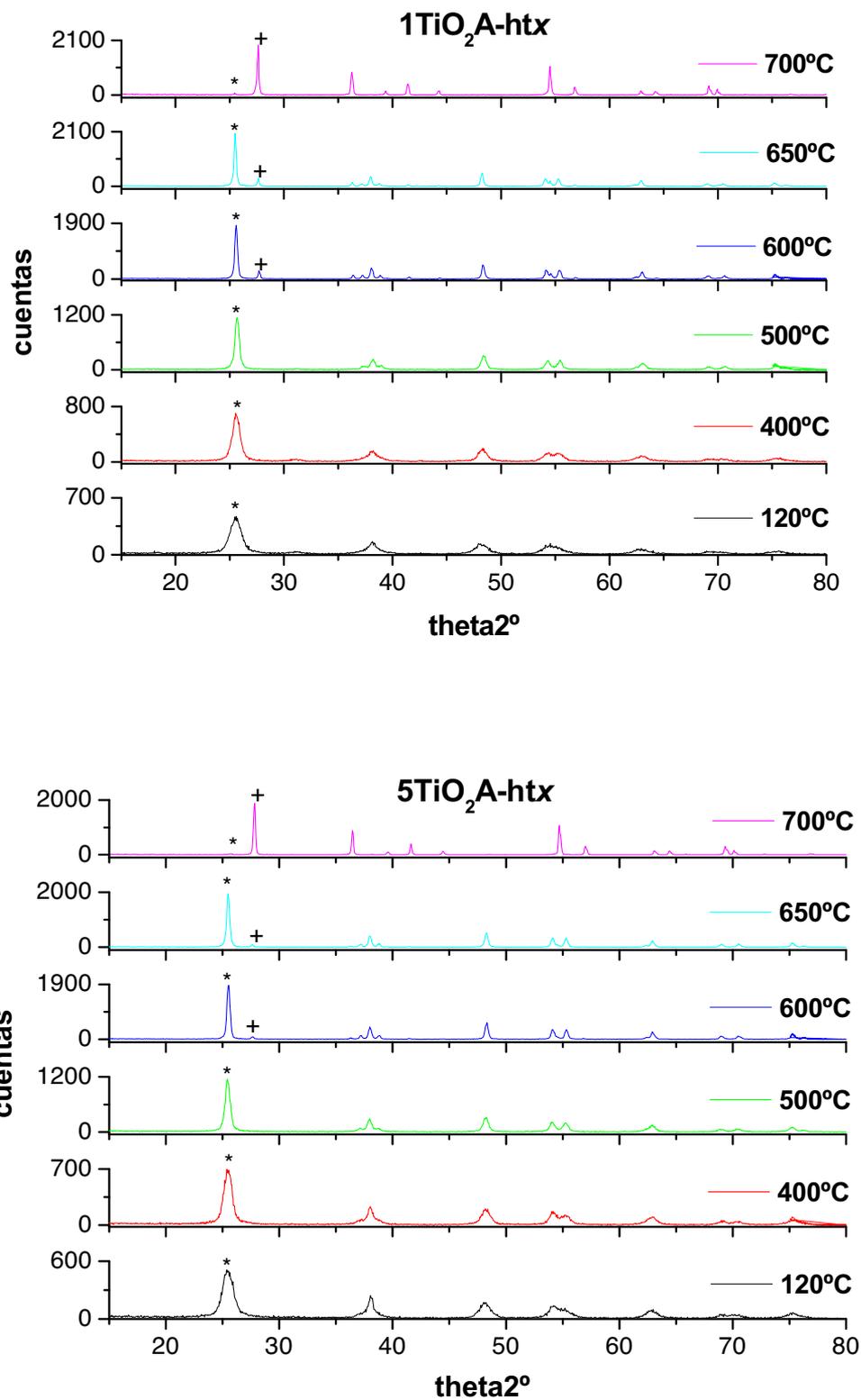


Figura 31: DRX de las series $\text{TiO}_2\text{A-htx}$. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

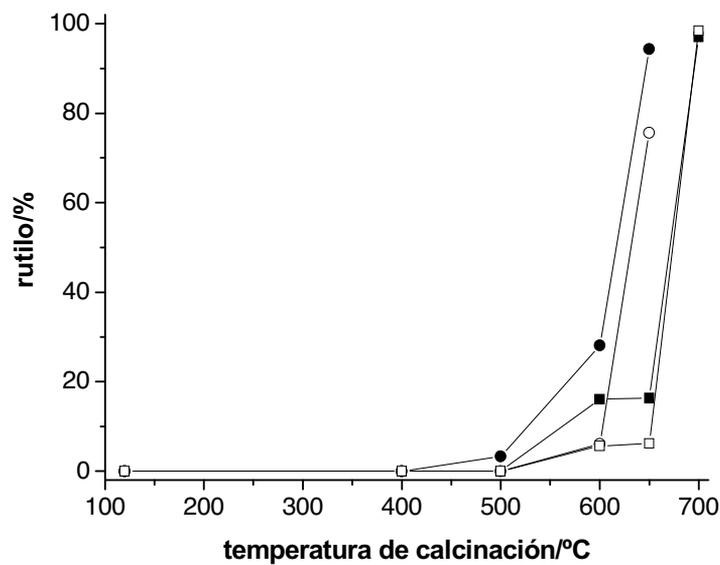


Figura 32: Porcentaje de rutilo en función de la temperatura de calcinación: (●) 1TiO₂A-filx, (○) 5TiO₂A-filx, (■) 1TiO₂A-htx y (□) 5TiO₂A-htx.

En cuanto a los tamaños de cristalito podemos decir que las muestras tratadas hidrotermalmente sin calcinación posterior presentan tamaños ligeramente mayores que las no tratadas hidrotermalmente (véase Tabla 6) al igual que sucedía en el caso del ácido sulfúrico.

TiO ₂ A-fil temperatura calcinación/°C	1TiO ₂ A-filx		1TiO ₂ A-htx	
	anatasa/nm	rutilo/nm	anatasa/nm	rutilo/nm
120	5	-	7	-
400	9	-	11	-
500	17	-	19	-
600	28	36	29	35
650	28	37	35	41
700			*	44
TiO ₂ A-ht	5TiO ₂ A-filx		5TiO ₂ A-htx	
	anatasa/nm	rutilo/nm	anatasa/nm	rutilo/nm
120	5	-	8	-
400	10	-	11	-
500	17	-	18	-
600	25	35	28	35
650	36	48	30	41
700			*	44

*anatasa está presente en menos del 5%

Tabla 6: Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los DRX de las series TiO₂A-filx y TiO₂A-htx.

En general, la evolución del tamaño de cristal es muy parecida en todas las series hasta la aparición de la fase rutilo. El tamaño de la fase anatasa a 600°C, que es la temperatura en torno a la cual aparece rutilo, coincide para todas las serie sobre los 28 nm, semejante a lo que ocurría con ácido sulfúrico. Como ya se ha comentado, en las series no tratadas hidrotermalmente se produce una importante *rutilización* de 600 a 650°C. Mientras que en la serie con menor concentración de ácido esto se corresponde con un estancamiento en los tamaños de cristal, a mayor concentración de ácido se produce una evolución importante tanto para la fase anatasa como para la fase rutilo. En la serie 5TiO₂A-htx también se produce un estancamiento del tamaño de cristal aunque solo de la fase anatasa entre 600 y 650°C sin embargo, la evolución de la fase rutilo para las dos series hidrotermales es muy similar, exhibiendo ambas series un tamaño en torno a 44 nm a los 700°C.

9.5.2 Superficie BET y distribución del tamaño de poro

De acuerdo a la Figura 33, tal y como sucede en las series TiO₂-filx y TiO₂-htx, las muestras sin tratamiento hidrotermal y sin calcinación posterior presentan una superficie superior que sus análogos tratadas hidrotermalmente, siendo la muestra 5TiO₂A-fil la que presenta una mayor superficie (280.4 m²·g⁻¹). A medida que aumenta la temperatura de calcinación, las diferencias en el área superficial disminuyen.

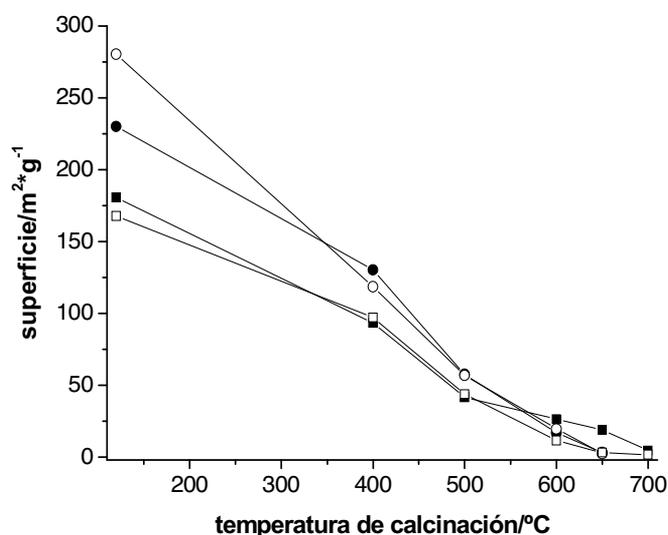


Figura 33: Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para las series: (●) 1TiO₂A-fil, (○) 5TiO₂A-fil, (■) 1TiO₂A-ht y (□) 5TiO₂A-ht.

En la Figura 34 se presentan las distribuciones de poro para las series no tratadas hidrotermalmente. Se observa que la distribución de diámetro de poro de 1TiO₂A-fil corresponde a una distribución bimodal centrada en 28 y 35Å que evoluciona hacia 44 y 58Å a 400°C. A 500°C aparece una distribución unimodal centrada en 90Å que se desplaza hacia mayores diámetros a mayor temperatura, siendo de 108Å para 600°C.

Para la serie preparada con 5 mL de ácido se observa una distribución ancha con un valor central de diámetro de poro de 45Å. Esta distribución se estrecha en torno a un valor central de 59Å para 400°C. A 500°C solo se produce una disminución del volumen permaneciendo el diámetro inalterado que evoluciona hasta alcanzar a 600°C, 81Å que es inferior al correspondiente a la serie tratada con menor cantidad de ácido acético. A pesar de que la serie 1TiO₂A-filx parte de un volumen de poro mayor, ninguna de las dos posee un volumen de poro significativo a 650°C.

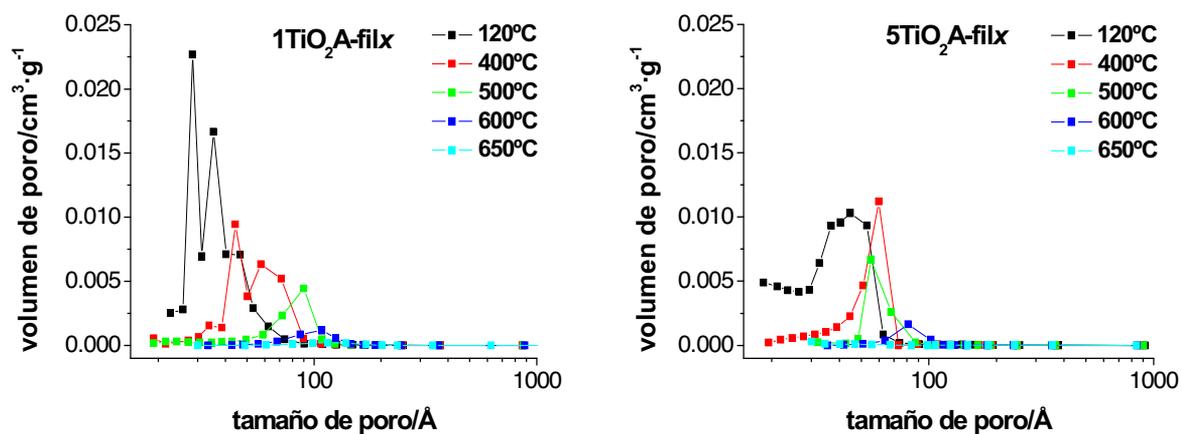


Figura 34: Distribución de diámetro de poro para las series 1TiO₂A-filx y 5TiO₂A-filx.

En la Figura 35 se presentan las distribuciones de poro para las series tratadas hidrotermalmente. En la serie 1TiO₂A-htx la muestra sin calcinar presenta un diámetro medio de poro de 46Å que evoluciona a mayores tamaños al aumentar la temperatura de calcinación. Sin embargo, a 600°C se observa una disminución del diámetro que vuelve a aumentar alcanzando 207.6Å a 700°C donde todavía hay un volumen de poro significativo (0.0486 cm³·g⁻¹).

La serie 5TiO₂A-htx presenta una distribución bimodal para la muestra sin calcinar con los diámetros 39 y 60Å como los más probables. Al aumentar la temperatura a 400°C se produce una disminución del volumen de poro que lleva a la pérdida de la porosidad centrada en 39.4Å. A partir de esta temperatura el diámetro de poro permanece centrado en torno a 60Å. El volumen

de poro disminuye bruscamente de 500 a 600°C, obteniendo a 650°C una porosidad $<0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

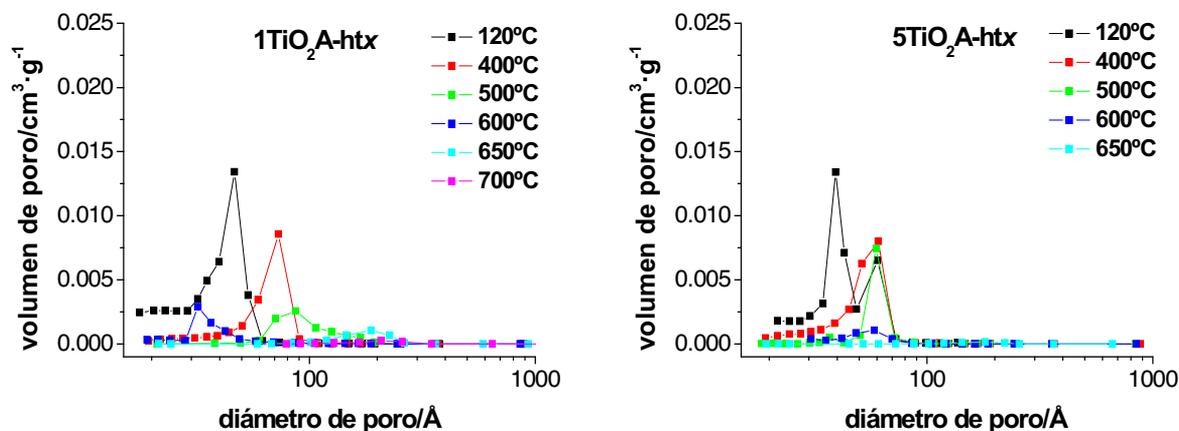


Figura 35: Distribución de diámetro de poro para las series $1\text{TiO}_2\text{A-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{A-htx}$.

En definitiva, la mayor concentración de ácido acético inhibe, tanto en las muestras tratadas o no hidrotérmicamente, la evolución del tamaño medio de poro con la temperatura, mostrándose menores desplazamientos.

9.5.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

temperatura calcinación/°C	TiO ₂ A-filx		TiO ₂ A-htx	
	1 mL	5 mL	1 mL	5 mL
	<i>band gap</i> eV			
120	3.14	3.10	3.09	3.11
400	3.13	3.11	3.11	3.12
500	3.08	3.09	3.05	3.09
600	2.99	2.98	2.98	3.01
650	2.94	2.92	2.99	3.02
700			2.93	2.93

Tabla 7: Valores de *band gap* de las series $\text{TiO}_2\text{A-filx}$ y $\text{TiO}_2\text{A-htx}$.

En la Tabla 7 se recogen los valores de *band gap* de los fotocatalizadores tratados con ácido acético. Se observa que para cualquiera de las series a partir de una temperatura de calcinación de 500°C los valores de *band gap* se sitúan por debajo del valor correspondiente a

TiO₂ Degussa P25 (3.09 eV). La disminución del *band gap* con la temperatura en cada serie se debe a la *rutilización* ya que la fase rutilo presenta un *band gap* inferior al de la fase anatasa. En la Figura 36, se representa la absorción de los fotocatalizadores con distribución de fases cristalinas más parecida al TiO₂ Degussa P25. Con esta gráfica se pone aún más en evidencia que estos fotocatalizadores absorben más que el TiO₂ Degussa P25 a longitudes de onda mayores de 400 nm.

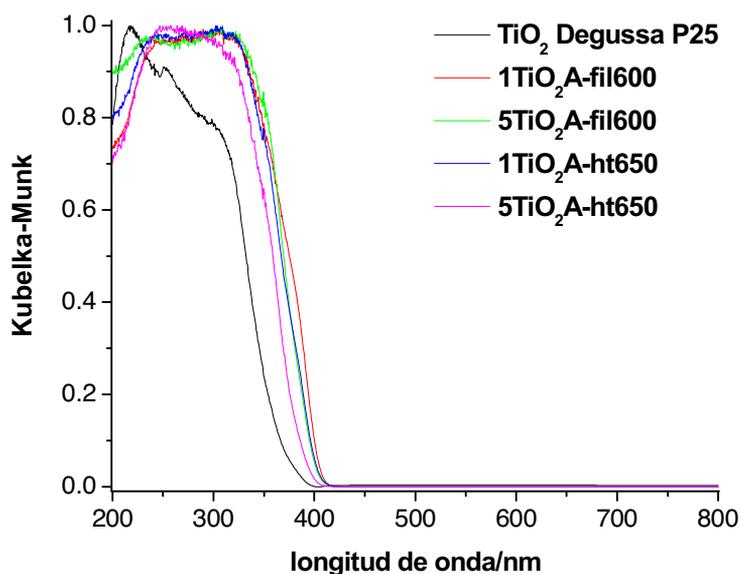


Figura 36: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: TiO₂ Degussa P25, 1TiO₂A-fil, 1TiO₂A-fil600, 5TiO₂A-fil600, 1TiO₂A-ht650 y 5TiO₂A-ht650.

9.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 37 se observan imágenes de TEM de las muestras tratadas hidrotermalmente sin calcinación posterior. Las partículas están algo aglomeradas pero se pueden apreciar los contornos de las partículas individuales. Las partículas de la muestra tratada con menor concentración de ácido acético presentan una forma más redondeada y las otras más alargada.

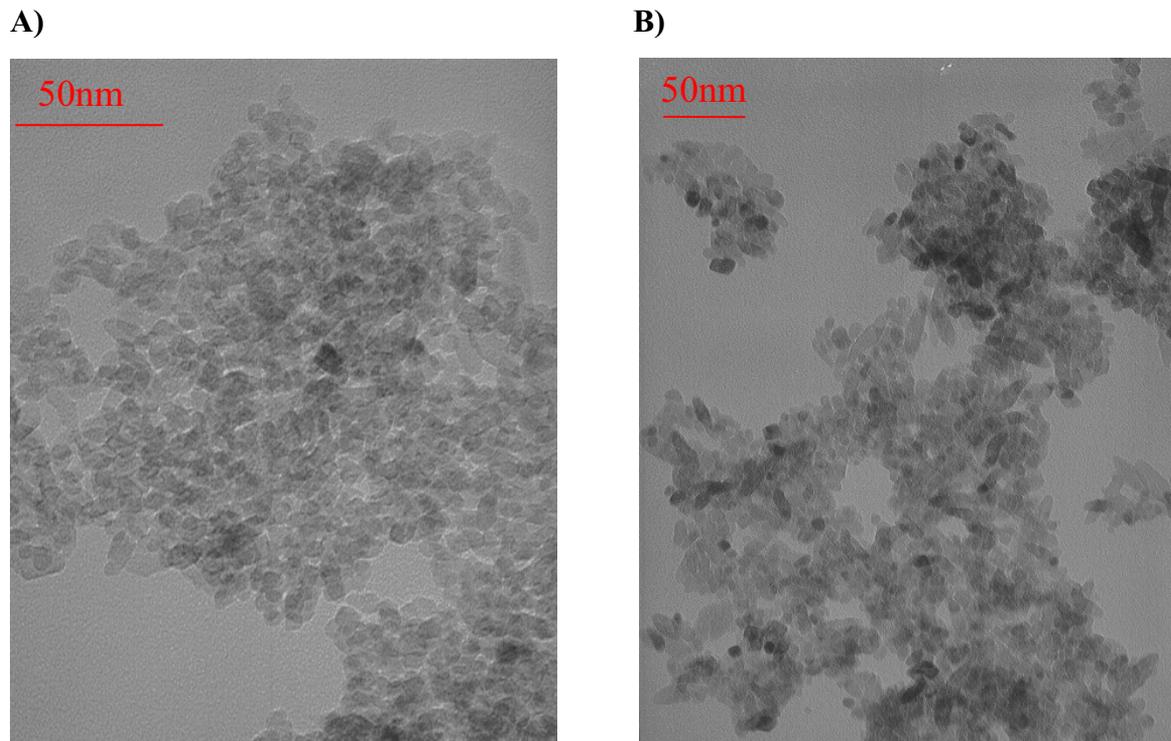
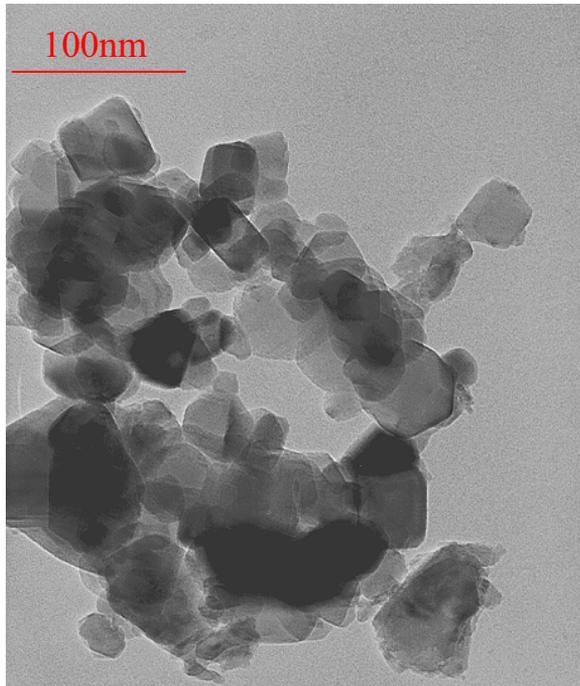


Figura 37: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{A-ht}$ y B) $5\text{TiO}_2\text{A-ht}$.

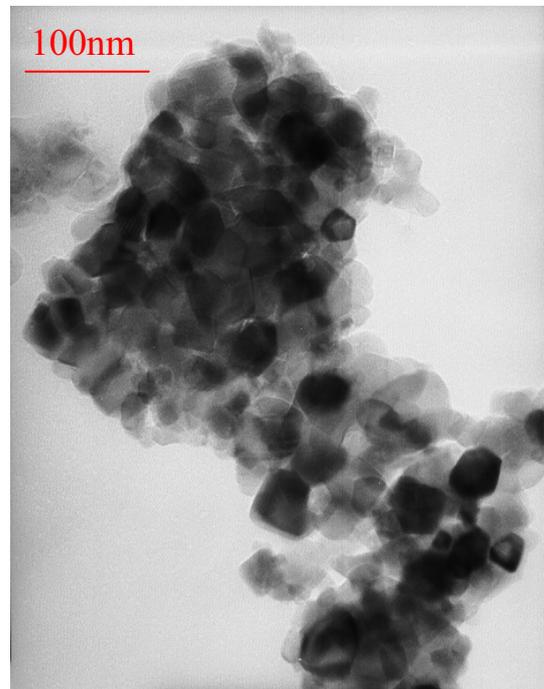
En general, en todas las series calcinadas a 600°C (véase Figura 38) se observa una importante aglomeración y heterogeneidad en el tamaño de las partículas. Así pues, en $1\text{TiO}_2\text{A-fil600}$ aparecen partículas de 13-55 nm y en $5\text{TiO}_2\text{A-fil600}$ se observa una predominancia de partículas de 24 nm que coincide con el tamaño de cristal de anatasa calculado por la ecuación de Scherrer aunque, también se observan partículas mayores de hasta 44 nm. En el caso de las series hidrotermales, tanto en $1\text{TiO}_2\text{A-ht600}$ como en $5\text{TiO}_2\text{A-ht600}$, se observan partículas de entre 16 y 36 nm aunque, también se observan algunas partículas mayores del orden de 51 nm.

En definitiva, el ácido acético no inhibe tanto como el ácido sulfúrico el proceso de sinterización dando lugar a mayor tamaño de partículas.

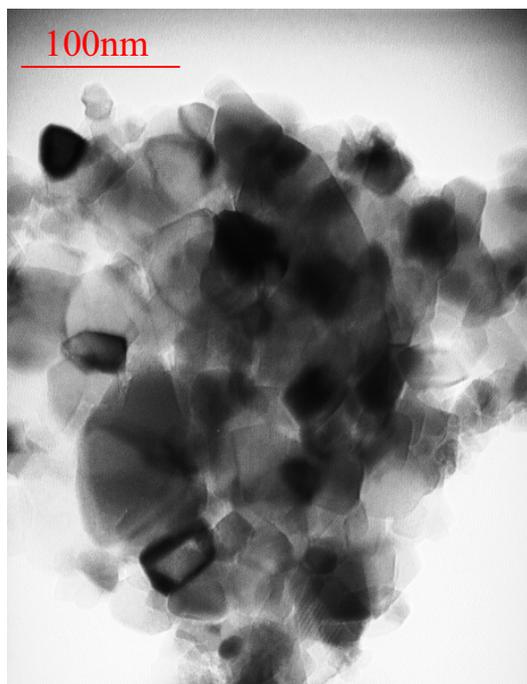
A)



B)



C)



D)

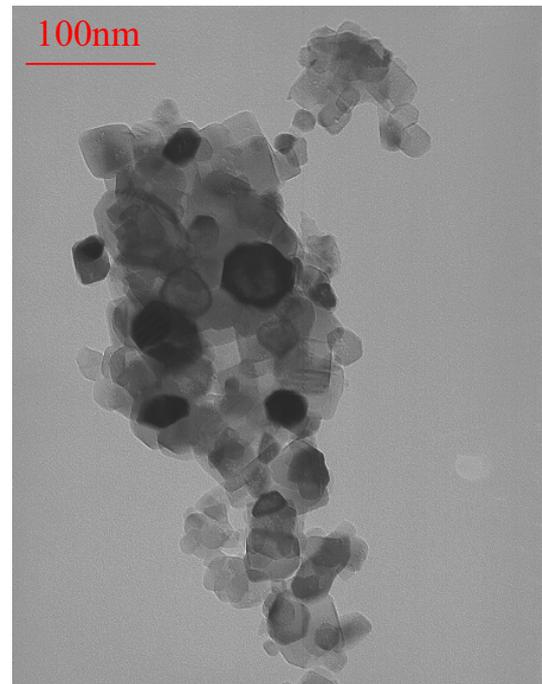


Figura 38: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{A-fil600}$, B) $5\text{TiO}_2\text{A-fil600}$, C) $1\text{TiO}_2\text{A-ht600}$ y D) $5\text{TiO}_2\text{A-ht600}$.

9.5.5 Análisis térmico

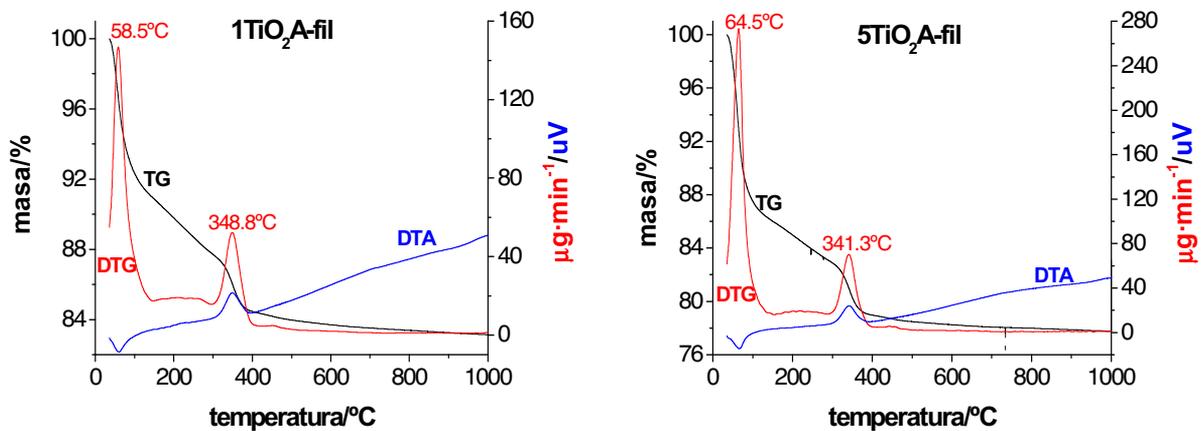


Figura 39: Análisis térmico de los fotocatalizadores $1\text{TiO}_2\text{A-fil}$ y $5\text{TiO}_2\text{A-fil}$.

En las Figuras 39 y 40 se muestran los análisis térmicos de las muestras no tratadas y tratadas hidrotermalmente respectivamente. Como puede observarse a partir de las curvas de termogravimetría, las muestras tratadas hidrotermalmente pierden menos peso (12%) que las muestras no sometidas a tratamiento hidrotermal (16.5 y 22%). Además, en las primeras se diferencian cuatro caídas de peso mientras que en las no tratadas hidrotermalmente solo tres. En general, la primera y segunda etapas se deben a la desorción del agua y de los precursores más débilmente enlazados y, a la eliminación de los grupos hidroxilos superficiales. A la muestra $5\text{TiO}_2\text{A-fil}$ le corresponde el pico más intenso en DTG centrado en torno a 64.5°C . Si comparamos la intensidad de este pico con la presentada para las muestras TiO_2fil y TiO_2ht pareciera que la presencia de ácido acético aumenta la hidroxilación.

La tercera etapa presenta para todas las muestras un pico en torno a 348°C aunque para $5\text{TiO}_2\text{A-fil}$ aparece a una temperatura ligeramente inferior, 341°C . Ese pico viene acompañado por una señal en DTA indicando que la pérdida de peso corresponde a un proceso exotérmico. Además, las muestras hidrotermales presentan otro pico en torno a 455°C , más pronunciado para $1\text{TiO}_2\text{A-ht}$ también exotérmico. Estos picos tan claros se deben a la eliminación de los acetatos coordinados al Ti (*106*, *111*, *120*) ya que por comparación con $\text{TiO}_2\text{-fil}$ y $\text{TiO}_2\text{-ht}$, la eliminación de los restos de los precursores tetraisopropóxido e isopropanol no producen esos picos tan significativos como pudo verse en el Capítulo 7.

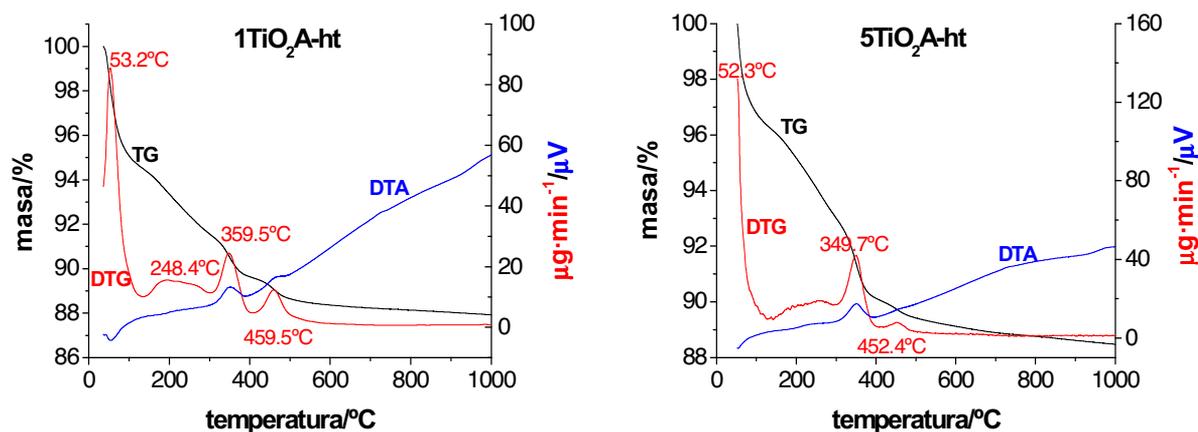


Figura 40: Análisis térmico de los fotocatalizadores 1TiO₂A-ht y 5TiO₂A-ht.

9.5.6 Estudios de reactividad fotocatalítica

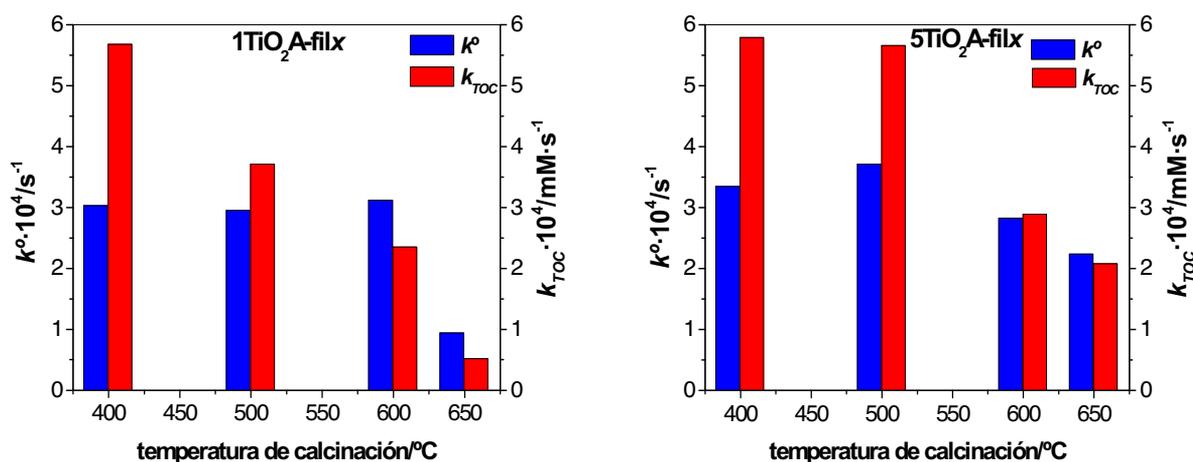


Figura 41: Constantes de velocidad de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) con $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de 1TiO₂A-filx y 5TiO₂A-filx.

En la Figura 41 se representan las constantes de degradación y mineralización de las series no tratadas hidrotermalmente. En la serie 1TiO₂A-filx la velocidad de degradación permanece constante hasta los 600°C (aprox. $k^\circ = 3 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) mientras que a los 650°C, donde existe una rutilización de casi el 100%, disminuye bruscamente. Sin embargo, la mineralización sí que parece tener una relación directa con la superficie del fotocatalizador, ya que a medida que aumenta la temperatura de calcinación y por tanto, disminuye la superficie, disminuye la velocidad de mineralización.

En la serie 5TiO₂A-filx, tanto la velocidad de degradación como la de mineralización permanecen prácticamente inalteradas de 400°C a 500°C. Sin embargo, a partir de dicha temperatura, la velocidad de degradación disminuye ligeramente siendo más importante la disminución de la mineralización mostrando nuevamente una dependencia con la superficie. Para la muestra calcinada a 650°C, al igual que en la serie tratada con menor concentración de ácido acético, el alto porcentaje de rutilo (76%) hace que las velocidades de degradación y de mineralización disminuyan aún más.

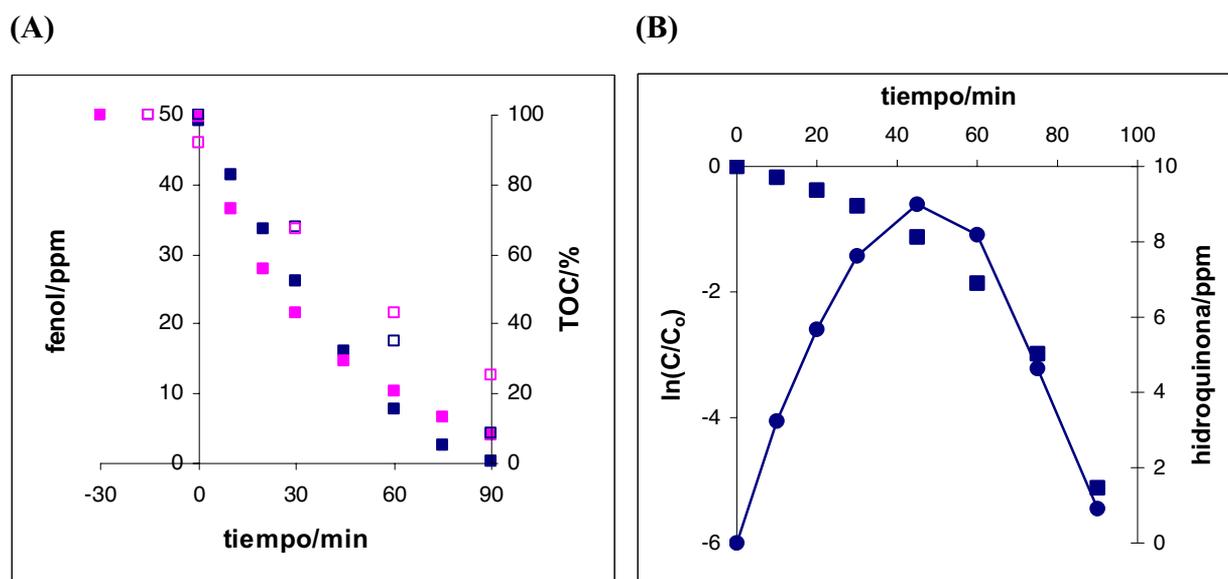


Figura 42: (A) Perfil de degradación de fenol (C₀ 50 ppm, pH₀ 5) con 1 g·L⁻¹ de: (■) 5TiO₂A-fil400 y (■) TiO₂-ht600. Los símbolos vacíos representan la mineralización. (B) Linealización del perfil de degradación de fenol (■) y perfil del intermedio hidroquinona (●).

En ambas series sorprende las altas mineralizaciones obtenidas para las muestras calcinadas a bajas temperaturas que son incluso superiores que las obtenidas para TiO₂-filx y TiO₂-htx (Capítulo 7). Sin embargo, las velocidades de degradación graficadas son inferiores al máximo obtenido para TiO₂-fil600 y TiO₂-ht600. En el caso de los fotocatalizadores 1TiO₂A-fil400, 5TiO₂A-fil400 y 5TiO₂A-fil500 ocurre que la velocidad de degradación mostrada no corresponde con la velocidad total del proceso. Durante la degradación con estos fotocatalizadores no se observa catecol pero sí una importante concentración de hidroquinona. Coincidiendo con la máxima concentración de hidroquinona se produce un aumento en la velocidad de degradación del fenol llegando a su completa eliminación a tiempos más cortos que en el caso de TiO₂-ht600 como se puede ver en la Figura 42. Este aumento de la velocidad de degradación en las muestras tratadas con menor concentración de ácido se observa solo a 400°C sin embargo, a mayor concentración se observa también para las calcinadas a 500°C. La primera

intención sería responsabilizar de estas observaciones a los grupos acetatos coordinados al Ti. De hecho, existen varios trabajos en los que se estudia el efecto del ácido acético en la degradación de contaminantes aromáticos (121, 122) y se ha observado en algunos casos un aumento de la velocidad de degradación para determinadas concentraciones y una modificación de la distribución de intermedios. Esto se atribuye a que los acetatos, que se adsorben a la superficie de TiO_2 por sitios específicos (123, 124), reaccionan directamente con los huecos (foto-Kolbe) disminuyendo la recombinación (125) y por tanto aumentando la velocidad de transferencia del electrón al oxígeno adsorbido para formar aniones superóxidos (121) que oxidan a los contaminantes. Sin embargo, no se puede afirmar de forma contundente ya que por el análisis térmico los acetatos se pierden a menor temperatura. Por otra parte, la importante generación de hidroquinona frente a una inhibición de catecol podría ser debida a una importante hidroxilación de la superficie del fotocatalizador (121) ya deducida del análisis térmico.

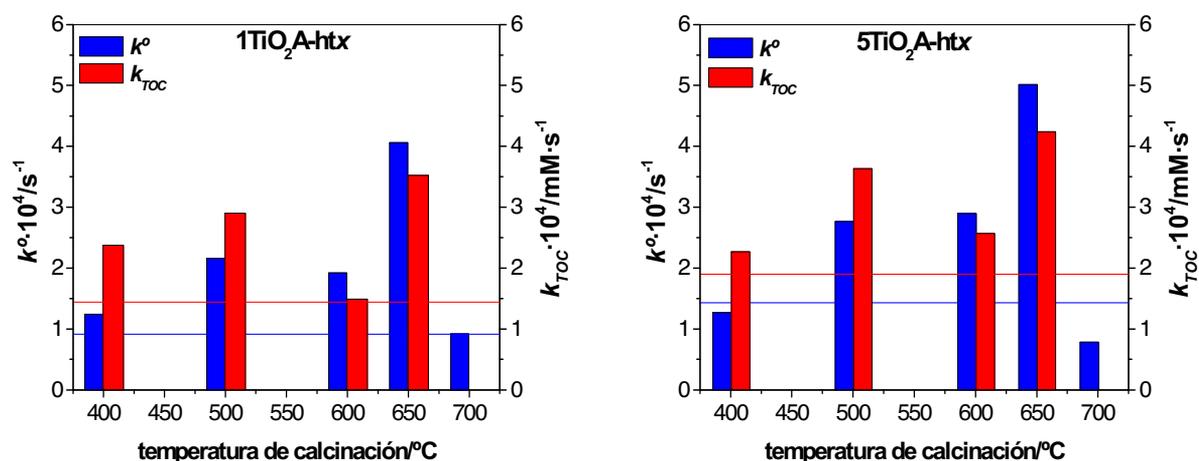


Figura 43: Constantes de velocidad de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{A-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{A-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar: $1\text{TiO}_2\text{A-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{A-ht}$.

A la vista de la Figura 43, las dos series tratadas hidrotermalmente tienen comportamientos muy similares. Las velocidades de degradación y de mineralización para las muestras calcinadas son en general superiores a las correspondientes a la muestra sin calcinar salvo para 700°C donde la *rutilización* es superior al 95%. Esto se debe que a pesar de que las muestras $1\text{TiO}_2\text{A-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{A-ht}$ presentan altas superficies: 181 y $168 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente, la cristalización es muy pobre. Además, en ambas series, de 500°C a 600°C no se produce una mejora significativa en la velocidad de degradación y la de mineralización disminuye. Este comportamiento es más acusado para la serie $1\text{TiO}_2\text{A-htx}$, coincidiendo con su particular

evolución del diámetro medio de poro ya comentada. Sin embargo, a 650°C se produce un aumento considerable de ambos parámetros siendo en ambas series ésta la temperatura óptima de calcinación ($k^o = 4.06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{TOC} = 3.52 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$ para 1TiO₂A-ht650 y $k^o = 5.02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{TOC} = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$ para 5TiO₂A-ht650). La reactividad por unidad de masa de 5TiO₂A-ht650 es solo ligeramente superior a la de TiO₂-ht600 sin embargo, su superficie es siete veces menor.

En el caso de las series hidrotermales no se observa ningún cambio de velocidad de degradación y se observa la presencia tanto de hidroquinona como de catecol como intermedios.

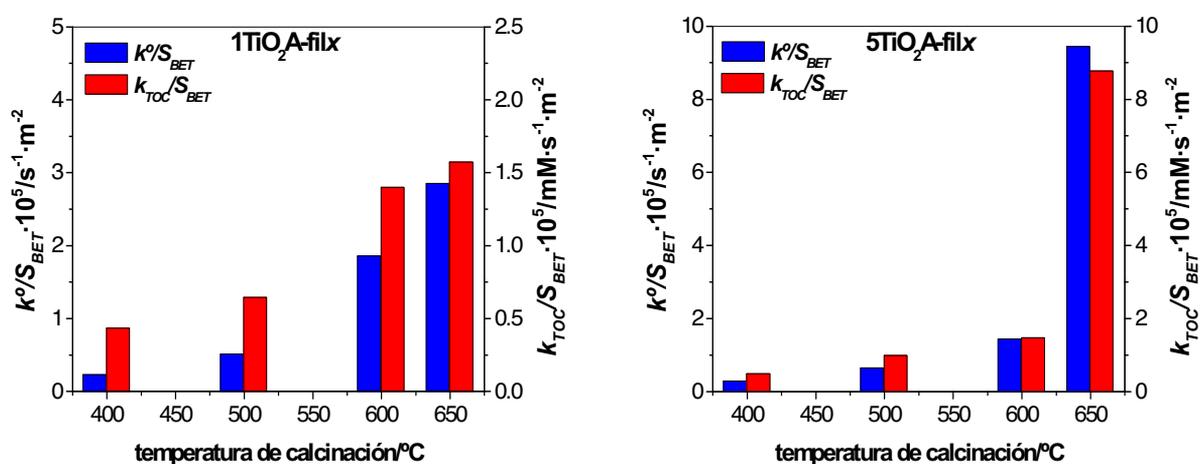


Figura 44: Constantes de velocidad de degradación (k^o) y mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) por unidad de superficie de fotocatalizador para 1TiO₂A-filx y 5TiO₂A-filx.

En las Figuras 44 y 45 se representan las actividades por unidad de superficie. Se observa que la actividad de las series sin tratamiento hidrotermal tiene una gran dependencia con la superficie. Sin embargo, en las series con tratamiento hidrotermal, se pone en evidencia que la actividad que exhiben 1TiO₂A-ht650 y 5TiO₂A-ht650 no solo se debe a una componente superficial sino a unas características estructurales favorables.

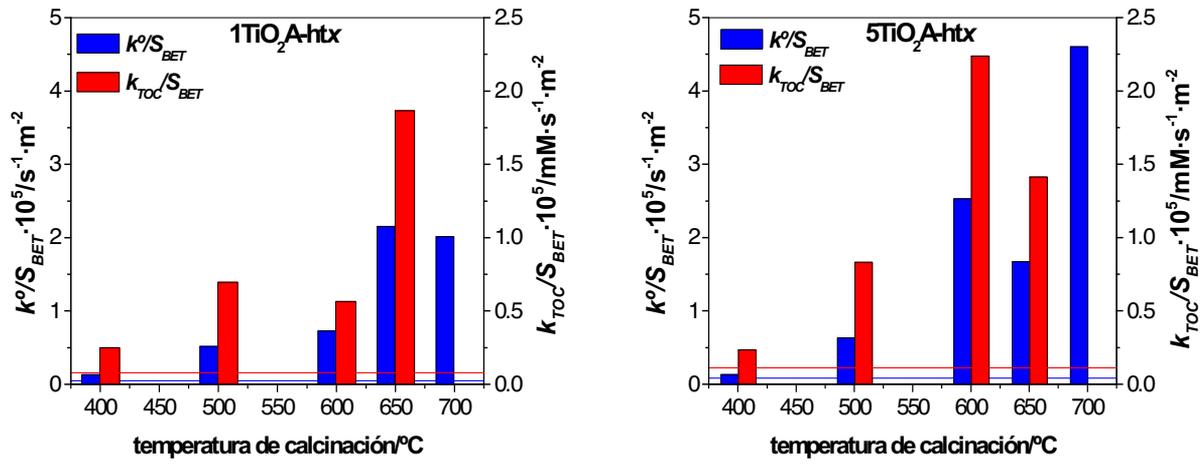


Figura 45: Constantes de velocidad de degradación (k°) y mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5, $1 \text{ g} \cdot L^{-1}$) por unidad de superficie de fotocatalizador para $1TiO_2A\text{-htx}$ y $5TiO_2A\text{-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar: $1TiO_2A\text{-ht}$ y $5TiO_2A\text{-ht}$.

9.6 EFECTO DEL ÁCIDO FLUORHÍDRICO (HF)

Recientemente se han incorporado a la bibliografía estudios considerando al F^- en la síntesis de fotocatalizadores (126) utilizando sus ácidos o sus sales como precursores del anión. Sin embargo han sido reportados efectos adversos sobre la fotoactividad. Esto se atribuye a que el dopado con F^- en la red cristalina podría reducir Ti^{4+} a Ti^{3+} para compensar la carga de la sustitución de O^{2-} por F^- (127). Ti^{3+} podría atrapar los huecos fotogenerados conduciendo a su recombinación con electrones en el *bulk* disminuyendo por tanto la fotoeficiencia del catalizador (126).

Otros autores (128-132) optan por probar la fotoactividad de los fotocatalizadores con la presencia de fluoruros en el medio de reacción. En este sentido, se ha observado la mejora en la fotoactividad debida a la sustitución de los HO^- básicos por fluoruros coordinándose directamente a los átomos de Ti y por tanto, aumentando la hidrofiliidad de la superficie lo cual lleva a una mejora de la adsorción de los contaminantes (133). Sin embargo, concentraciones altas de fluoruro conducen a un detrimento de la fotoactividad ya que los fluoruros inhiben la formación superficial de peróxido, además de favorecer la recombinación por la disminución de $-Ti-OH$ en superficie capaz de atrapar los huecos. Por otra parte, no todos los sustratos se oxidan por donar electrones a los huecos necesitando de la producción de radicales hidroxilos para su oxidación indirecta.

9.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

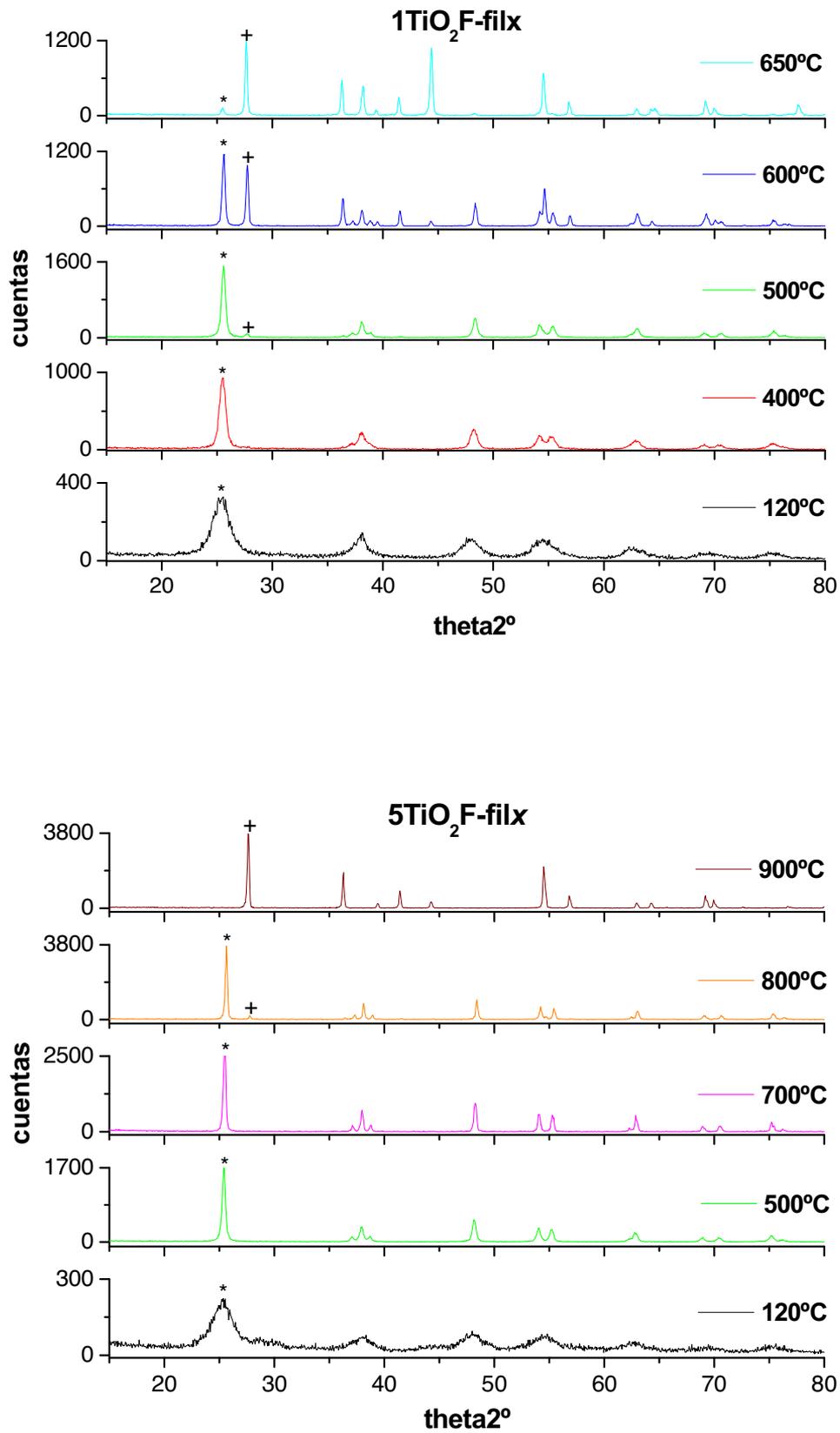


Figura 46: DRX de las series TiO₂F-filx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

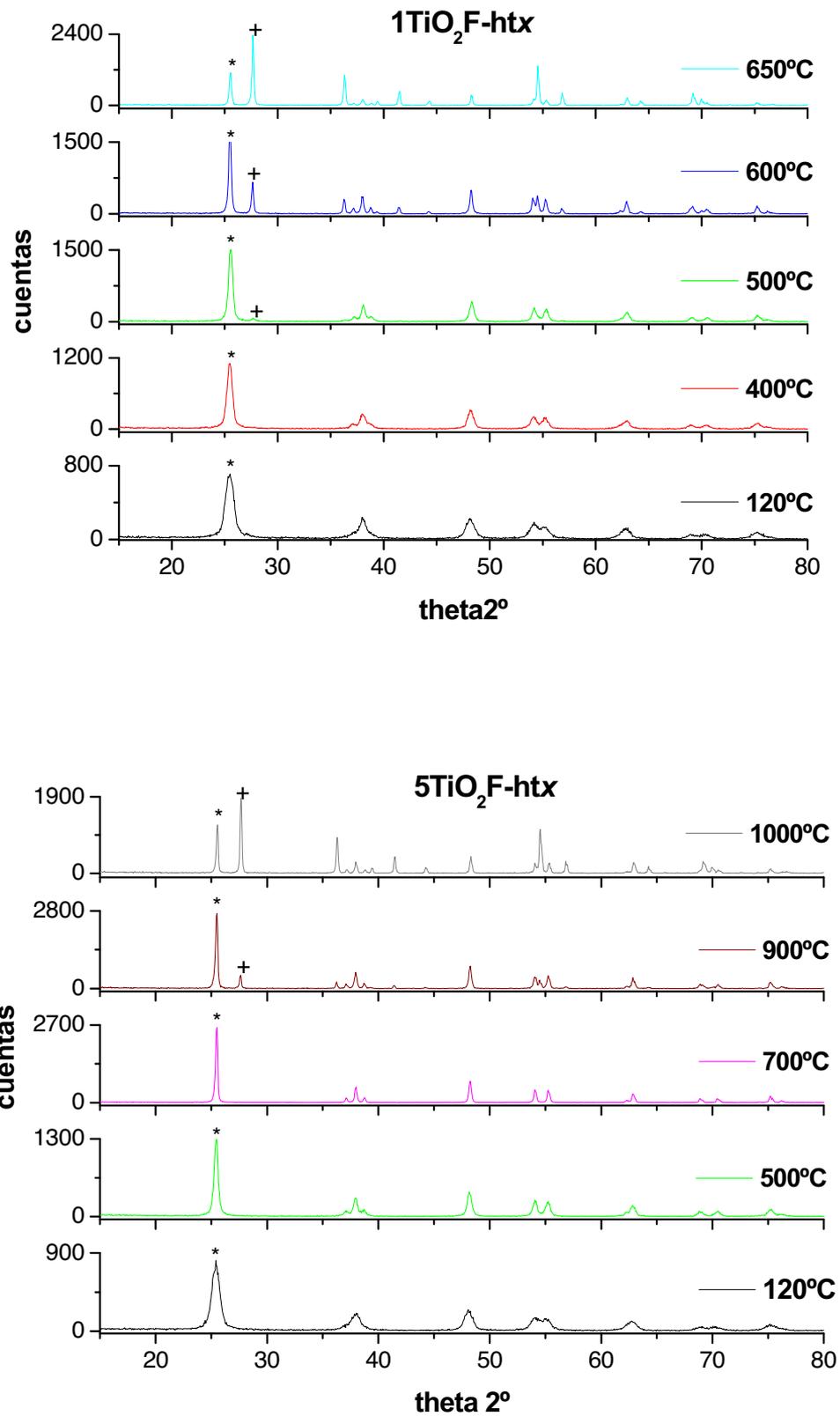


Figura 47: DRX de las series TiO₂F-htx. Se ha indicado: (*) plano (101) de anatasa y (+) plano (110) de rutilo.

En las Figuras 46 y 47 se presentan los difractogramas de las muestras no tratadas y tratadas hidrotermalmente respectivamente. Las únicas fases cristalinas que se observan en todas las series son anatasa y rutilo. Entre los fotocatalizadores sin calcinación posterior como era de esperar, los tratados hidrotermalmente presentan mayor cristalinidad.

En general, las muestras tratadas con mayor cantidad de ácido fluorhídrico, independientemente de que sean tratadas o no hidrotermalmente, ven retrasada la *rutilización* a temperaturas más altas mejorando la cristalización de la fase anatasa (126, 134). Así pues, la fase rutilo no aparece hasta los 800°C para 5TiO₂F-filx y a los 900°C para 5TiO₂F-hlx. Posteriormente, tal y como se observa en la Figura 48, la transformación a rutilo de 5TiO₂F-filx es más rápida alcanzando un 100% a 900°C. En el caso de 5TiO₂F-hlx, presenta solo un 66% de rutilo a 1000°C. Por tanto, el efecto estabilizador del fluorhídrico sobre la fase anatasa es mayor en la serie 5TiO₂F-hlx. Sin embargo, para las muestras tratadas con menor cantidad de ácido fluorhídrico, la fase rutilo aparece desde los 500°C. A partir de esta temperatura la transformación a rutilo es un 20% más rápida para 1TiO₂F-filx con respecto a 1TiO₂F-hlx.

En base a estos resultados, podemos decir que el ácido fluorhídrico parece retrasar la *rutilización* incluso a temperaturas mayores que las conseguidas por el ácido sulfúrico.

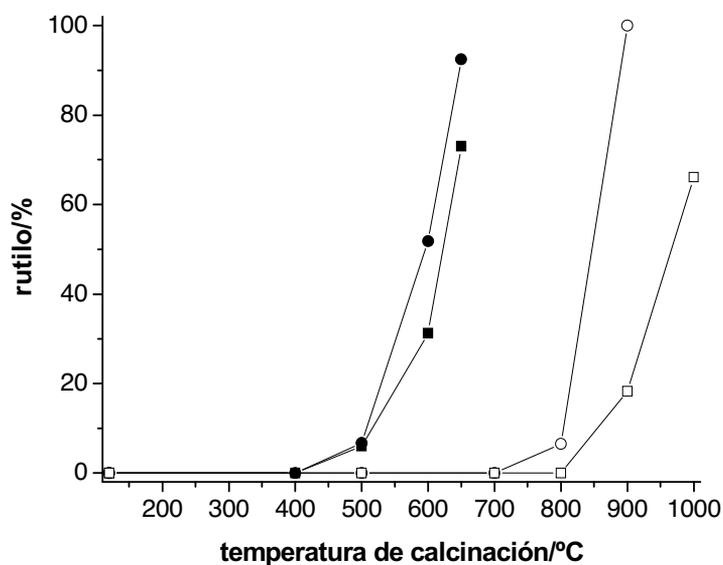


Figura 48: Porcentaje de rutilo en función de la temperatura de calcinación: (●) 1TiO₂F-filx, (○) 5TiO₂F-filx, (■) 1TiO₂F-hlx y (□) 5TiO₂F-hlx.

En la Tabla 8 se observa cómo en las muestras sin calcinar, el tamaño de cristal de las muestras tratadas hidrotermalmente es bastante superior al de las que no. Este comportamiento se observaba igualmente para el caso de los ácidos sulfúrico y acético.

Para las muestras tratadas con menor cantidad de ácido fluorhídrico, hidrotermales o no, cuando los microdominios de fase anatasa alcanzan un tamaño en torno a los 20.5 nm se observa la aparición de la fase rutilo y, en el caso de las tratadas con mayor concentración de ácido, aparece cuando alcanzan unos 40Å. Para las muestras con mayor concentración de fluorhídrico se trata de una anatasa con una muy buena cristalinidad tal y como se ha observado por la intensidad de los picos de difracción.

1TiO ₂ F-filx			1TiO ₂ F-htx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/n m	rutilo/n m	temperatura calcinación/°C	anatasa/n m	rutilo/n m
120	5	-	120	10	-
400	13	-	400	15	-
500	21	28	500	20	27
600	29	36	600	33	39
650	29	44	650	29	44
5TiO ₂ F-filx			5TiO ₂ F-htx		
temperatura calcinación/°C	anatasa/n m	rutilo/n m	temperatura calcinación/°C	anatasa/n m	rutilo/n m
120	4	-	120	10	-
500	25	-	500	22	-
700	30	-	700	38	-
800	41	45	900	39	46
900	-	45	1000	44	47

Tabla 8: Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los DRX para las series TiO₂F-filx y TiO₂F-htx.

El tamaño de los cristalitas de fase rutilo para la muestra 1TiO₂F-fil650 con un 92% de *rutilización* es solo ligeramente inferior al obtenido para la muestra 5TiO₂F-fil900 con 100% de *rutilización*. Esto indica que se puede obtener titania 100% rutilo de prácticamente igual tamaño independientemente de la concentración del ácido. Sin embargo, cuanto menor sea la concentración, se obtiene a menor temperatura. Parece que las mismas conclusiones pueden extrapolarse a las muestras tratadas hidrotermalmente, ya que las fases rutilo de las muestras 1TiO₂F-ht650 y 5TiO₂F-ht1000, que muestran porcentajes de *rutilización* cercanos, presentan tamaños muy parecidos. Sin embargo, la titania 100% rutilo que se obtendría hidrotermalmente tendría un mayor tamaño que su análoga sin tratamiento hidrotermal debido a la necesidad de una mayor temperatura para conseguirla. A la vista de estos datos, el ácido nítrico continúa

siendo el mejor candidato para obtener fase rutilo 100% a menor temperatura y con menor tamaño de cristal.

Por tanto, el efecto del HF es cualitativamente similar al del H_2SO_4 ; se favorece la transformación de anatasa a rutilo en moderados niveles de acidez al compararlo con TiO_2 -htx y TiO_2 -filx sin embargo, se estabiliza la anatasa a altos niveles de acidez. En el caso del HF se pueden alcanzar temperaturas mayores que con H_2SO_4 manteniendo solamente fase anatasa.

9.6.2. Superficie BET y distribución del tamaño de poro

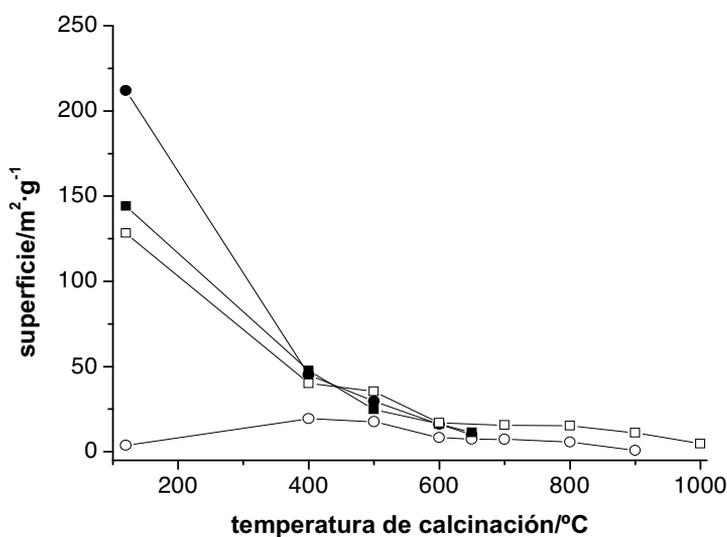


Figura 49: Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para las series: (●) $1TiO_2F$ -filx, (○) $5TiO_2F$ -filx, (■) $1TiO_2F$ -htx y (□) $5TiO_2F$ -htx.

En la Figura 49 se representa la evolución de la superficie con la temperatura para cada una de las series. La serie $1TiO_2F$ -filx parte con la mayor área ($212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que cae rápidamente obteniendo en 400°C un valor muy parecido a las correspondientes a $1TiO_2F$ -ht400 y $5TiO_2F$ -ht400 que parten de menores áreas iniciales (144 y $128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente). La serie $5TiO_2F$ -filx tiene un comportamiento inicial muy diferente al resto de las series: parte con un área muy baja, de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que alcanza un máximo a 400°C de $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Éste es un tipo de evolución que ya se había observado para la serie $5TiO_2S$ -filx. Otro hecho destacable, es que las series tratadas con mayor concentración de HF, hidrotermal y no hidrotermal, ven estabilizada su pequeña superficie a temperaturas altas. Así pues, entre 600 y 800°C la superficie permanece prácticamente inalterada, volviendo a descender ligeramente sobre los 900°C . Esto coincide con

el hecho de que entre esas temperaturas lo que está sucediendo es un aumento importante de la cristalinidad de la fase anatasa posteriormente irrumpido por la aparición de la fase rutilo.

En las Figuras 50 y 51 se representa la evolución de la distribución del diámetro medio de poro con la temperatura. Las series tratadas con menor concentración de HF, $1\text{TiO}_2\text{F-filx}$ y $1\text{TiO}_2\text{F-htx}$, vuelven a presentar similitudes; ambas tienen una evolución de diámetro de poro muy similar. Comienzan en 38 y 45\AA para las muestras sin calcinar respectivamente y alcanzan 322\AA a 600°C en ambos casos. A 650°C se produce el colapso de los poros, no apreciando una porosidad significativa. La evolución del diámetro de poro para $5\text{TiO}_2\text{F-htx}$ también es muy parecida a las anteriores. En estas tres series, de 120°C a 400°C se produce un desplazamiento de diámetro de poro a mayores valores muy importante. Además, para las muestras hidrotermales ese desplazamiento de diámetro a 400°C viene acompañado de una importante reducción del volumen. Sin embargo, para $1\text{TiO}_2\text{F-filx}$ esta reducción es más importante de 400 a 500°C .

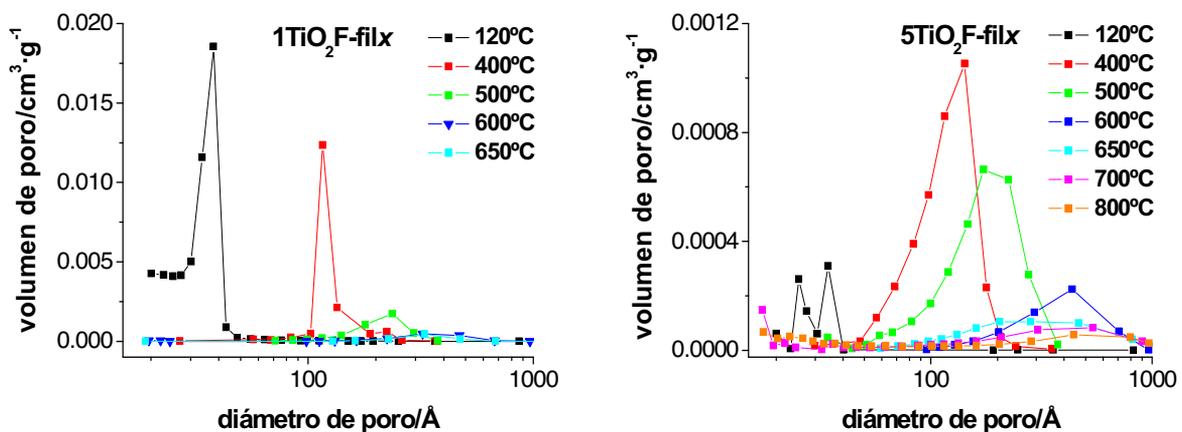


Figura 50: Distribución del diámetro medio de poro para las series $1\text{TiO}_2\text{F-filx}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-filx}$.

La serie $5\text{TiO}_2\text{F-filx}$ tiene un comportamiento anómalo con respecto al resto de las series. La muestra sin calcinar presenta una función bimodal en la distribución de diámetro de poro con centros en 25 y 34\AA que son algo ligeramente inferiores al resto de las series. Además, su volumen de poro inicial es muy pequeño. El volumen de poro aumenta con la calcinación alcanzando un máximo a 400°C - 500°C comparable al que poseen el resto de las series a esta temperatura. Esta evolución del volumen de poro coincide con la peculiaridad de la evolución de la superficie con ese aumento inicial. A 600°C posee un diámetro medio de poro de 435\AA superior al resto de las series y a partir de ahí una porosidad insignificante.

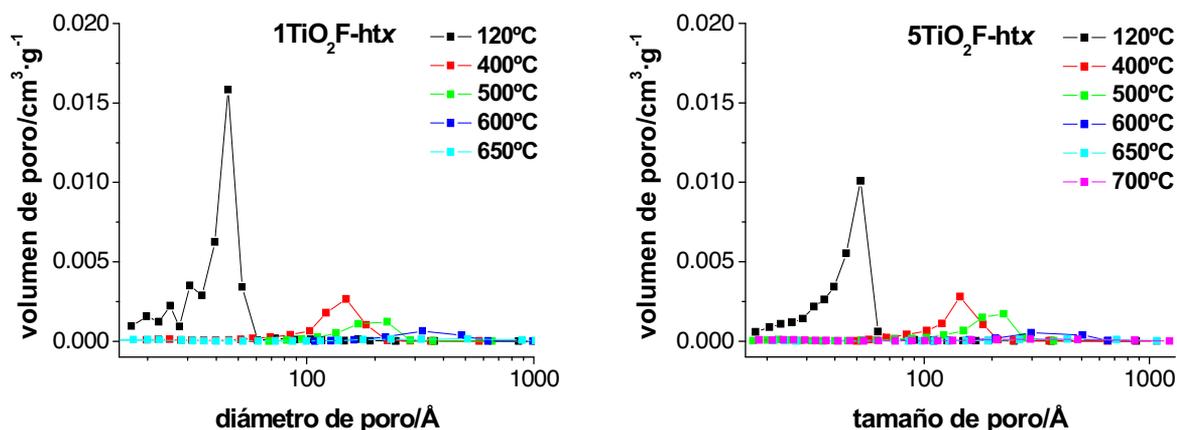


Figura 51: Distribución del diámetro medio de poro para las series 1TiO₂F-htx y 5TiO₂F-htx.

La peculiar evolución tanto en superficie como en porosidad a temperaturas bajas de 5TiO₂F-filx podría estar relacionada con que esta serie parte con la cristalinidad más baja tal y como se observa por DRX.

9.6.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

1TiO ₂ F-filx		1TiO ₂ F-htx	
temperatura calcinación/°C	band gap/mV	temperatura calcinación/°C	band gap/mV
120	3.08	120	3.08
400	3.06	400	3.11
500	3.00	500	3.04
600	2.98	600	3.00
650	2.95	650	2.97
5TiO ₂ F-filx		5TiO ₂ F-htx	
temperatura calcinación/°C	band gap/mV	teperatura calcinación/°C	band gap/mV
120	3.10	120	3.09
400	3.08	400	3.09
500	3.09	500	3.10
600	3.10	600	3.09
700	3.09	700	3.11
800	3.09	800	3.10
900	2.93	900	3.11
1000			2.94

Tabla 9: Valores de band gap de las series TiO₂F-filx y TiO₂F-htx.

A la vista de la Tabla 9, todas las muestras presentan valores de *band gap* próximos o inferiores al correspondiente al TiO₂ Degussa P25 (3.09 eV). Prácticamente permanecen constantes con el aumento de la temperatura hasta la aparición de la fase rutilo correspondiéndose con una disminución. En la Figura 52 se ha seleccionado la muestra de cada serie más parecida en porcentaje de fases cristalinas al TiO₂ Degussa P25 para representar su absorción. Se pone aún más en evidencia que poseen una absorción mayor a longitudes de onda >400 nm.

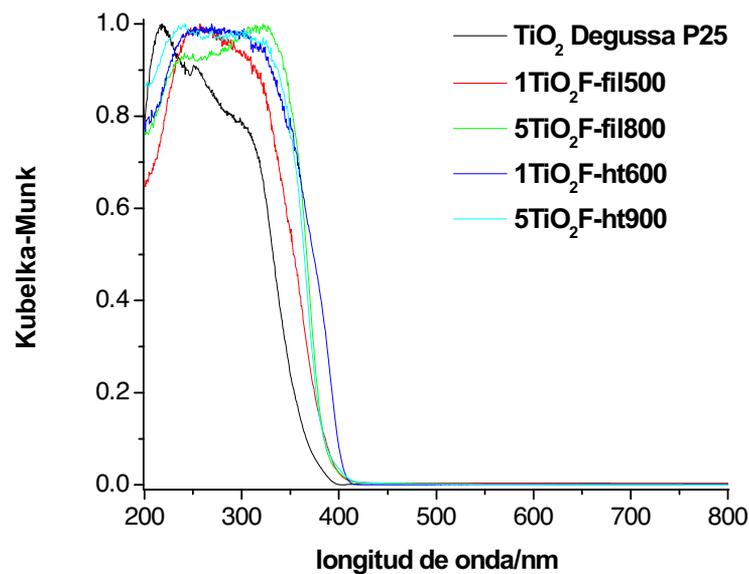


Figura 52: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de TiO₂ Degussa P25, 1TiO₂F-fil500, 5TiO₂F-fil800, 1TiO₂F-ht600 y 5TiO₂F-ht900.

Además, en la Figura 53 se observa cómo a mayor concentración de HF, tanto en las muestras tratadas hidrotermalmente como en las que no, hay un mayor desplazamiento hacia el visible. Esto sugiere una incorporación de F⁻ a la estructura cristalina aunque algunos autores afirman que esta incorporación no produce cambios en el umbral de absorción del TiO₂ (135, 136).

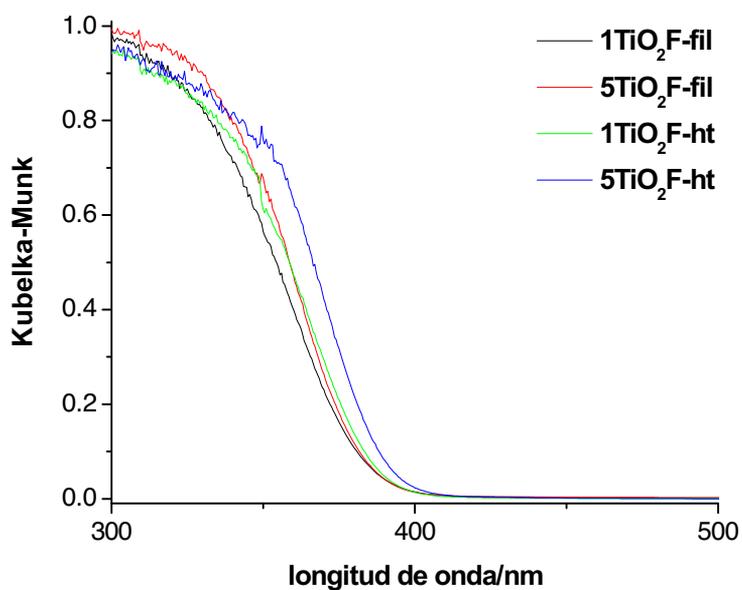
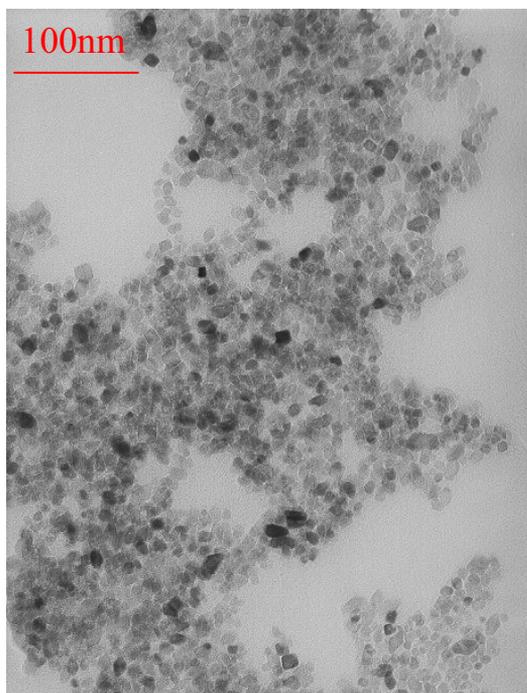


Figura 53: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para: 1TiO₂F-fil, 1TiO₂F-fil, 1TiO₂F-ht y 5TiO₂F-ht.

9.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A)



B)

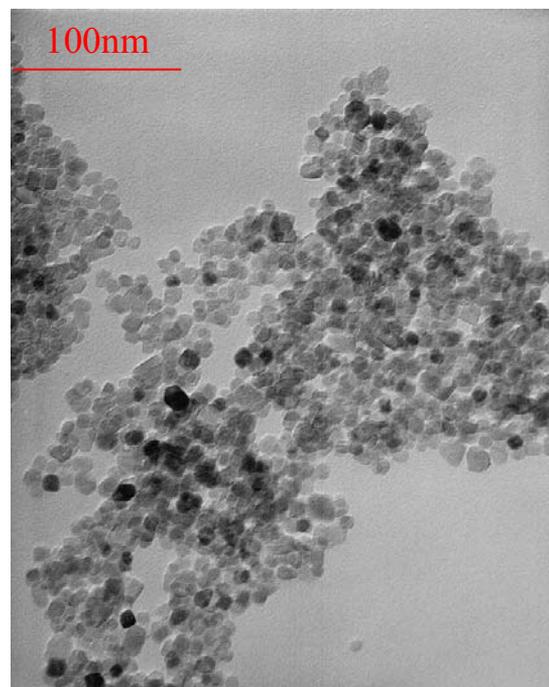
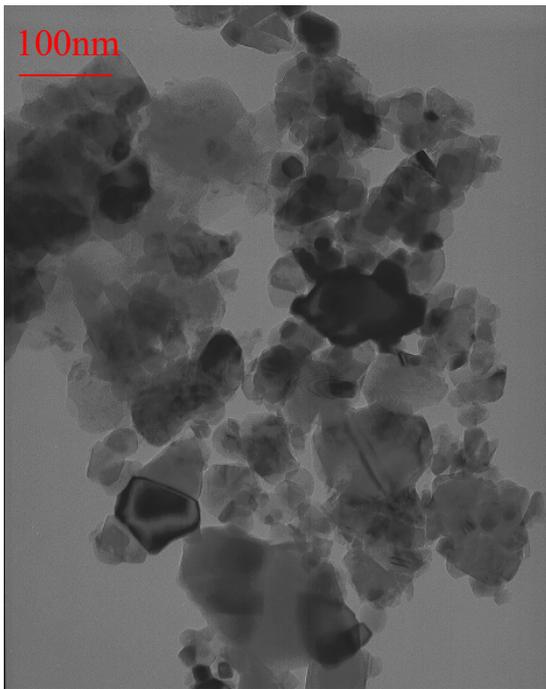


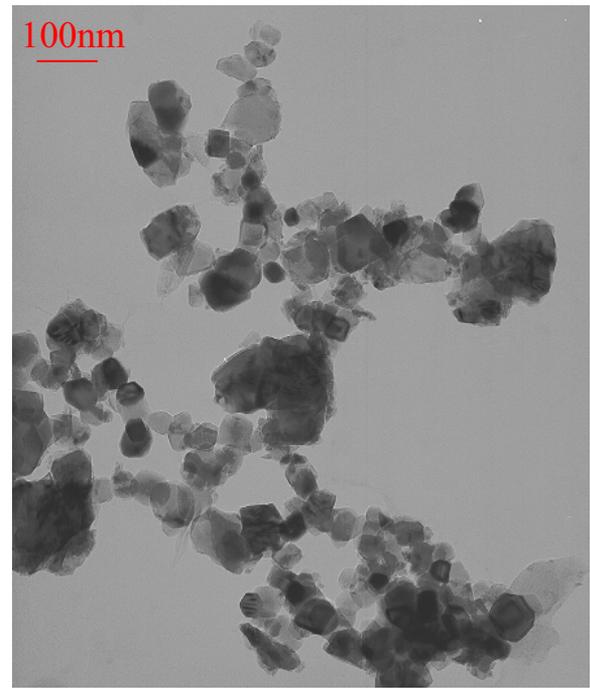
Figura 54: Imágenes de TEM de: A) 1TiO₂F-ht y B) 5TiO₂F-ht.

En la Figura 54 se tienen las imágenes de TEM de las muestras tratadas hidrotermalmente sin calcinación posterior. Estos fotocatalizadores presentan partículas redondeadas, dispersas y con un tamaño muy regular que coincide perfectamente con el tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer a partir de los datos de DRX.

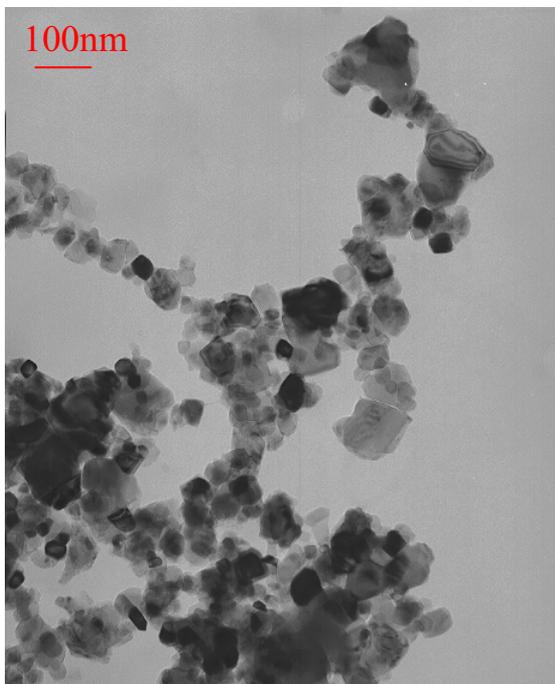
A)



B)



C)



D)

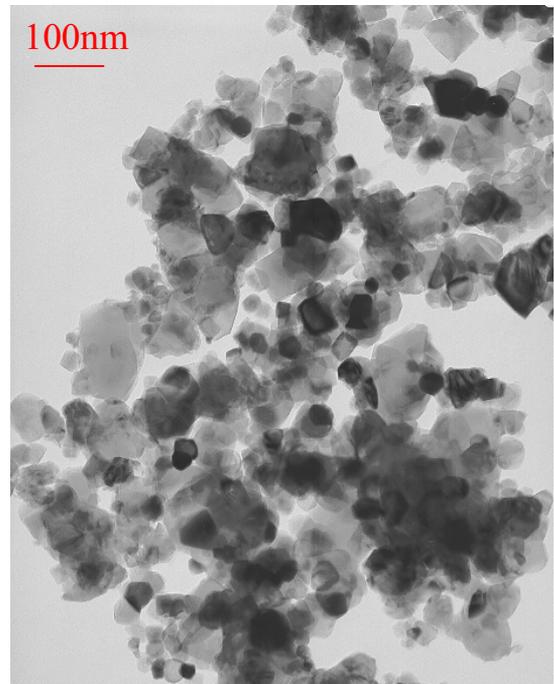


Figura 55: Imágenes de TEM de: A) $1\text{TiO}_2\text{F-fil600}$, B) $5\text{TiO}_2\text{F-fil600}$, C) $1\text{TiO}_2\text{F-ht600}$ y D) $5\text{TiO}_2\text{F-ht600}$.

En la Figura 55 se presenta la imagen de TEM de la muestra de cada serie calcinada a 600°C. Se observa una mayor heterogeneidad en el tamaño de partícula y una mayor aglomeración con respecto a las muestras sin calcinar. En las muestras filtradas se observan tamaños desde 17 a 115 nm. Por su parte, en las muestras hidrotermales, 1TiO₂F-ht600 y 5TiO₂F-ht600, se encuentra un tamaño medio de partícula de 17 y 27 nm respectivamente. Para estas muestras se encuentra en menor medida partículas de mayor tamaño y además, mayores para 5TiO₂F-ht600, 71 nm frente a 54 nm.

9.6.5 Análisis térmico

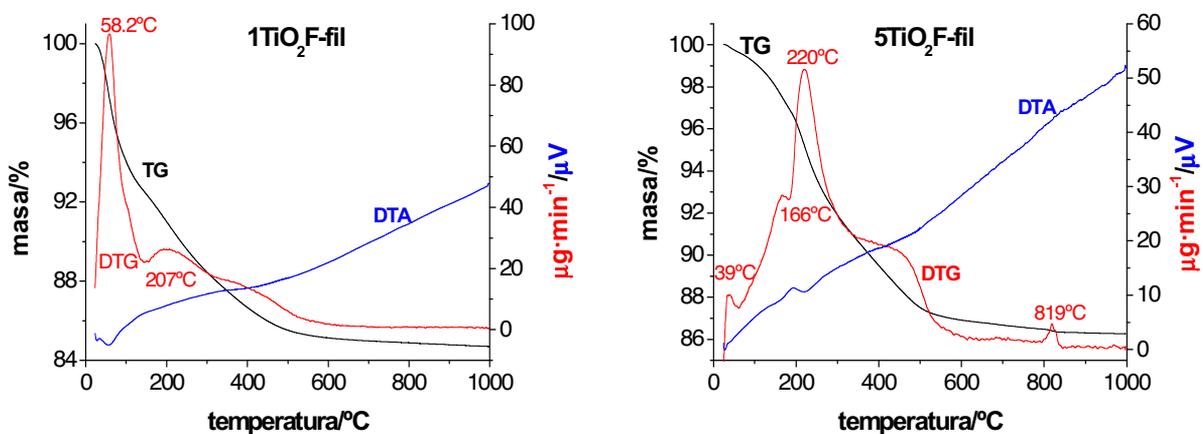


Figura 56: Análisis térmico de 1TiO₂F-fil y 5TiO₂F-fil.

En las Figuras 56 y 57 se muestran los análisis térmicos para las series no tratadas y tratadas hidrotermalmente respectivamente. La pérdida de peso de las muestras no tratadas hidrotermalmente es ligeramente superior del de las muestras tratadas hidrotermalmente (15% vs 9%) como ya se ha observado anteriormente. En las muestras 1TiO₂F-fil, 1TiO₂F-ht y 5TiO₂F-ht, aparece en el análisis térmico una caída inicial de peso más brusca correspondiente a la desorción del agua y de los grupos hidroxilos, seguida por una caída algo más suave debida a restos de los precursores usados en la síntesis. En la muestra 5TiO₂F-fil se observa un comportamiento algo diferente. Para empezar, en el TG se observan tres etapas, comenzando por una caída más suave que las observadas para el resto de las muestras con un pico bastante pequeño en DTG a 39°C. Para el resto de las series este pico presenta mayor magnitud y está desplazado a temperaturas superiores. Por tanto, para 5TiO₂F-fil sugiere una sustitución de los grupos hidroxilos por el contraión F⁻ que aumenta la hidrofiliidad de la superficie. Además, se

observa un pico en el DTG a 220°C que viene acompañado por una señal en el DTA indicando un proceso endotérmico. Por último aparece otro pico en el DTG a 819°C, que no se presenta para el resto de las series, que casualmente coincide con la temperatura en torno a la cual aparece la fase rutilo.

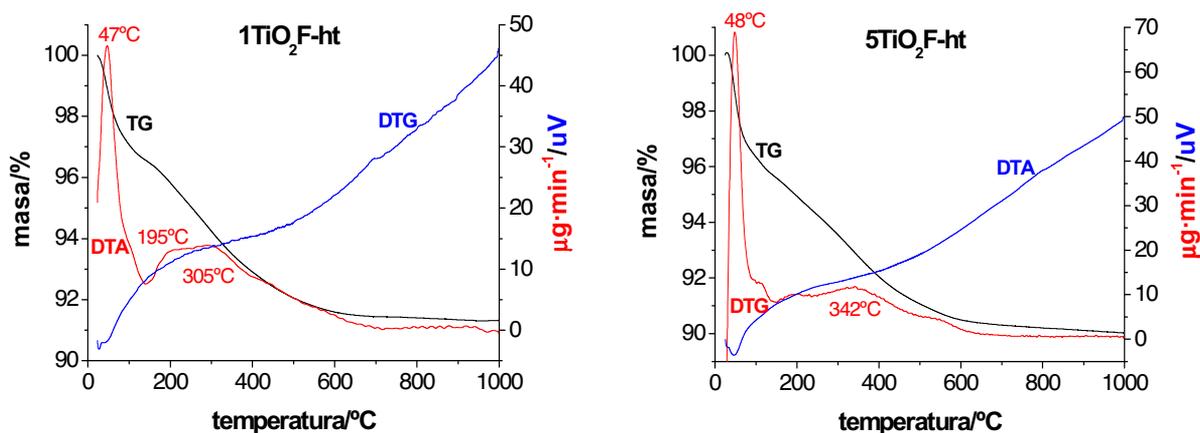


Figura 57: Análisis térmico de $1\text{TiO}_2\text{F-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-ht}$.

Salvo para la muestra $5\text{TiO}_2\text{F-fil}$, las curvas se parecen a las obtenidas para los fotocatalizadores resultantes de la síntesis sin modificación con ácidos (véase Capítulo 7), lo que sugiere que no se ha producido la eliminación de los F^- que va en detrimento de la rutilización, debido al fuerte efecto estabilizante que ejercen sobre la fase anatasa.

9.6.6 Estudios de reactividad fotocatalítica

En la Figura 58 se representan las constantes de velocidad de degradación y de mineralización del fenol para los fotocatalizadores no tratados hidrotermalmente. Para ambas series, $1\text{TiO}_2\text{F-filx}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-filx}$, se observa que la temperatura óptima de calcinación del fotocatalizador en base a su actividad fotocatalítica es 600°C. Tanto la velocidad de degradación como la de mineralización son muy parecidas en el óptimo para ambas series de muestras. Así pues tenemos $k^o = 2.80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{TOC}} = 2.36 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$ para $1\text{TiO}_2\text{F-fil600}$ y $k^o = 3.01 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{TOC}} = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$ para $5\text{TiO}_2\text{F-fil600}$. Cabe destacar que existen importantes diferencias estructurales entre ambas muestras a pesar de poseer la misma actividad fotocatalítica: $1\text{TiO}_2\text{F-fil600}$ posee un 52% de rutilo y una superficie de $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mientras que $5\text{TiO}_2\text{F-fil600}$ es 100% anatasa y $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

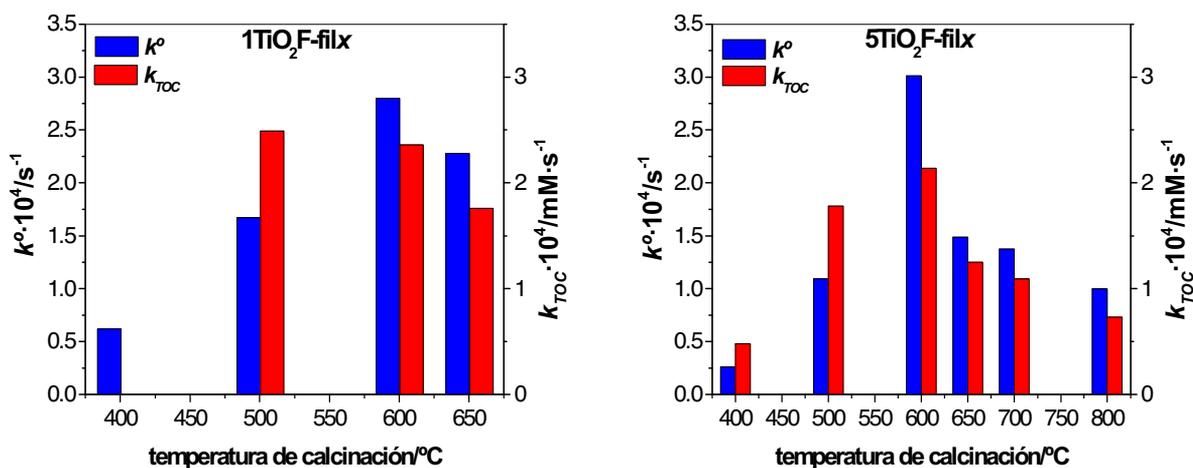


Figura 58: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) con $1 g \cdot L^{-1}$ de $1TiO_2F-filx$ y $5TiO_2F-filx$.

Por tanto, al representar la fotoactividad por unidad de superficie (véase Figura 59) vemos que la actividad de $5TiO_2F-fil600$ se debe a unas características estructurales favorables no solo a la magnitud de su superficie. Además, por unidad de superficie es más fotoactiva incluso que $TiO_2-ht600$, que es el óptimo obtenido en el Capítulo 7. Ya se ha mencionado que la anatasa es la fase más fotoactiva (137) de la titania y existen fotocatalizadores 100% anatasa que presentan fotoactividades importantes. Además, la titania 100% anatasa obtenida en presencia de HF posee alta cristalinidad (127, 138) que conlleva menos defectos y por tanto menos centros de recombinación (139).

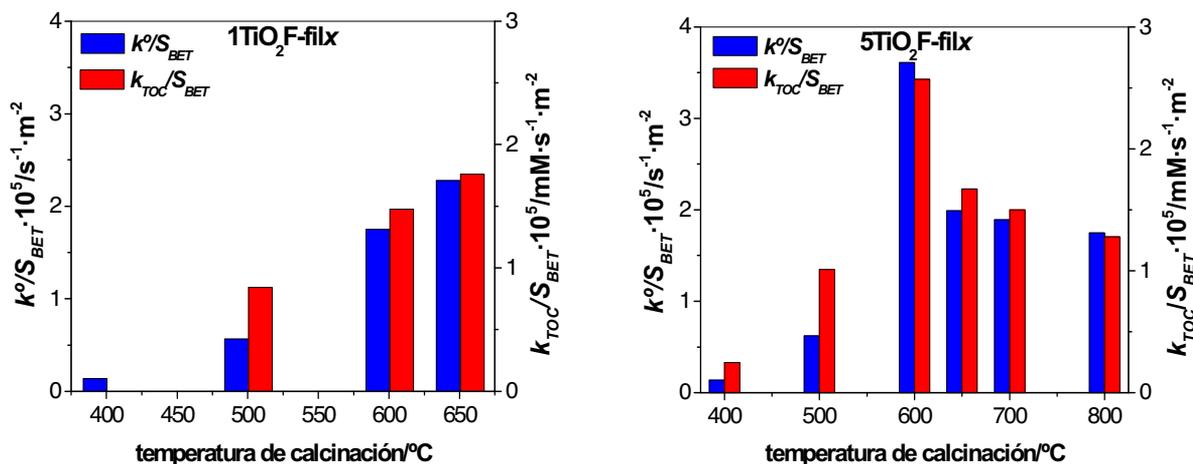


Figura 59: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5, $1 g \cdot L^{-1}$) por unidad de superficie para $1TiO_2F-filx$ y $5TiO_2F-filx$.

En la Figura 60 se representan las constantes de degradación y de mineralización de las series $\text{TiO}_2\text{F-htx}$. En general, la fotoactividad de las muestras sin calcinar pese a su mayor superficie es superada por el resto de las muestras tanto en degradación como en mineralización en la serie tratada con menor concentración de ácido fluorhídrico. Sin embargo, para la otra serie la mineralización solo es superada por el óptimo siendo la superficie un factor importante para ésta.

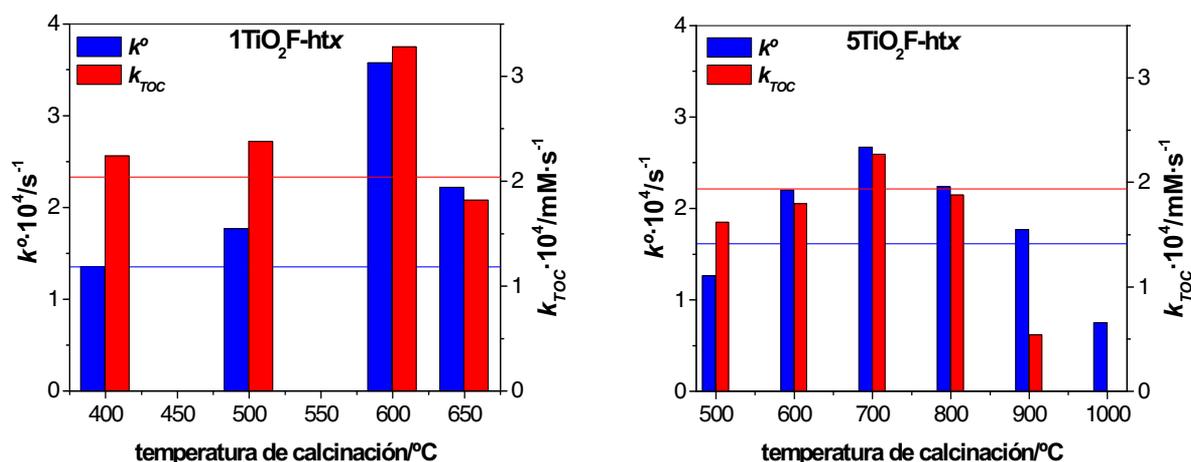


Figura 60: Constantes de velocidad de degradación (k°) y de mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{F-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar: $1\text{TiO}_2\text{F-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-ht}$.

Se observa que para la serie $1\text{TiO}_2\text{-htx}$ el máximo de actividad fotocatalítica corresponde a la muestra calcinada a 600°C con unos valores de $k^\circ = 3.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{TOC}} = 3.28 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$. Sin embargo, en la serie $5\text{TiO}_2\text{F-htx}$ el máximo se encuentra a 700°C con $k^\circ = 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{TOC}} = 2.27 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$. Estos valores son algo inferiores que para la muestra tratada con menor cantidad de ácido. Ambos óptimos presentan en este caso superficies muy parecidas en torno a $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sin embargo, $1\text{TiO}_2\text{F-ht600}$ posee 31% de rutilo mientras $5\text{TiO}_2\text{F-ht700}$ es 100% anatasa. Esto es debido a que a pesar de que la anatasa es la fase más fotoactiva de la titania, las relaciones de fase anatasa-rutilo en torno a la del TiO_2 Degussa P25 presentan incluso mayor fotoactividad. Al tener superficies tan parecidas, también $1\text{TiO}_2\text{F-ht600}$ muestra mayor actividad por unidad de superficie (véase Figura 61). Además, se observa que los óptimos de ambas series presentan características estructurales favorables y que la actividad que presentan por unidad de masa no es debida únicamente a la magnitud de sus superficies.

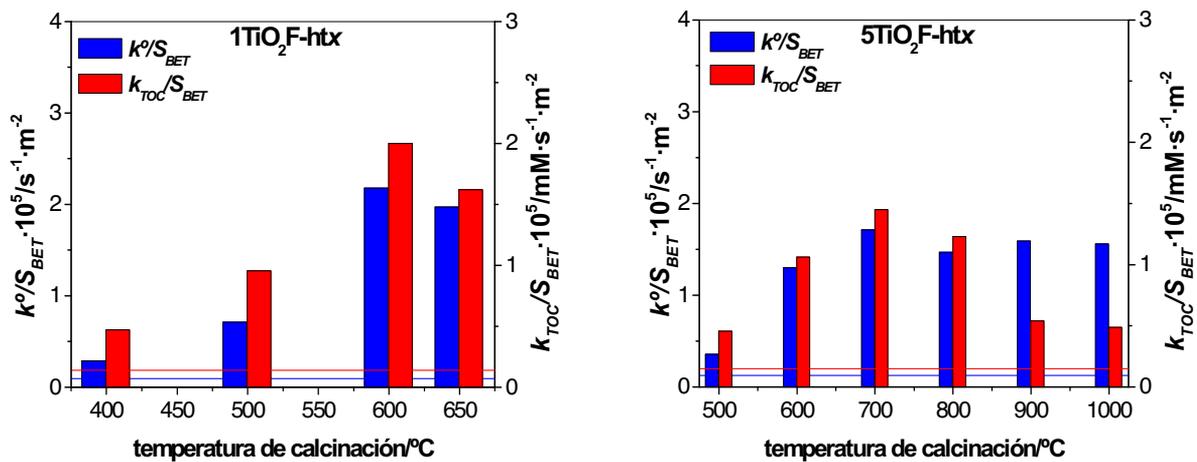


Figura 61: Constantes de velocidad de degradación (k) y mineralización (k_{TOC}) de fenol (C_o 50 ppm, pH_o 5) por unidad de superficie con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $1\text{TiO}_2\text{F-htx}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-htx}$. Las líneas se refieren a las muestras sin calcinar: $1\text{TiO}_2\text{F-ht}$ y $5\text{TiO}_2\text{F-ht}$.

El fotocatalizador $1\text{TiO}_2\text{F-ht600}$ es el más fotoactivo de las series tratadas con ácido fluorhídrico y presenta la proporción de fases más parecida al TiO_2 Degussa P25. Su reactividad es idéntica a $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ por unidad de superficie.

9.7 CONCLUSIONES

- Durante el proceso de síntesis, solo se obtiene el estado sol para la mayor concentración de ácido nítrico pese a que el pH obtenido con ácido sulfúrico es inferior. Esto pone en evidencia el efecto inhibitorio de los contraiones sulfatos al crecimiento de partícula.
- En general las muestras tratadas hidrotermalmente sin calcinación posterior presentan mejor cristalización y por ende, mayor tamaño de cristal y menor superficie que sus análogas sin tratamiento hidrotermal.
- Las muestras tratadas hidrotermalmente presentan menor cantidad de impurezas que se pone en evidencia por la menor pérdida de peso observada en los análisis térmicos.
- Todas las muestras presentan valores de *band gap* muy próximos o inferiores al TiO₂ Degussa P25 sin embargo, no se observa correlación con la fotoactividad. En el caso del ácido fluorhídrico además, se observa un corrimiento mayor hacia el visible cuanto mayor es la concentración.
- La eliminación de los aniones sulfato y nitrato es un proceso endotérmico, mientras que la eliminación de los aniones acetato es exotérmico. Por otra parte, no se observa la eliminación de los aniones fluoruro.
- En todas las series se observan como fases cristalinas de la titania, anatasa y rutilo, excepto para las series con ácido nítrico en las que también se observa brookita.
- La preparación en presencia de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico retardan el proceso de *rutilización* a altas concentraciones pero a bajas la favorecen. El efecto estabilizante de la fase anatasa es superior para el fluorhídrico siendo aún mas evidente en la serie hidrotermal. El efecto favorecedor de la *rutilización* a bajas concentraciones es más importante en el caso del ácido sulfúrico donde la fase rutilo aparece inclusive en las muestras sin calcinación posterior. Sin embargo, no permite alcanzar 100% rutilo hasta después de la eliminación de los sulfatos.

- La presencia de ácido nítrico produce claramente un efecto acelerante de la aparición de la fase rutilo, mayor cuanto mayor sea su concentración, pudiéndose obtener titania 100% rutilo a bajas temperaturas y con bajo tamaño de cristalito (500°C, 27 nm).
- En el caso del ácido acético, la preparación en concentraciones altas retarda el proceso de *rutilización*, aunque su efecto no es tan fuerte como el caso de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico.
- Se observa un tamaño umbral de tamaño de cristalito de anatasa antes de la aparición de la fase rutilo en las series de los ácidos que ejercen un efecto estabilizante sobre la anatasa. Así, para el ácido sulfúrico y acético la fase rutilo aparece cuando la anatasa adquiere un tamaño de cristal de 27-28 nm. En el caso del ácido fluorhídrico este tamaño es de 20.5 nm para bajas concentraciones y 40 nm para altas.
- El tamaño de cristalito de las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal sin calcinación posterior coincide con el tamaño de partícula observado por TEM. Para el caso de las muestras calcinadas esto solo ocurre con el ácido sulfúrico, el resto de los ácidos producen una importante sinterización mayor para el ácido nítrico. El ácido sulfúrico es el que produce un mayor efecto estabilizador sobre la superficie y el volumen de poro, seguido por el fluorhídrico y el acético y con un efecto claramente opuesto para el nítrico.
- En cuanto al grado de hidroxilación de la superficie, la muestra 5TiO₂A-fil presenta un aumento de los hidroxilos superficiales mientras que 5TiO₂F-fil presenta un descenso por la sustitución por F⁻.
- Las series 5TiO₂S-filx y 5TiO₂F-filx, que son a las que le corresponde menor cristalinidad a 120°C, poseen una evolución de volumen de poro y de superficie específica diferente a la del resto de las series de su grupo. Inicialmente se produce un aumento de ambas características con la temperatura. Esto podría deberse a la inaccesibilidad de los poros por la presencia inicial de una alta concentración superficial de los contraiones que en el caso de 5TiO₂S-fil evoluciona con la formación de sulfato de titionilo (proceso endotérmico).

- La fotoactividad de TiO₂-ht600 es sólo superada por fotocatalizadores de las series con acético. Se trata de aquellos obtenidos sin tratamiento hidrotérmal y calcinados a bajas temperaturas: 1TiO₂A-fil400, 1TiO₂A-fil400 y 5TiO₂A-fil500 y, de 5TiO₂A-ht650 que tiene una superficie siete veces menor. La razón de sus reactividades requieren mayor estudio debido a que los acetatos coordinados al Ti parecen ser eliminados a menores temperaturas. En contraposición, las fotoactividades más bajas se obtienen para las series con ácido nítrico y, son inferiores todas ellas a $1.82 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.8 REFERENCIAS

1. P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml, M. Kalaji, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 644-651.
2. J. L. Look, C. F. Zukoski, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1587.
3. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152.
4. G. J. de A. A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 14 (2002) 750.
5. E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9770.
6. F. Kleitz, L. A. Solovyov, G. M. Anilkumar, S. H. Choi, *Chem. Commun.* (2004) 1536.
7. S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, G. A. Oxin, *Adv. Funct. Mat.* 14 (2004) 335.
8. T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601.
9. C. Y. Jimmy, L. Z. Zhang, Z. Zheng, J. C. Zhao, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2280-2286.
10. J. L. Deiss, P. Anizan, S. El Hadigui, C. Wecker, *Colloids Surf. A* 106 (1996) 59.
11. J. H. Jean, T. A. Ring, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986) 1574.
12. M. H. Lim, C. F. Blandford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4090.
13. H. Yang, N. Coombs, G. A. Oxin, *Nature* 386 (1997) 692.
14. G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* 378 (1995) 366.
15. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
16. R. Mokaya, W. Xhou, W. Jones, *Chem. Commun.* (1999) 51.
17. D. Zhao, W. Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
18. Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018.
19. D. P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, *Chem. Commun.* 8 (2004) 1000-1001.
20. Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, Y. R. Hacothen, A. Gedanken, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1183-1186.
21. T. D. Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, H. D. Li, *Mater. Lett.* 54 (2002) 359-363.
22. Y. D. Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, H. D. Li, *Appl. Catal. A*, 246 (2003) 161-170.
23. E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3217.
24. D. M. Antonelli, Y. J. Ying, *Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2014-2017.
25. J. Blanchard, S. Barboux-Doeuff, J. Maquet, C. Sanchez, *New J. Chem.* 19 (1995) 929.
26. J. Y. Ying, J. B. Benziger, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2571.
27. S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 711-714.
28. X. Z. Ding, X. H. Liu, *Mater. Sci. Eng. A* 224 (1997) 210.
29. Z. Baolong, C. Baishun, S. Keyu, H. Shangjin, L. Xiadong, D. Zongjie, Y. Kelian, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 253.

30. S. K. Samantaray, P. Mohapatra, K. Parida, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2033) 277.
31. A. Zaban, S. T. Aruna, S. Tirosh, B. A. Gregg, Y. Mastai, *J. Phys.Chem.* 198 (2003) 277.
32. M. Kanna, S. Wongnawa, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 166-175.
33. S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater Chem* 10/10(2000) 2388.
34. M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, in *Aqueous Chemistry of Metal Cations, Hydrolysis, Condensation, and Complexation*, R. Reisfeld, C. K. Jorgensen (eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1992, p.155.
35. E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Langmuir* 1 (1985) 420.
36. H. Cui, K. Dwight, S. Soled, A. Wold, *Solid State Chem.* 115 (1995) 187.
37. J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold, *Chem. Mater.* 6 (1994) 496
38. S. Okazaki, T. Okuyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2159
39. W. I. Lee, G. J. Choi, Y. R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.* 18 (1997) 667.
40. D. V. Kozlov, E. A. Paukshtits, E. N. Savinov, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) L7.
41. J. D. Ellis, A. K. Thompson, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3172.
42. J. D. Ellis, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 537.
43. M. Gopal, W. J. M. Chan, L. C. De Jonghe, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6001.
44. Z. Yanqing, S. Erwei, C. Zhizhan, L. Wenjun, H. Xingfang, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1547.
45. S. Kratochvil, E. Matijevic, *Adv. Ceram. Mater.* 2 (1987) 798.
46. F. Cavani, E. Foresti, F. Parrinello, F. Trifiro, *Appl. Catal.* 38 (1998) 311.
47. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 3157.
48. K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7781.
49. F. Izumi, Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 709.
50. F. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1771.
51. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65.
52. D. S. Muggli, L. Ding, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181.
53. W. Y. Su, X. Z. Fu, K. M. Wei, *Acta Phys. Chim. Sinica* 17 (2001) 28.
54. X. Z. Fu, W. A. Zeltner, Q. Yang, M. A. Anderson, *J. Catal.* 168 (1997) 482.
55. X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 135.
56. H. Cui, K. Dwight, S. Soled, A. Wold, *Solid State Chem.* 115 (1995) 187.
57. K. Arata, *Appl. Catal.* 146 (1996) 3.
58. X. Fu, Z. Ding, W. Su, *Chin. J. Catal.* 20 (1999) 321.
59. T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, E. López-Salinas, M. E. Llanos, *Appl Catal. A: Chem.* 197 (2000) 107.
60. D. S. Muggli, L. Ding, *App. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181.

61. R. Gómez, T. López, E. Ortis-Islas, J. Navarete, E. Sánchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi, J. Mol. Catal. A: Chem. 193 (2003) 217.
62. B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Chemosphere 46 (2002) 1173.
63. M. Abdullah, G. K. C. Low, R. W. Matthews, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6820.
64. M. Kanna, S. Wongnawa, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 166-175.
65. G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, Appl. Catal. B: Environ. 45 (2003) 39-50.
66. G. Colón, J. M. Sánchez-España, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 179 (2006) 20-27.
67. G. Colón, M. C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, J. A. Navío, Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 45-59.
68. O. Z. Stern, Elektrochem. 30 (1924) 508.
69. G. Munuera, A. R. González-Elipe, V. Rives-Arnau, J. A. Navío, P. Malet, J. Soria, J. C. Conesa, J. Sanza, Stud. Surf. Sci. Catal. 21 (1985) 113.
70. S. Yamazaki, N. Fujinaga, K. Araki, Appl. Catal. A: Gen 210 (2004) 97.
71. Q. H. Zhang, L. Gao, J. K. Guo, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 1293.
72. S. K. Samantaray, P. Mohapatra, K. Parida, J. Mol. Catal. A: Chem. 198 (2003) 277.
73. H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang, Y. Liu, Thermochim. Acta 381 (2002) 45.
74. F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, D. Xu, D. R. Yuan, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 8119.
75. U. Gesenhues, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 139 (2001) 243.
76. C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, Catal. Today 93 (2004) 863.
77. M. Yang, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8673.
78. B. Sun, P. G. Smimiotis, Catal. Today 88 (2003) 49.
79. Y. V. Kolenko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, Appl. Catal. B: Environ. 54 (2004) 51-58.
80. R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Gratzel, Surf. Sci. 40 (2000) 162-169.
81. H. Z. Zhang, J. F. Banfield, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2073-2076.
82. R. Srinivasan, R. A. Keogh, D. R. Milburn, B. H. Davis, J. Catal. 153 (1995) 123.
83. L. Castro, P. Reyes, C. Montes, J. Sol-Gel Sci. Technol. 25 (2002) 159.
84. R. Lónyi, J. Valyon, J. Engelhardt, F. Mizukami, J. Catal. 160 (1996) 279.
85. X. Yang, F. C. Jentoft, R. E. Jentoft, J. Girgsdies, T. Ressler, Catal. Lett. 81 (2002) 25.
86. Y. V. Kolenko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, N. N. Oleinikov, Inorg. Mater. 8 (2004) 822-828.
87. A. Kato, Y. Takeshita, Y. Katatae, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 155 (1989) 13-22.

88. G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 135.
89. R. A. Spurr, H. Myre, *Anal. Chim.* 29 (1957) 760.
90. S. K. Samantaray, K. M. Parida, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1835.
91. C. Q. Liu, L. Fu, *J. Economy, J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1187-1189.
92. E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 302.
93. F. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1771.
94. F. Izumi, Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 709.
95. M. M. Wu, J. M. Long, A. H. Huang, Y. J. Luo, S. H. Feng, R. R. Xu, *Langmuir* 15 (1999) 8822.
96. Z. Wang, D. Xia, G. Chen, T. Yang, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 313-316.
97. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
98. S. Yamabi, H. Imai, *Chem. Mater.* 14 (2002) 609.
99. S. E. Park, H. K. Joo, J. W. Kang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004) 39-53.
100. A. V. Agafonov, A. V. Vinogradov, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 180-185.
101. J. Mao-Xiang, J. Xu-Qin, L. Wang-Xing, L. Dong-Hong, W. Zhou, *Micro Nanosystems* 1 (2009) 12-16.
102. J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 263-271.
103. C. Wang, Z. Deng, Y. Li, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5210.
104. E. Stathatos, P. Lianos, C. Tsakroglou, *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 255.
105. H. Choi, W. Stathatos, D. D. Dionysiou, *Thin Solid Films* 510 (2006) 107.
106. J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu, *New J. Chem.* (2002) 416-420.
107. X. J. Ding, T. C. An, G. Y. Li, S. Q. Zhang, J. X. Chen, J. M. Yuan, H. J. Zhao, H. Chen, G. Y. Sheng, J. M. Fu, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 501-507.
108. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1986) 206.
109. D. P. Birnie III, N. J. Bendzko, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 26.
110. J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 124 (2009) 197-202.
111. S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodewasa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 711-714.
112. C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich (eds.), Wiley, New York, 1988, p. 77.
113. J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 633.
114. C. J. Brinker, G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990, p. 55.

115. S. B. Deshpande, H. S. Potdar, Y. B. Kholam, K. R. Patil, R. Pasricha, N. E. Jacob, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 207-212.
116. Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14960.
117. R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 1549.
118. P. R. Mishra, O. N. Srivastava, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 545-550.
119. A. J. Rulison, P. F. Miquel, J. L. Katz, *J. Mater. Res.* 12 (1996) 3083.
120. Y. Q. Wang, S. G. Chen, X. H. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Mater Chem.* 11 (2001) 521.
121. J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 274-284.
122. C. Renzi, C. Guillard, J. M. Herrmann, P. Pichat, G. Baldi, *Chemosphere* 35 (1997) 819-826.
123. J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas, P. Duran, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 643.
124. L. F. Liao, C. F. Lien, J. L. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 383.
125. B. Krautler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2239-2240.
126. K. Mori, K. Maki, S. Kawasaki, S. Yuan, H. Yamashita, *Chem. Engineer. Sci.* 63 (2008) 5066-5070.
127. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808-3816.
128. C. Minero G. Mariella, V. Maurino E. Pelizzetti, *Langmuir* 16 (2000) 2632.
129. H. P. J. Bohem, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss* 66 (1972) 264.
130. J. Sanchez J. Augustynski, *J. Electroanal. Chem.* 103 (1979) 423.
131. J. A. R. Z. van Veen, *J. Phys Chem* 162 (1989) 215.
132. P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 314-321.
133. G. Munuera, J. A. Navío, V. C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4276.
134. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *J. Fluor. Chem.* 126 (2005) 69-77.
135. W. Ho, C. Y. Yu, S. Lee, *Chem. Commun.* (2006) 1115-1117.
136. T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Itoh, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B* 206 (2003) 254-258.
137. S. Yin, H. Hasegawa, D. Maeda, M. Ishitsuka, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 1-8.
138. S. I. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, 33 (2007) 285-296.
139. J. F. Porter, Y. Li, C. K. Chan, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1523-1531.

**Ensayo de multiactividad
de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ y
 0.3Ag-iTiO_2**

10.1 INTRODUCCIÓN

Es bien conocida la necesidad de probar la fotoactividad de los fotocatalizadores con más de un contaminante, ya que el mismo fotocatalizador puede ser muy eficaz en la degradación de una sustancia y no tan eficiente para otra. En un trabajo muy reciente e interesante de Ryo y Choi (*Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 294-300), se muestra una tabla donde se recogen las constantes de velocidad de la degradación de diecinueve sustancias con ocho fotocatalizadores. Incluso dentro de un mismo grupo de sustancias tales como tintes, compuestos aromáticos o ácidos orgánicos, el mejor fotocatalizador depende específicamente de la sustancia a degradar. Así pues, mientras que para el fenol un fotocatalizador 100% anatasa resultó ser el mejor, para el 4-clorofenol el TiO₂ Degussa P25 presentó la mayor fotoactividad.

En este capítulo se pretende ensayar la actividad de los fotocatalizadores comerciales TiO₂ Degussa P25 y ZnO y dos de los sintetizados y caracterizados en los Capítulos 7 y 8, TiO₂-ht600 y 0.3Ag-iTiO₂, actuando sobre los tres contaminantes considerados en este trabajo de Tesis Doctoral: *m*-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol y en la molécula modelo por excelencia para estudios de fotoactividad, fenol. Para ello se ha empleado el fotorreactor usado en la segunda parte de este trabajo ya descrito en el Capítulo 2. Además, la fotoactividad ha sido testada tanto en base a la degradación del contaminante principal como a la mineralización.

10.2 FENOL

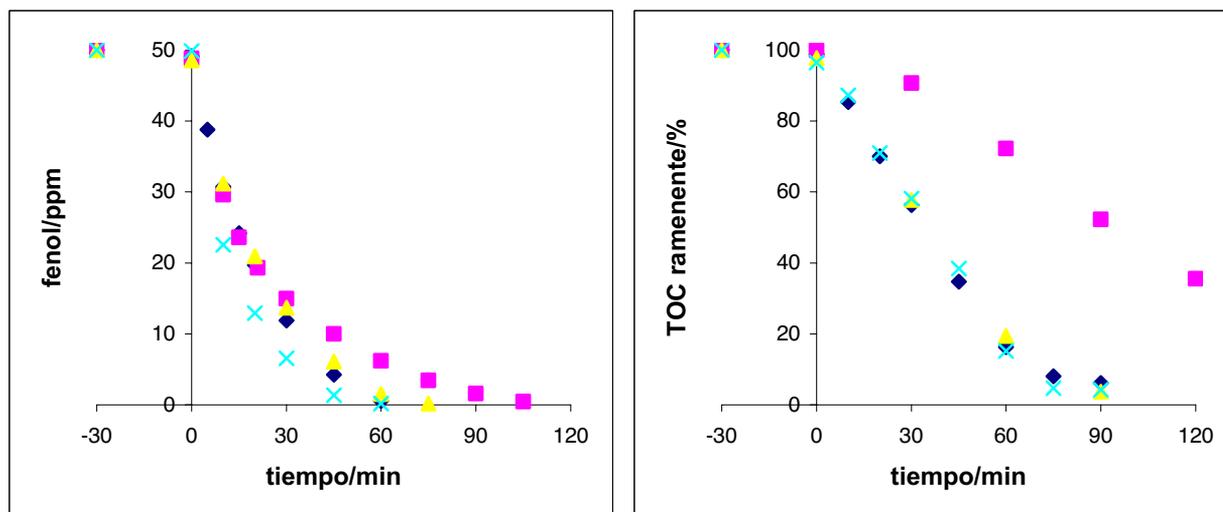


Figura 1: Degradación y mineralización de *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5) con: (◆) 1 g·L⁻¹ TiO₂ Degussa P25, (■) 1 g·L⁻¹ ZnO, (▲) 2 g·L⁻¹ TiO₂-ht-600 y (×) 3 g·L⁻¹ 0.3Ag-iTiO₂.

A la vista de la Figura 1, la secuencia de fotocatalizadores de mejor a peor degradación de fenol obtenida es la siguiente:

$$0.3\text{Ag-iTiO}_2 > \text{TiO}_2 \text{ Degussa P25} > \text{TiO}_2\text{-ht600} > \text{ZnO}$$

Tanto 0.3Ag-iTiO₂ como TiO₂ Degussa P25 eliminan el fenol de la disolución en 60 min aunque el 0.3Ag-iTiO₂ lo hace con mayor velocidad inicial, ya que la concentración disminuye más rápidamente en los primeros momentos. Por otra parte, TiO₂-ht600 necesita 75 min y ZnO, 105 min para la degradación completa del fenol.

En mineralización, 0.3Ag-iTiO₂, TiO₂-ht600 y TiO₂ Degussa P25 tienen un comportamiento cinético similar sin embargo, ZnO produce una muy mala mineralización pues, a 120 min aún permanece un 35% de la carga orgánica inicial.

10.3 *m*-CRESOL

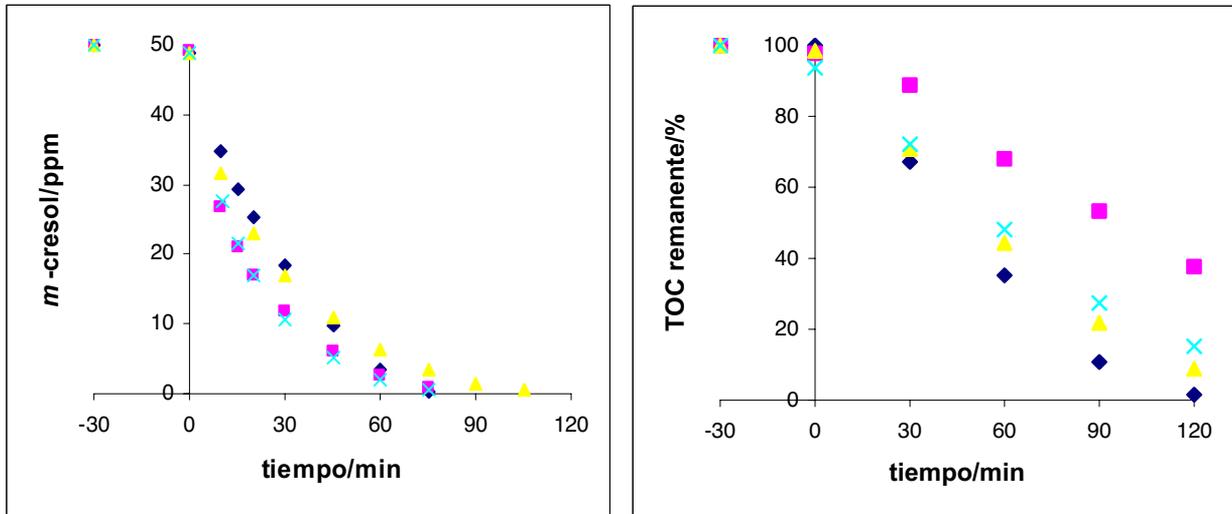


Figura 2: Degradación y mineralización de *m*-cresol (C_0 50 ppm, pH_0 5) para: (♦) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 Degussa P25, (■) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO, (▲) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 -ht-600 y (x) $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0.3Ag- $i\text{TiO}_2$.

En el caso del *m*-cresol, se observa en la Figura 2 que la secuencia de degradación es:

$$0.3\text{Ag-}i\text{TiO}_2 \approx \text{ZnO} > \text{TiO}_2 \text{ Degussa P25} > \text{TiO}_2\text{-ht600}$$

El TiO_2 Degussa P25 muestra la peor velocidad inicial de degradación sin embargo, elimina el *m*-cresol en 75 min al igual que $0.3\text{Ag-}i\text{TiO}_2$ y ZnO. El fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ es el que tarda más en eliminarlo necesitándose de 105 min para una completa degradación.

En cuanto a la mineralización se observa que TiO_2 Degussa P25 es el mejor de todos seguido por $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ y $0.3\text{Ag-}i\text{TiO}_2$. La peor mineralización al igual que para el caso del fenol vuelve a ser obtenida con ZnO con un 38% de carga orgánica remanente a los 120 min.

10.4 ÁCIDO FTÁLICO

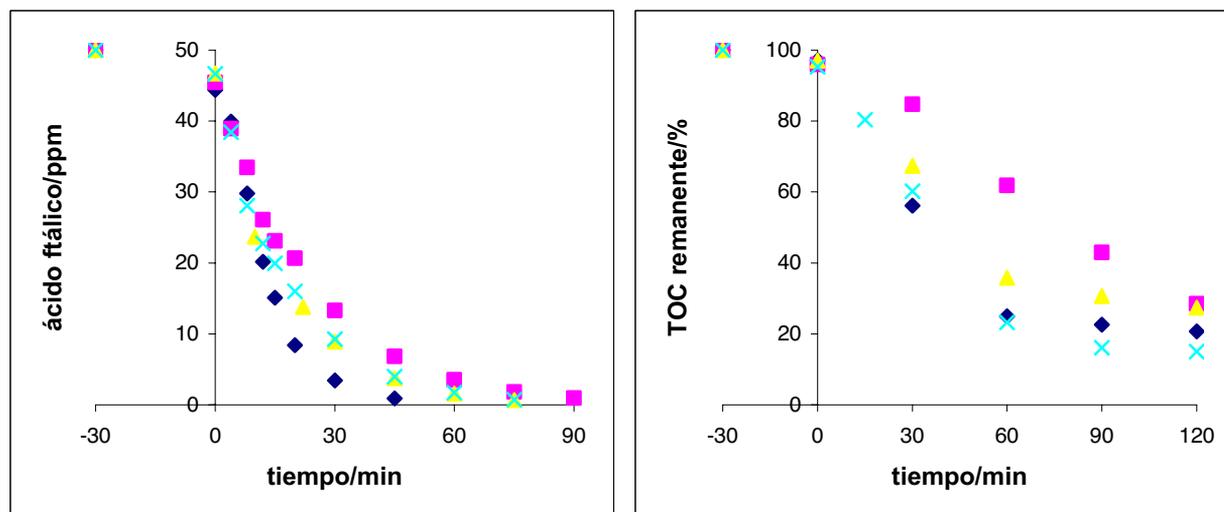
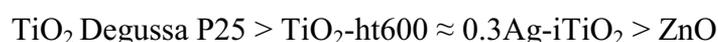


Figura 3: Degradación y mineralización de ácido ftálico (C_0 50 ppm, pH_0 5) para: (◆) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 Degussa P25, (■) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO, (▲) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 -ht-600 y (×) $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0.3Ag-iTiO_2 .

La secuencia de degradación a la vista de los perfiles cinéticos mostrados en la Figura 3 es:



Mientras TiO_2 Degussa P25 elimina la concentración inicial de 50 ppm de H_2Ph en 45 min, $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ y 0.3Ag-iTiO_2 necesitan 75 min y ZnO, 90 min. En cuanto a la mineralización, como ya se había observado en el Capítulo 5, se produce una ralentización. Esta ralentización es observada para todos los fotocatalizadores basados en TiO_2 por debajo del 36% de mineralización remanente. Esta ralentización, que se produce sobre los 60 min, hace que la mineralización neta obtenida por el $\text{TiO}_2\text{-ht600}$ sea prácticamente igual a la obtenida con ZnO que presenta la peor cinética de mineralización. El 0.3Ag-iTiO_2 produce la mejor mineralización, permaneciendo en disolución solo un 15% de la carga orgánica inicial a los 120 min frente al 28% que permanece con el uso del ZnO.

10.5 2,4-DICLOROFENOL

De acuerdo con la Figura 4, la secuencia de degradación de 2,4-diclorofenol es:

$$0.3\text{Ag-iTiO}_2 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 \text{ Degussa P25} > \text{TiO}_2\text{-ht600}$$

El 0.3Ag-iTiO₂ elimina el 2,4-diclorofenol en 45 min frente a los 60 min que necesitan ZnO y TiO₂ Degussa P25 y los 90 min de TiO₂-ht600. Aunque ZnO y TiO₂ Degussa P25 necesiten el mismo tiempo para eliminar completamente el 2,4-diclorofenol, la concentración en el tiempo en los momentos iniciales es inferior para el ZnO.

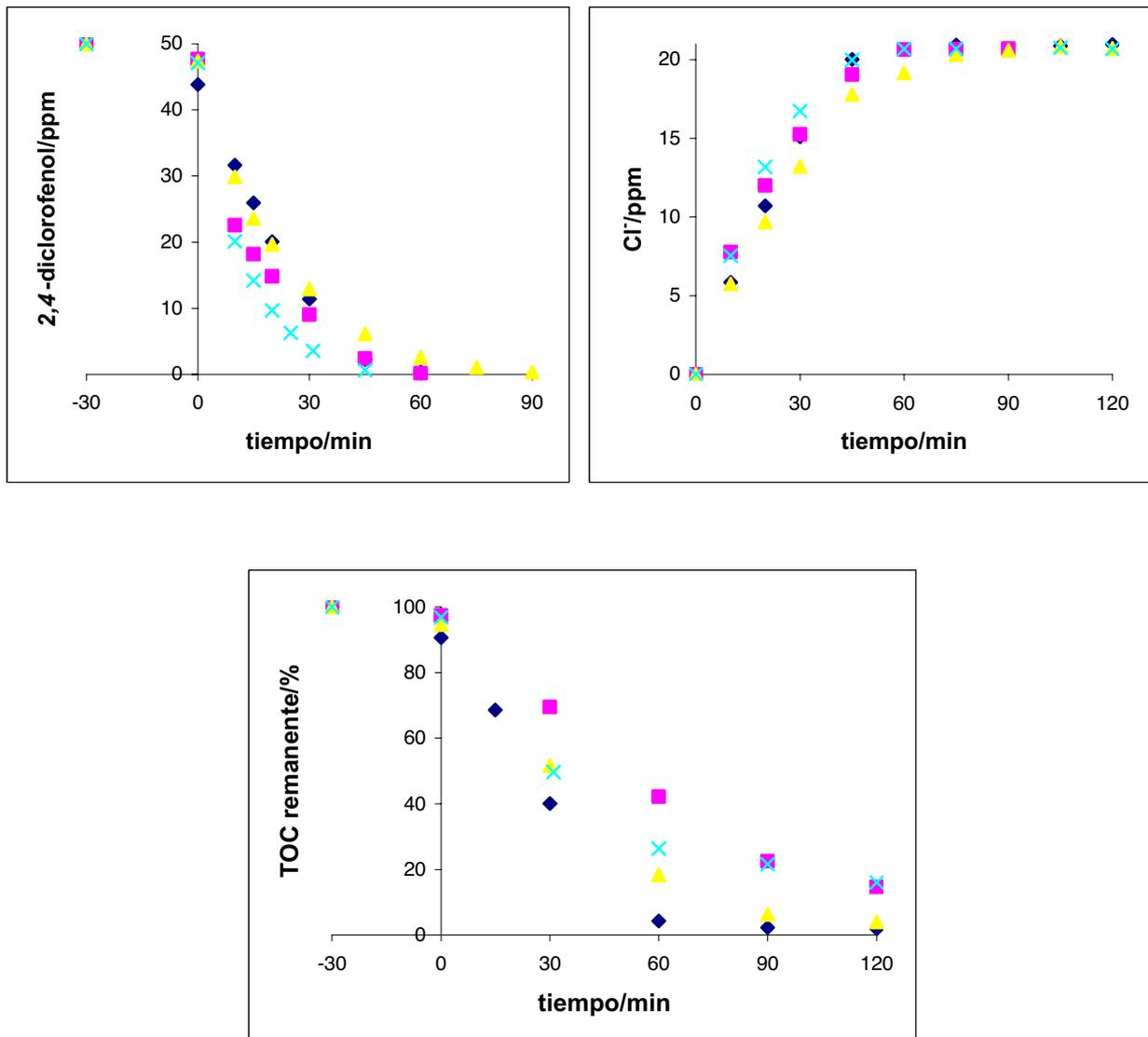


Figura 4: Degradación y mineralización de 2,4-diclorofenol (C_0 50 ppm, pH_0 5) para: (♦) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO₂ Degussa P25, (■) $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO, (▲) $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO₂ht-600 y (x) $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0.3Ag-iTiO₂. También se muestra el seguimiento de Cl⁻ en disolución.

En cuanto a la mineralización los mejores resultados se obtienen con TiO_2 Degussa P25 para el que permanece tan solo un 4% de la carga inicial a los 60 min. La siguiente mejor mineralización es obtenida por TiO_2 -ht600. Para ZnO y 0.3Ag-iTiO_2 , aunque la velocidad inicial es mayor para el segundo, se obtiene en ambos casos un mismo porcentaje de carga orgánica remanente a los 120 min e igual a 16% ya que para 0.3Ag-iTiO_2 se observa una ralentización a los 60 min.

Los perfiles de cloruro en disolución están en concordancia con los resultados de degradación del 2,4-diclorofenol indicando que la pérdida de los átomos de cloro del anillo aromático es uno de los primeros pasos de la degradación como ya se había indicado en el Capítulo 6. La permanencia de materia orgánica en disolución una vez que se ha alcanzado la concentración máxima de cloruros en disolución dada por la estequiometría es otro argumento en el mismo sentido.

10.6 CONCLUSIONES

Para todas las sustancias, salvo para el ácido ftálico, el fotocatalizador que produce una mejor degradación es 0.3Ag-iTiO₂. Solo en el caso del ácido ftálico el TiO₂ Degussa P25 parece ser el mejor fotocatalizador que también es superado por ZnO en el caso de *m*-cresol y DCF.

En cuanto a la mineralización, TiO₂ Degussa P25 es el que ofrece mejores resultados salvo para el ácido ftálico para el que 0.3Ag-iTiO₂ vuelve a mostrarse mejor aunque solo ligeramente. Por otra parte, el fotocatalizador que produce peores mineralizaciones es ZnO.

Teniendo en cuenta todos los fotocatalizadores y sustancias, los pares ácido ftálico-TiO₂ Degussa P25 y 2,4-diclorofenol-0.3Ag-iTiO₂ son los que exhiben una velocidad de degradación más rápida y la mayor velocidad de mineralización es obtenida por 2,4-diclorofenol-TiO₂ Degussa P25.

10.7 REFERENCIAS

1. J. Ryo, W. Choi, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 294-300.

Capítulo 11

Conclusiones finales

Capítulo 3: Fotocatalizadores comerciales

A continuación se resumen los resultados más relevantes correspondientes a los fotocatalizadores ZnO y x AC-ZnO.

1. La superficie específica de x AC-ZnO y el volumen de poro es mayor con el aumento del contenido de AC sin embargo, el valor experimental es menor al valor esperado teóricamente por el cálculo estequiométrico. Esto es indicativo que las partículas de ZnO penetran en los poros de AC lo que se confirma con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Además se ha demostrado por *laser scattering* que las partículas de ZnO se agregan menos en presencia de AC.
2. La presencia de AC no se detecta por DRX en x AC-ZnO y además, no produce ninguna modificación en sus patrones de difracción coincidiendo todos ellos con ZnO.
3. La presencia de AC produce un aumento de la acidez de los grupos hidroxilos superficiales. Este aumento no es tan relevante como el que se producía para x AC-P25 y no da lugar a cambios en el espectro UV-Vis ni modificaciones en el *band gap* (3.20 eV).
4. La presencia de AC no modifica la rápida velocidad de sedimentación que presenta el ZnO en comparación con P25, facilitando su recuperación. Sin embargo, la presencia de AC no inhibe la inestabilidad de ZnO frente a su solubilidad, fotocorrosión e incluso extracción por parte de los contaminantes.
5. Estos fotocatalizadores producen una mejora en la mineralización de fenol y modifican la cinética de sus intermedios dando lugar a menores concentraciones de éstos a pesar de que la forma de interacción del fenol con la superficie no parece verse modificada por la presencia de AC.
6. El ZnO puede ser reutilizado. Es en el tercer uso donde se observa un descenso de la eficiencia con una disminución del 17% en la constante cinética de mineralización. De esta desactivación no solo se responsabiliza a la inestabilidad química del fotocatalizador sino también a la modificación de los grupos hidroxilos y acetatos superficiales puesta en evidencia por FTIR.

Capítulo 4: Estudios de degradación de *m*-cresol

7. El pH₀ óptimo para la degradación de *m*-cresol con P25 es 5 y coincide con el pH al que se produce una mayor adsorción. La degradación del *m*-cresol se muestra indiferente a la carga de P25, no así la mineralización que encuentra su óptimo a 1.5-2 g·L⁻¹.

8. Las cinéticas de degradación de los tres isómeros cresólicos son susceptibles de ser ajustadas al modelo de Langmuir-Hinshelwood. No existen diferencias significativas entre las constantes cinéticas de los tres isómeros pero sí entre las constantes de adsorción obteniendo para el *p*-cresol un valor que es el doble del valor obtenido para el *m*- y *o*-cresol.

9. La pérdida de linealidad de la representación $\ln(C/C_0)$ vs t se debe al efecto de los intermedios generados sobre la cinética de degradación del sustrato original. Lo curioso es que esta linealidad se mantiene hasta un determinado porcentaje de degradación diferente para cada uno de los isómeros e independiente de su concentración inicial: 72% para el *m*-cresol, 87 % para *o*-cresol, y 75 % para *p*-cresol.

10. La adsorción en oscuridad de los isómeros cresólicos sobre P25 es muy baja. Los valores experimentales se ajustan con altos coeficientes de correlación tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich y dan resultados convergentes. Aunque las constantes de adsorción de Langmuir son inferiores a las obtenidas por Langmuir-Hinshelwood se vuelve a observar la misma tendencia: la correspondiente al *p*-cresol es muy superior a la del resto de los isómeros. Además, n es también superior para *p*-cresol indicando que su interacción con la superficie es más fuerte. Estos resultados se correlacionan perfectamente con las observaciones de FTIR; mientras el *o*- y *m*- cresol interaccionan con la formación de un puente de hidrógeno, en el caso del *p*-cresol el importante desplazamiento de las vibraciones $\nu_{C=C}$ y ν_{C-O} indica una interacción más fuerte sugiriendo la formación de un cresolato. Además, para el *p*-cresol se observa interacción por parte del metilo sugiriendo una disposición paralela del anillo aromático a la superficie de P25.

11. De los tres oxidantes ensayados, el S₂O₈²⁻ va en detrimento del proceso fotocatalítico y H₂O₂ produce mejora sobre la degradación pero no sobre la mineralización siendo el O₃ el único que mejora tanto degradación como mineralización y su efecto es constante para el rango de concentraciones iniciales ensayado, 10-125 ppm. El O₃ es el único que demuestra su poder oxidante en ausencia de luz y P25. En fotocatálisis homogénea, S₂O₈²⁻/UV parece un proceso

igual de efectivo para remover el *m*-cresol de la disolución pero mediante una transformación química a un compuesto insoluble en agua que parece ser sulfonato de *m*-cresol aunque, necesita de más estudios.

12. Los fotocatalizadores α AC-P25 producen un aumento moderado de la velocidad de eliminación de *m*-cresol de la disolución siendo β AC-P25 el fotocatalizador óptimo. Este ligero mejoramiento se atribuye a la interacción más fuerte del *m*-cresol sobre estos fotocatalizadores mediante la formación de un cresolato. Los valores de las constantes de la isoterma *m*-cresol-AC de Freundlich también convergen con las observaciones de FTIR.

13. La degradación de *m*-cresol se ve inhibida en presencia de *o*-cresol, *p*-cresol, fenol, catecol y pirogalol a pesar de que su adsorción permanece inalterada. La inhibición es mayor en presencia de catecol y aún más en presencia de pirogalol ya que el *m*-cresol prácticamente no comienza a degradarse hasta la desaparición de éste último.

14. El pH₀ óptimo para la degradación de *m*-cresol con ZnO es 7 que coincide con el pH al que se produce una mayor adsorción. La carga óptima de fotocatalizador para degradar una concentración inicial de 50 ppm es de 2 g·L⁻¹.

15. En el caso de las cinéticas con ZnO la linealidad se mantiene durante toda la degradación. Sus cinéticas también permiten ser ajustadas al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Comparando con lo que sucedía con P25, el valor de la constante cinética es mucho mayor pero el de la constante de adsorción es muy inferior. Además, la mineralización es más rápida con P25 a concentraciones iniciales inferiores a 75 ppm mientras que a concentraciones mayores son idénticas.

16. De las observaciones de FTIR se concluye que el *m*-cresol interacciona con el ZnO mediante la formación de un cresolato, por tanto su interacción parece ser algo más intensa que la observada para P25 en oposición a las constantes de adsorción.

17. Los fotocatalizadores α AC-ZnO no aportan un beneficio significativo con respecto al uso de ZnO en la degradación de *m*-cresol.

Capítulo 5: Estudios de degradación de ácido ftálico

18. El pH_0 óptimo para la degradación y mineralización del H_2Ph con P25 es 5, el cual es coincidente con el pH en el que se produce una mayor adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador.

19. La carga óptima de P25 es de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para una concentración inicial de 50 ppm. La carga influye más sobre la degradación que sobre la mineralización donde en un intervalo de $1\text{-}3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se han obtenido eliminaciones de TOC superiores al 84%. También se ha observado que sonificar la suspensión de P25 previamente al proceso aumenta la velocidad de degradación poniendo en evidencia el efecto adverso de la agregación de las partículas de fotocatalizador.

20. En las condiciones óptimas, se observa una ralentización de la mineralización en la degradación de H_2Ph a un porcentaje de TOC remante en torno al 15%, que hace presuponer la existencia de algún intermedio más difícilmente mineralizable.

21. Los datos cinéticos experimentales se ajustan muy bien al modelo de Langmuir-Hinshelwood ($r^2 = 0.998$) dando lugar a unos valores de la constante cinética (k) y de constante de adsorción (K) de $0.035 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ y 1.05 ppm^{-1} respectivamente.

22. La isoterma de adsorción del H_2Ph se ajusta con alta correlación a los modelos de Langmuir y de Freundlich. La constante de adsorción obtenida por el modelo de Langmuir es inferior a la obtenida por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. El alto valor de n y de las constantes de adsorción hacen sospechar en la naturaleza química de la interacción H_2Ph -P25 que se ve confirmada por los estudios de FTIR.

23. Los estudios de FTIR indican la formación de un ftalato en el que participa un oxígeno de cada grupo carboxilo. Existe una alta probabilidad aunque la conclusión no es definitiva, que la coordinación sea por medio de un único átomo metálico de Ti formando un anillo de 7 miembros debido a la interacción observada del H_2Ph con los hidroxilos aislados.

24. El H_2O_2 es el único oxidante que produce un efecto positivo en la degradación fotocatalítica del H_2Ph con un óptimo para $11.63\text{-}23.26 \text{ mM}$. Sin embargo, aunque la velocidad de degradación es más alta, el valor neto de TOC eliminado que se alcanza es idéntico debido a que también en este caso se produce una ralentización de la mineralización. El $S_2O_8^{2-}$ produce un

empeoramiento importante a pesar de que en ausencia de P25 es el oxidante que produce una mayor degradación del H₂Ph, 45.3 % en 120 min. El O₃ también produce una inhibición del proceso fotocatalítico aunque menos importante.

25. Los fotocatalizadores *x*AC-P25 mejoran la eliminación de H₂Ph obteniendo un óptimo en 10AC-P25. Sin embargo, no hay mejoras significativas en cuanto a la desaparición de la materia orgánica total. La interacción con estos fotocatalizadores es similar que con P25.

26. El pH₀ óptimo para la degradación de H₂Ph con ZnO es 7, que corresponde con el pH donde se observa mayor adsorción, y la carga óptima es 2 g·L⁻¹.

27. A parte de la fotocorrosión y la solubilidad de ZnO, se observa un efecto extractivo de Zn por parte del H₂Ph en oscuridad que es mayor cuanto mayor es la concentración de H₂Ph. Durante el proceso fotocatalítico se produce un retorno del Zn extraído después de la completa eliminación del H₂Ph. Por su parte, las especies disueltas Zn-H₂Ph no parecen ser fotoactivas.

28. La cinética de degradación de H₂Ph sobre ZnO se ajusta muy bien al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Igualmente ocurre con las isotermas de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich. La constante de adsorción obtenida de la cinética vuelve a ser mayor que la obtenida por el modelo de Langmuir aplicado a la isoterma en oscuridad.

29. Aunque los estudios FTIR con ZnO son menos claros que con P25 debido a los acetatos de la superficie del fotocatalizador, se supone una interacción igual aunque menos intensa lo que está de acuerdo con los menores valores de las constantes de adsorción.

30. Los fotocatalizadores *x*AC-ZnO no producen ninguna mejora significativa por tanto, su uso no está justificado sobre ZnO.

31. Comparando P25 y ZnO se obtiene que, en general, los valores de las constantes cinéticas de degradación son superiores con ZnO para el intervalo de concentraciones ensayado (10-150 ppm), lo que se corresponde con un mayor valor de la constante cinética de Langmuir-Hinshelwood. En cuanto a la mineralización, a bajas concentraciones (< 50 ppm) es mayor cuando se usa el fotocatalizador P25 y a altas concentraciones los resultados para ambos fotocatalizadores son similares.

Capítulo 6: Estudios de la degradación de 2,4-diclorofenol

32. El pH_0 óptimo para la degradación fotocatalítica y mineralización de DCF con P25 es 5, que es justamente el pH donde se produce una mayor adsorción del DCF sobre el fotocatalizador. A pH 12 se observa una mejor degradación pero una mineralización muy desfavorable. Por otra parte, la carga óptima es de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

33. La cinética de degradación fotocatalítica de DCF con P25 en las condiciones óptimas se ajusta con alto coeficiente de correlación al modelo de Langmuir-Hinshelwood.

34. La isoterma de adsorción del DCF sobre P25 se ajusta con buenos coeficientes de correlación a los modelos de Langmuir y de Freundlich. La constante de adsorción de Langmuir es inferior a la obtenida por el modelo cinético.

35. La interacción de DCF con P25 y $x\text{AC-P25}$ da lugar a la formación de un fenolato.

36. Los fotocatalizadores $x\text{AC-P25}$ y $x\text{AC-ZnO}$ no son viables para la eliminación del DCF desde un punto de vista fotocatalítico. Se produce un efecto sinérgico negativo entre AC y el semiconductor debido a la fuerte adsorción de DCF sobre AC que hace que quede retenido en su superficie siendo su transferencia hacia la parte activa del fotocatalizador el paso limitante para su degradación.

37. De los oxidantes añadidos al proceso fotocatalítico, el H_2O_2 es el único que produce una mejora tanto en la velocidad de degradación como en la de mineralización. En el caso de la mineralización, esta mejora no se ve reflejada en la mineralización neta debido a una importante ralentización de la mineralización en la parte final de proceso. Para una concentración inicial de 50 ppm de DCF, la concentración óptima de H_2O_2 es 23.26 mM. Este coadyuvante, H_2O_2 , es capaz de producir degradación de DCF en ausencia de P25 mucho más evidente en presencia de luz que en oscuridad (60 vs 5 %). El $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y el O_3 producen importantes degradaciones en fotocatálisis homogénea, 88% y 44% respectivamente. Sin embargo, no se ven justificados sus usos en fotocatálisis heterogénea. El $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ inhibe la degradación del DCF y la mejora producida por el O_3 no es muy significativa.

38. El pH_0 óptimo para la degradación del DCF en ZnO es $pH_0=7$ y la carga $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ya que la mejora no justifica el uso de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. No se puede llevar a cabo un razonamiento electroestático ya que la adsorción en equilibrio es independiente del pH.

39. La degradación de DCF con ZnO también se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood. La constante de adsorción sobre este fotocatalizador de acuerdo a este modelo, presenta un valor más pequeño que la correspondiente con P25.

40. Igual que ocurría con el ácido ftálico se observa una capacidad extractiva de Zn por parte de DCF desde el fotocatalizador durante el proceso fotocatalítico. La concentración de Zn aumenta en disolución hasta la completa eliminación de DCF, a partir de la cual se observa cierto retorno del Zn al fotocatalizador.

41. La interacción de DCF con ZnO es más débil que con $x\text{AC-ZnO}$ con el que todo parece indicar la formación de un fenolato.

42. La velocidad de degradación de DCF en el rango 10-150 ppm es inferior con P25. Mientras, la velocidad de mineralización es inferior para ZnO a concentraciones menores de 50 ppm y a concentraciones superiores no hay diferencias significativas.

43. Se obtiene evidencia de que la pérdida de los átomos de cloro del anillo aromático ocurre de forma temprana en la degradación, tanto con P25 como con ZnO, ya que cuando el DCF se ha eliminado completamente, a pesar de un remanente significativo de materia orgánica, se encuentra en disolución el valor máximo estequiométrico de cloruros.

Capítulo 7: Síntesis de fotocatalizadores basados en TiO_2 por el método sol-gel y combinación sol-gel e hidrotermal

44. Aunque el tratamiento hidrotermal confiere una mayor cristalinidad a las muestras, TiO_2 -fil presenta una cierta cristalinidad observándose la presencia de anatasa y brookita. La brookita está presente en ambas series, permaneciendo a mayor temperatura para la serie TiO_2 -fil. La fase rutilo aparece a 600°C y a 700°C alcanza una presencia superior al 90% en ambos casos.

45. La serie TiO₂-filx parte de un tamaño de cristal inferior y una superficie mayor aunque, la evolución con la temperatura reduce las diferencias en ambas propiedades. Por otra parte, la fase rutilo aparece en ambas series cuando el tamaño de anatasa está en torno a los 30 nm y alcanza mayor tamaño en la serie TiO₂-htx.

46. El tamaño de las partículas de los fotocatalizadores TiO₂-fil y TiO₂-ht observado por TEM corresponde al obtenido por DRX. Cuando se someten a post-calcinación (600°C) se produce un importante proceso de sinterización no habiendo concordancia entre el tamaño de partícula y los resultados de DRX para ninguna de la series. Se observa además, una alta heterogeneidad de tamaños de partícula que alcanzan mayores valores para la serie tratada hidrotermalmente.

47. La serie TiO₂-filx parte de un volumen medio de poro inferior aunque conserva una porosidad significativa hasta los 650°C donde TiO₂-ht650°C carece totalmente.

48. La evolución de los valores de *band gap* de ambas series es idéntica. En cualquier caso, los valores obtenidos son muy cercanos al correspondiente al TiO₂ Degussa P25 y a partir de 600°C incluso, inferiores.

49. Los análisis térmicos ponen de relieve una mayor pérdida de masa para la serie TiO₂-filx, indicando que las muestras tratadas hidrotermalmente poseen una mayor pureza química.

50. Con respecto a la fotorreactividad, el óptimo para ambas series se encuentra en 600°C. Las muestras calcinadas a 600°C son las que poseen una relación de fases anatasa/rutilo más parecida al TiO₂ Degussa P25 sin embargo, en TiO₂-fil600 todavía se encuentra algo de brookita. De ahí, que tanto en degradación del fenol como en mineralización, TiO₂-ht600 es mejor que TiO₂-fil600. Además, se ha observado que la superficie tiene una importante influencia en la reactividad de estas series.

51. Las concentraciones de hidroquinona generadas en la degradación del fenol son mayores que las de catecol en ambas series aunque de una forma más acusada en la serie TiO₂-htx donde para la muestra TiO₂-ht500 no se produce casi catecol.

52. TiO₂-ht600 puede ser un fotocatalizador competitivo con el TiO₂ Degussa P25, ya que posee una fotorreactividad por unidad de superficie similar al TiO₂ Degussa P25 tanto en degradación como en mineralización. Mientras la carga óptima de TiO₂ Degussa P25 es 1 g·L⁻¹ para

TiO₂-ht600 es 2 g·L⁻¹. Además, su posterior recuperación se puede llevar a cabo fácilmente por sedimentación lo que no ocurre para TiO₂ Degussa P25.

Capítulo 8: Modificación de los fotocatalizadores por deposición superficial de plata

53. En general, la deposición de plata no modifica el patrón de difracción de TiO₂-ht600 ni de TiO₂ Degussa P25, dejando inalterada la proporción de fases anatasa/rutilo y los tamaños de cristal de ambas fases. Sin embargo, da lugar a una disminución de la superficie del fotocatalizador por la penetración en sus poros.

54. La fotodeposición da lugar a un mayor contenido de Ag⁰ en los depósitos mientras que la impregnación da lugar a mayor cantidad de plata oxidada.

55. La presencia de los depósitos de plata no solo producen una mayor absorción en el visible sino también en altos contenidos da lugar a una disminución de los valores de *band gap*.

56. Las bandas de absorción de los plasmones de plata son más evidentes en las muestras obtenidas por impregnación a pesar de su menor contenido de Ag⁰. Esto se debe a que los depósitos obtenidos por impregnación presentan mayor tamaño de acuerdo al estudio de microscopía. Sin embargo, en ambos tipos de muestras los depósitos presentan heterogeneidad en tamaño.

57. Los análisis de EDX ponen en evidencia una mayor heterogeneidad en la distribución de los depósitos de plata en TiO₂-ht600 que sobre TiO₂ Degussa P25. Esto es debido a la incapacidad de TiO₂-ht600 de formar suspensiones estables más adecuadas para estos tipos de deposición por vía húmeda. Por otra parte, la dispersión de los depósitos en la superficie es muy similar para ambos métodos y los depósitos se encuentran fundamentalmente en los bordes de las partículas de TiO₂-ht600.

58. La deposición de plata por impregnación o fotodeposición en TiO₂-ht600 mejora su fotoactividad con respecto a la degradación del fenol en el intervalo de 0.3-5% de plata. Sin embargo, con respecto a la mineralización se observan peores resultados salvo para 0.3%, siendo ésta la carga óptima de plata. Sin embargo el TiO₂ Degussa P25 ve disminuida su actividad para cualquier caso.

59. La impregnación llevó a unos resultados de actividad ligeramente superiores que la fotodeposición debido a la mayor capacidad de la plata oxidada para producir la separación e^-/h^+ .

60. La reutilización de estos fotocatalizadores produce una disminución importante de la eficiencia de mineralización. Esta pérdida es debida a dos factores: el aumento de plata reducida presente en el fotocatalizador al inicio del segundo ensayo y la pérdida de plata por su propia solubilización en el medio de reacción.

61. La carga óptima del fotocatalizador 0.3Ag-iTiO_2 es $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ frente a los $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2\text{-ht600}$. La constante de velocidad de degradación es mucho mayor para el primero sin embargo, la mineralización es prácticamente igual debido a que los fotocatalizadores con plata producen mayor concentración de intermedios.

Capítulo 9: Modificación de la síntesis mediante la incorporación de ácidos

62. Durante el proceso de síntesis, solo se obtiene el estado sol para la mayor concentración de ácido nítrico pese a que el pH obtenido con ácido sulfúrico es inferior. Esto pone en evidencia el efecto inhibitorio de los contraiones sulfatos al crecimiento de partícula.

63. En general las muestras tratadas hidrotermalmente sin calcinación posterior presentan mejor cristalización y por ende, mayor tamaño de cristal y menor superficie que sus análogas sin tratamiento hidrotermal.

64. Las muestras tratadas hidrotermalmente presentan menor cantidad de impurezas que se pone en evidencia por la menor pérdida de peso observada en los análisis térmicos.

65. Todas las muestras presentan valores de *band gap* muy próximos o inferiores al TiO_2 Degussa P25 sin embargo, no se observa correlación con la fotoactividad. En el caso del ácido fluorhídrico además, se observa un corrimiento mayor hacia el visible cuanto mayor es la concentración.

66. La eliminación de los aniones sulfato y nitrato es un proceso endotérmico, mientras que la eliminación de los aniones acetato es exotérmico. Por otra parte, no se observa la eliminación de los aniones fluoruro.

67. En todas las series se observan como fases cristalinas de la titania, anatasa y rutilo, excepto para las series con ácido nítrico en las que también se observa brookita.

68. La preparación en presencia de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico retardan el proceso de *rutilización* a altas concentraciones pero a bajas la favorecen. El efecto estabilizante de la fase anatasa es superior para el fluorhídrico siendo aún mas evidente en la serie hidrotermal. El efecto favorecedor de la *rutilización* a bajas concentraciones es más importante en el caso del ácido sulfúrico donde la fase rutilo aparece inclusive en las muestras sin calcinación posterior. Sin embargo, no permite alcanzar 100% rutilo hasta después de la eliminación de los sulfatos.

69. La presencia de ácido nítrico produce claramente un efecto acelerante de la aparición de la fase rutilo, mayor cuanto mayor sea su concentración, pudiéndose obtener titania 100% rutilo a bajas temperaturas y con bajo tamaño de cristalito (500°C, 27 nm).

70. En el caso del ácido acético, la preparación en concentraciones altas retarda el proceso de *rutilización*, aunque su efecto no es tan fuerte como el caso de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico.

71. Se observa un tamaño umbral de tamaño de cristalito de anatasa antes de la aparición de la fase rutilo en las series de los ácidos que ejercen un efecto estabilizante sobre la anatasa. Así, para el ácido sulfúrico y acético la fase rutilo aparece cuando la anatasa adquiere un tamaño de cristal de 27-28 nm. En el caso del ácido fluorhídrico este tamaño es de 20.5 nm para bajas concentraciones y 40 nm para altas.

72. El tamaño de cristalito de las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal sin calcinación posterior coincide con el tamaño de partícula observado por TEM. Para el caso de las muestras calcinadas esto solo ocurre con el ácido sulfúrico, el resto de los ácidos producen una importante sinterización mayor para el ácido nítrico. El ácido sulfúrico es el que produce un mayor efecto estabilizador sobre la superficie y el volumen de poro, seguido por el fluorhídrico y el acético y con un efecto claramente opuesto para el nítrico.

73. En cuanto al grado de hidroxilación de la superficie, la muestra 5TiO₂A-fil presenta un aumento de los hidroxilos superficiales mientras que 5TiO₂F-fil presenta un descenso por la sustitución por F⁻.

74. Las series 5TiO₂S-filx y 5TiO₂F-filx, que son a las que le corresponde menor cristalinidad a 120°C, poseen una evolución de volumen de poro y de superficie específica diferente a la del resto de las series de su grupo. Inicialmente se produce un aumento de ambas características con la temperatura. Esto podría deberse a la inaccesibilidad de los poros por la presencia inicial de una alta concentración superficial de los contraiones que en el caso de 5TiO₂S-fil evoluciona con la formación de sulfato de tionilo (proceso endotérmico).

75. La fotoactividad de TiO₂-ht600 es sólo superada por fotocatalizadores de las series con acético. Se trata de aquellos obtenidos sin tratamiento hidrotermal y calcinados a bajas temperaturas: 1TiO₂A-fil400, 1TiO₂A-fil400 y 5TiO₂A-fil500 y, de 5TiO₂A-ht650 que tiene una superficie siete veces menor. La razón de sus reactividades requieren mayor estudio debido a que los acetatos coordinados al Ti parecen ser eliminados a menores temperaturas. En contraposición, las fotoactividades más bajas se obtienen para las series con ácido nítrico y, son inferiores todas ellas a $1.82 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$.

Capítulo 10: Ensayo de multiactividad de TiO₂-ht600 y 0.3Ag-iTiO₂

76. Los fotocatalizadores TiO₂-ht600 y 0.3Ag-iTiO₂ son eficientes para los cuatro sustratos para los que se han ensayado llegando a ser competitivos con TiO₂ Degussa P25 y claramente superiores en mineralización a ZnO.

Algunos de los resultados de este Trabajo de Tesis Doctoral se recogen en los siguientes artículos:

E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, J. A. Herrera Melián, *Catal. Today* 129 (2007) 256-262.

J. Araña, E. Pulido Melián, V. M. Rodríguez López, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 520-528.

E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, J. Araña, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Adv. Oxid. Technol.* 11 (2008) 283-291.

J. Araña, V.M. Rodríguez López, E. Pulido Melián, M. I. Suárez Reyes, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, *Catal. Today* 129 (2007) 177-184.

E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. Araña, J. A. Herrera Melián, J. A. Navío, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 174-181.

y han dado lugar a las siguientes presentaciones en congresos internacionales:

“Kinetics and adsorption comparative study on the photocatalytic degradation of *o*-, *m*- and *p*-cresol”, 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-4), Las Palmas de Gran Canaria, 2006.

“Comparative study of phenolic compounds mixtures photocatalytic degradation”, 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-4), Las Palmas de Gran Canaria, 2006.

“The Effect of H₂O₂ and O₃ on the photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds”, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1), Chania, 2006.

“ZnO activation by using activated carbon as a support: characterization and photoreactivity”, 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-5), Sicilia, 2008.

"Synthesis of TiO₂ by combined sol-gel and hydrothermal method effects of different acids and metal impregnation", XXIV International Conference on Photochemistry (ICP 2009), Toledo, 2009.