

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



**Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de
contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores
nanoestructurados de TiO₂**

Tesis Doctoral

Jaime Carbajo Olleros



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



**Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de
contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores
nanoestructurados de TiO₂**

MEMORIA

para optar al grado de

Doctor con Mención Europea

presenta

Jaime Carbajo Olleros

Directores de tesis:

Dra. Ana M^a Bahamonde Santos

Dra. Marisol Faraldos Izquierdo



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2013



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA (ICP)

Dña. Ana M^a Bahamonde Santos, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, y Profesor Asociado de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, y Dña. Marisol Faraldos Izquierdo, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂”, presentado por D. Jaime Carbajo Olleros, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC; en los del departamento de Ciencia de materiales, en la Universidad Degli Studi di Milano “Bicocca”, y en la Plataforma Solar de Almería del CIEMAT que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmo el presente informe en Madrid, a 10 de Mayo de dos mil trece.

Ana M^a Bahamonde Santos

Marisol Faraldos Izquierdo

A mi familia, a mis padres y a Marta

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTM2007-60577/TECNO y CTM2010-14883/TECNO del Ministerio de Ciencia e Innovación, y a la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Índice

ÍNDICE

RESUMEN	1
Summary	9
1 INTRODUCCIÓN	15
1.1 El estado actual de los recursos hídricos	17
1.2 Contaminación de los recursos hídricos	19
1.2.1 Aguas residuales de origen industrial	19
1.2.1.1 Fenol	20
1.2.1.2 Ácido dicloroacético (DCA)	20
1.2.2 Aguas residuales de origen agrícola y ganadero	20
1.2.2.1 Alacloro	21
1.2.2.2 Atrazina	22
1.2.2.3 Diuron	22
1.2.2.4 Isoproturon	22
1.2.2.5 Pirimetanil	22
1.2.3 Aguas residuales urbanas. Contaminantes emergentes	23
1.2.3.1 Los contaminantes emergentes	23
1.2.3.2 Fármacos	24
1.3 Marco legislativo	25
1.4 Tratamientos de las aguas residuales	26
1.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)	28
1.5 Fotocatálisis heterogénea	30
1.5.1 El TiO ₂ como fotocatalizador.....	32
1.5.2 Fotocatálisis solar	34
1.5.3 Reactores fotocatalíticos	36
1.5.3.1 Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)	38

1.6 Desarrollo actual de la fotocatalisis heterogénea para su aplicación al tratamiento de efluentes acuosos	40
1.6.1 Aplicaciones medioambientales de la fotocatalisis heterogénea	40
1.6.1.1 Procesos integrados	43
1.6.2 Parámetros que afectan al proceso. Condiciones de operación	44
1.6.2.1 Oxidantes químicos adicionales	44
1.6.2.2 Calidad del agua	45
1.6.3 Modificación del TiO ₂	46
1.6.3.1 Síntesis y modificación de las propiedades físico-químicas del TiO ₂ nanoestructurado	47
1.6.3.2 Dopaje	48
1.6.3.3 Adición de metales nobles	48
1.6.3.4 Acoplamiento de semiconductores y fotosensibilización	49
1.6.3.5 TiO ₂ anisótropo. Morfología cristalina	49
1.6.4 Separación, recuperación y reutilización del fotocatalizador	50
1.7 Objetivos y alcance del trabajo.....	52
Bibliografía	54
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	63
2.1 Materiales de TiO₂	65
2.1.1 TiO ₂ comerciales	65
2.1.2 Síntesis de TiO ₂ mediante microemulsiones inversas (TMI)	65
2.1.3 Síntesis de TiO ₂ mediante la hidrólisis en medio alcohólico en presencia de KCl (TiEt)	67
2.1.4 Síntesis de TiO ₂ mediante la hidrólisis y peptización en medio ácido (TiHNO ₃)	67
2.1.5 Preparación solvotermal para la síntesis de TiO ₂ con control de la morfología nanocristalina (SCS)	68
2.1.6 Reactivos empleados en la síntesis de TiO ₂	70

2.2 Técnicas de caracterización físico-química	71
2.2.1 Análisis estructural	71
2.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	71
2.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	73
2.2.2 Propiedades electrónicas	74
2.2.2.1 Espectroscopía UV-Vis de sólidos (UV-Vis)	74
2.2.2.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)	75
2.2.3 Análisis morfológico y textural	77
2.2.3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	78
2.2.3.2 Porosimetría de intrusión de mercurio	79
2.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	80
2.2.4 Análisis químico superficial	80
2.2.4.1 Isotermas de adsorción de NH ₃	80
2.2.4.2 Medida del pH de slurry	81
2.2.4.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	82
2.2.5 Caracterización de la suspensión en fase acuosa	82
2.2.5.1 Medida de la movilidad electroforética	83
2.2.5.2 Difracción láser	84
2.3 Medida de la actividad fotocatalítica	84
2.3.1 Contaminantes empleados en este trabajo	85
2.3.2 Reactores fotocatalíticos de laboratorio	86
2.3.2.1 Reactor de laboratorio sin recirculación.....	86
2.3.2.2 Reactor de laboratorio con recirculación	87
2.3.3 Fotorreactores solares: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)...	88

2.3.3.1 Fotorreactor solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC) de 4.5 L	89
2.3.3.2 Planta piloto solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC) de 32 L	91
2.3.3.3 Normalización de la luz solar	93
2.3.3.4 Eliminación de los carbonatos en el agua natural	94
2.3.4 Métodos y equipos de análisis	95
2.3.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) o ultra-alta resolución (UPLC).....	95
2.3.4.2 Cromatografía Iónica (CI)	97
2.3.4.3 Electrodo selectivo de NH_4^+	97
2.3.4.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC)	98
2.4 Sedimentación	98
Bibliografía	100
3 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES	103
3.1 Parámetros extrínsecos al catalizador	108
3.1.1 Distribución espectral e intensidad de la radiación	108
3.1.2 Concentración del agente oxidante	113
3.1.3 Concentración de contaminante	115
3.1.4 Concentración de catalizador	117
3.1.5 pH del medio	118
3.1.6 Temperatura.....	120
3.1.7 Condiciones de operación seleccionadas.....	121
3.2 Influencia del estado de agregación del catalizador en la fotodegradación	123
Bibliografía	129
4 ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES BASADOS EN TiO_2	131

4.1 Síntesis sol-gel	133
4.1.1 Catalizadores de TiO ₂ sintetizados mediante métodos sol-gel	134
4.1.2 Caracterización físico-química	135
4.1.2.1 Propiedades estructurales	135
4.1.2.2 Propiedades electrónicas	147
4.1.2.3 Propiedades texturales y morfológicas	149
4.1.2.4 Propiedades Superficiales	151
4.1.2.5 Distribución del tamaño de partícula hidrodinámico en suspensión acuosa	159
4.1.3 Actividad fotocatalítica de los TiO ₂ sintetizados mediante sol-gel	162
4.1.3.1 Mecanismo de reacción y ruta de degradación del fenol	166
4.1.4 Estudio comparativo: Relación entre la actividad fotocatalítica y las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados mediante Sol-Gel	171
4.2 Síntesis Solvotermal	178
4.2.1 Caracterización físico-química.....	180
4.2.2 Actividad fotocatalítica y estudio de Espectroscopia de Resonancia de Spin Electrónico (ESR)	190
4.2.3 El papel de las caras cristalinas {001} y {101} de la anatasa en el proceso fotocatalítico	198
Bibliografía	201
5 FOTOCATÁLISIS SOLAR: APLICACIONES Y ASPECTOS OPERACIONALES.....	209
5.1 Fotocatálisis Solar: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)	
(V_T = 4.5 L)	214
5.1.1 Optimización de la concentración de catalizador en los colectores CPC.	214
5.1.2 Degradación fotocatalítica de una mezcla de pesticidas	218

5.2 Fotocatálisis Solar: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) a escala planta piloto ($V_T = 32\text{ L}$)	221
5.2.1 Influencia de la naturaleza química del contaminante en la actividad fotocatalítica	221
5.2.1.1 Degradación fotocatalítica de Fenol	223
5.2.1.2 Degradación fotocatalítica de Ácido Dicloroacético (DCA)...	225
5.2.1.3 Degradación fotocatalítica de pirimetanil	227
5.2.2 Influencia de la matriz acuosa en la degradación fotocatalítica	229
5.2.2.1 Degradación fotocatalítica de Fenol en agua natural	231
5.2.2.2 Degradación fotocatalítica de Ácido dicloroacético (DCA) en Agua Natural sin carbonatos (ANsc)	232
5.2.2.3 Degradación fotocatalítica de Pirimetanil en Agua Natural sin carbonatos (ANsc)	235
5.2.3 Degradación fotocatalítica de compuestos emergentes (CE)	237
5.2.3.1 Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en agua destilada (AD)	238
5.2.3.2 Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en agua natural sin carbonatos (ANsc)	240
5.3 Separación catalizador-suspensión: Estudio de la sedimentación en los TiO_2	243
5.3.1 Determinación del punto de carga cero (PZC).....	244
5.3.1 Estudios de sedimentación.....	245
Bibliografía	249
6 CONCLUSIONES	253
Conclusions	259

Resumen

Summary

RESUMEN

El desarrollo demográfico e industrial en las últimas décadas ha incrementado el uso indiscriminado de los recursos hídricos hasta niveles insostenibles. Actualmente se plantea un nuevo enfoque de la gestión hídrica que busca recuperar y regenerar el agua residual que utilizamos y contaminamos. La contaminación de los recursos hídricos, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua provocando efectos adversos en los organismos vivos, o impidiendo su posterior uso.

Un caso concreto de contaminación lo constituyen las aguas residuales industriales que se caracterizan por poseer una composición muy variable según su procedencia y que contienen compuestos muy tóxicos para los microorganismos habitualmente empleados en los procesos biológicos convencionales. Por otro lado, el empleo masivo de los plaguicidas en las últimas décadas, representa una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, la pérdida de biodiversidad, y graves consecuencias en la salud humana, asimismo, muchos plaguicidas son contaminantes persistentes y no biodegradables, por lo que su vida media en el agua puede llegar a ser muy elevada.

En los últimos años, se ha dedicado una atención especial a los denominados contaminantes emergentes, aunque estos contaminantes no han sido regulados ni incluidos entre los parámetros de monitorización de calidad de las aguas, han adquirido una especial relevancia debido al desarrollo de nuevos métodos de análisis, con menores límites de detección, que han permitido detectar estos contaminantes en la mayoría de las aguas residuales. Un caso relevante los constituyen los compuestos farmacológicos activos (analgésicos, anti-inflamatorios, antibióticos...) presentes en la mayoría de los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas (EDAR) y son introducidos continuamente en el medio ambiente. Además, en comparación con otros contaminantes emergentes, los fármacos han sido diseñados para provocar una actividad fisiológica y farmacológica específica, por lo que pueden producir distintas reacciones en los seres vivos y el medio ambiente. En este sentido pueden actuar como disruptores endocrinos, crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en los organismos.

Actualmente existen distintos procesos alternativos y avanzados para el tratamiento de efluentes contaminados con este tipo de compuestos, bien para eliminarlos, o bien para

reducir su toxicidad y contenido de materia orgánica como tratamiento previo, transformándose en compuestos más fácilmente biodegradables por un posterior tratamiento biológico final. Entre ellos, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) han surgido en las últimas décadas como solución al problema, debido a su alto potencial para destruir la mayoría de los contaminantes orgánicos, y al uso de condiciones suaves de operación, lo que facilitará su implementación tecnológica. Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especies altamente reactivas con un alto potencial de oxidación, capaces de reaccionar con la mayoría de compuestos orgánicos de forma no selectiva.

Entre los OAPs, la fotocatalisis heterogénea presenta una elevada eficiencia en el tratamiento de sustancias difícilmente biodegradables, siendo un claro ejemplo del empleo con éxito de catalizadores sólidos en la degradación de concentraciones bajas o moderadas de contaminantes orgánicos. El proceso fotocatalítico heterogéneo se fundamenta en la excitación de un sólido-catalítico, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , con fotones cuya energía sea mayor o igual que la energía del *band-gap* del semiconductor. Los pares de cargas foto-generados (e^-/h^+), reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie dando lugar a la oxidación de la materia orgánica a través de la transferencia directa del hueco (h^+) o de la oxidación indirecta mediante los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) foto-generados.

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea con luz solar confiere una mayor sostenibilidad al proceso, y es especialmente atractiva para la eliminación de efluentes que cumplen algunas características como son: carga de carbono orgánico moderada o baja, compuestos no degradables mediante métodos biológicos o convencionales, contaminantes de elevada toxicidad o la posibilidad de operar en modo discontinuo.

El TiO_2 ha sido el fotocatalizador más ampliamente estudiado en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, ello es debido a que se trata de un compuesto muy estable, no tóxico, fácil de producir, barato y fotosensible a una fracción del espectro solar. No obstante, siguen existiendo limitaciones que debe ser resueltas, y en ocasiones es preciso una mayor eficiencia. Para ello, se han planteado diversas estrategias que persiguen la modificación del *band-gap* del óxido de titanio (3.0-3.2 eV), la disminución de la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco o la mejora de sus propiedades físico-químicas (dopaje catiónico y aniónico, acoplamiento de semiconductores, preparación de cristales anisotrópicos...).

La eficiencia del proceso fotocatalítico está gobernada por distintos parámetros que afectan a la velocidad de foto-oxidación, entre los que cabe destacar: distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, concentración y tipo oxidante, concentración de catalizador, pH del medio y temperatura. En esta tesis doctoral, se ha analizado en primer lugar, la influencia de estos parámetros (extrínsecos al catalizador) en la eliminación de fenol mediante fotocátalisis heterogénea. Asimismo, dichos parámetros han sido optimizados en un reactor fotocatalítico a escala de laboratorio.

Asimismo, se ha estudiado el papel que juega el tamaño de partícula hidrodinámico en la actividad fotocatalítica empleando dos catalizadores comerciales con una estructura idéntica (P25 Aeroxide y P25/20 Aeroperl de Evonik Degussa), pero con distinto tamaño de agregado morfológico e hidrodinámico. En este sentido, a partir de las medidas de reflectancia difusa y de la actividad fotocatalítica con los dos catalizadores, se pudo establecer la relación entre la concentración de catalizador, la eficiencia fotocatalítica y el estado de agregación del catalizador.

Una vez definidos los parámetros extrínsecos que gobiernan el proceso, se ha analizado de qué modo influyen las propiedades físico-químicas del TiO_2 (cristalinidad, fase cristalina, área superficial, porosidad, tamaño de partícula hidrodinámico, acidez superficial ...) en la actividad fotocatalítica. Más específicamente, a continuación se utilizó un método solvotermal que permitió obtener nanocristales de anatasa de distinta morfología, con el fin de evaluar el papel que juegan las caras cristalinas de la anatasa en el proceso fotocatalítico.

Con este propósito, se han preparado diferentes catalizadores basados en TiO_2 mediante el empleo de diversas metodologías: 1) microemulsiones inversas (empleando Triton X-100 como surfactante); 2) Síntesis de TiO_2 mediante la hidrólisis en medio alcohólico en presencia de KCl; 3) Síntesis de TiO_2 mediante la hidrólisis y peptización en medio ácido; 4) Preparación solvotermal para la síntesis de TiO_2 con control de la morfología nanocristalina.

El estudio de las propiedades físico-químicas más relevantes de los TiO_2 y su correlación con las medidas de fotoactividad han desempeñado un papel importante en este trabajo. Las técnicas químico-físicas utilizadas han sido muy diversas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-Vis, isotermas de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM), tamaño de partícula

hidrodinámico (difracción láser), isotermas de amoníaco, espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR) etc.

La actividad fotocatalítica en el estudio comparativo de los TiO_2 se ha evaluado en dos fotorreactores a escala de laboratorio: i) reactor de 1L, tipo slurry semicontinuo, sin recirculación, con forma cilíndrica, situado en el centro de una cámara y rodeado de 10 lámparas fluorescentes como fuente de radiación externa, ii) reactor de 600 mL, tipo slurry con recirculación y provisto de lámpara de inmersión de Hg de alta presión.

En relación a los resultados obtenidos en el estudio comparativo de diferentes TiO_2 , la mejor eficiencia fotocatalítica observada en los catalizadores preparados mediante metodologías sol-gel puede ser explicada por un balance adecuado entre las propiedades estructurales (fase cristalina, tamaño de partícula cristalina,...), propiedades texturales (área superficial, porosidad...), y propiedades superficiales (acidez superficial,...) y, más específicamente, por un menor grado de agregación en suspensión. Por otro lado, se ha podido comprobar que la dinámica de las cargas foto-generadas en el proceso y la actividad fotocatalítica están muy influenciadas por la exposición de las distintas caras cristalinas en los nanocristales de anatasa.

Finalmente, una vez estudiada la influencia que tienen las propiedades físico-químicas del TiO_2 en el proceso, se estudió la aplicación de la fotocatalisis solar al tratamiento de efluentes acuosos contaminados por compuestos fenólicos, ácido dicloroacético, distintos pesticidas (alacloro, atrazina, diuron, isoproturon, pirimetanil) y contaminantes emergentes (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina y flumequina) con catalizadores basados en dióxido de titanio.

Con este objetivo se han empleado colectores Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) con aprovechamiento directo de la radiación solar, con los que se ha abordado la eficiencia de los catalizadores con contaminantes de distinta naturaleza química, y se ha comprobado el efecto que tienen los iones inorgánicos, comúnmente presentes en las aguas naturales, en la degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea solar. En último lugar, también se ha analizado el tratamiento de una mezcla de pesticidas y de una mezcla de contaminantes emergentes, junto con el análisis de los aspectos operacionales durante la recuperación y separación del TiO_2 mediante sedimentación.

El estudio de actividad fotocatalítica durante el tratamiento de distintos contaminantes orgánicos en fase acuosa fue llevado a cabo en dos plantas de colectores CPC i) reactor solar de Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) con un volumen de trabajo de 4.5 L en recirculación y 1.8 L de volumen total irradiado ii) reactor solar de CPCs a escala planta piloto de 32 L de volumen de reacción en recirculación y 22.6 L de volumen irradiado.

De las aplicaciones analizadas, se puede concluir que una elevada concentración de iones inorgánicos limita en gran medida la velocidad de degradación del proceso fotocatalítico. Por otro lado, aunque se obtuvo una buena eficiencia fotocatalítica en el tratamiento de una mezcla de pesticidas con baja carga de carbono orgánico total, los estudios de degradación de la mezcla de contaminantes emergentes estudiada, indican que el proceso fotocatalítico solar es una alternativa muy competitiva para el tratamiento de este tipo de micro-contaminantes (en el orden $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). En este sentido, los catalizadores dieron lugar a la completa degradación de la mezcla de fármacos estudiada (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina, flumequina) en una matriz de agua natural con una elevada concentración de iones inorgánicos, requiriendo para ello tiempos de irradiación solar significativamente cortos ($t_{30w} < 1\text{h}$).

SUMMARY

The demographic and industrial development in the last decades has increased the indiscriminate use of water resources to an unsustainable level. Nowadays, new approaches in water management look for recover and regenerate the wastewaters that we have used and polluted. The pollution of water resources, according to the World Health Organization (WHO), is defined as any physical, chemical or biological alteration resulting in a decrease in the quality of the water, causing adverse effects on living organisms, or preventing its subsequent uses.

A specific case of pollution is constituted by industrial wastewaters that are characterized by a highly variable composition according to their origin; additionally they contain highly toxic organic compounds to microorganism commonly used in conventional biological processes. On the other hand, the massive use of pesticides in the last decades represents a threat to long term survival of important ecosystems, loss of biodiversity, and serious consequences on human health, in addition, many pesticides are persistent and non-biodegradable contaminants, by which its half-life in water can become very high.

In the last years special attention has been given to the so called “emerging contaminants”, those pollutants are recently reaching a relevant importance as, even if they have not been regulated or included among regular water quality monitoring parameters, the development of new analytical methods, with lower detection limits, have permitted to detect this compounds in different wastewater effluents. Particularly, pharmaceutical active compounds (analgesics, anti-inflammatory, antibiotics...) are present in most of wastewater treatment plants (WWTPs) effluents and are continuously introduced in the environment. Additionally, in comparison to other emerging pollutants, pharmaceutical products are designed to have specific pharmacologic and physiologic effects and thus, can produce microbiological resistance, be metabolic or endocrine disruptors, non-biodegradable, or toxic in the environment.

Nowadays, there are different alternative and advanced processes to treat contaminated wastewater with this type of pollutants: i) to remove them, or ii) to reduce their toxicity and content of organic matter as pretreatment, becoming more readily biodegradable compounds by a subsequent final biological treatment. Among them, the advanced oxidation processes (AOPs) have emerged in recent decades as a solution to

the problem, due to its high potential for destroying many organic contaminants, using mild conditions of operation, which facilitate their technological implementation. In general, the AOPs are based on the generation of hydroxyl radicals, highly reactive species with a high oxidation potential, capable of reacting with most of organic compounds in a non-selective manner.

Among the different AOPs, heterogeneous photocatalysis is highly efficient in the treatment of hardly biodegradable compounds, being a clear example of the successful employment of solid catalysts in the treatment and degradation of low or moderate concentrations of organic contaminants. The heterogeneous photocatalytic process is based on the excitation of a catalytic solid, usually a broad bandgap semiconductor as TiO_2 , through the absorption of photons whose energy is equal or greater than their *band-gap* energy. Photo-generated electrons (e^-) and holes (h^+) will react with surface adsorbed molecules located at the crystal surface, leading to the mineralization of the organic matter by direct hole (h^+) transfer or by indirect hydroxyl radical oxidation ($^{\bullet}\text{OH}$).

The application of heterogeneous photocatalysis using solar radiation as a primary source of energy, award an important and significant environmental value, which constitutes a potential example of sustainable technology, and its application it is especially attractive in the following cases: Low or moderate organic carbon concentrations, non-biodegradable contaminants, hazardous pollutants in complex mixtures, possibility of batch mode treatment.

TiO_2 has been widely studied as a photocatalyst in removal treatments of various organic and inorganic pollutants because it is a very stable compound, non-toxic, easy to produce, cheap and photosensitive to solar spectrum. In spite of this, there are still some limitations that need to be solved and, sometimes, more photoefficiency is demanded, for this purpose different TiO_2 modification strategies are employed to i) modify the TiO_2 band-gap (3.0-3.2 eV); ii) prevent charge recombination; iii) modify some physico-chemical properties. Some examples of these strategies are: modification of TiO_2 surface by noble metals, cationic and anionic doping, semiconductors coupling, anisotropic shaped crystals designs...)

The photocatalytic process is influenced by different parameters that govern photo-oxidation rate such as: a) spectral distribution and intensity of the incident radiation, concentration and type of oxidizing agent, mass of catalyst, pH and temperature. First of

all, in this work, the influence of these parameters (extrinsic to the catalyst) in the elimination of phenol by heterogeneous photocatalysis has been analyzed; additionally, these parameters have been optimized in a laboratory-scale photocatalytic reactor.

As well, the role played in the photocatalytic activity by hydrodynamic particle size has been studied using two commercial catalysts with identical structure, but with different morphologic and hydrodynamic aggregate size (P25 Aeroxide and P25/20 Aeroperl from Evonik Degussa). From these results, the relationship between TiO_2 catalyst concentrations, diffuse reflectance measurements, photocatalytic activity and aggregation of titania particles in aqueous suspensions have been established.

Once defined the extrinsic parameters that govern the photocatalytic process, the relationship between the physico-chemical properties of TiO_2 (crystal size, crystal phase, surface acidity, hydrodynamic particle size...) and its photocatalytic activity was addressed. First, the physico-chemical characterization of TiO_2 catalysts prepared by different sol-gel methods allowed to understand the effect of TiO_2 intrinsic properties in the oxidation of phenol with heterogeneous photocatalysis. More specifically, a solvothermal synthesis was used to obtain anatase with controlled morphology crystal shape in order to analyze the role played by the exposed TiO_2 crystal facets on the stabilization of photo-generated charges and on its photocatalytic activity.

Different TiO_2 photocatalysts were prepared by modulating their physicochemical properties using different methods: i) reverse microemulsions (using Triton X-100 as a surfactant), ii) sol-gel by controlling the hydrolysis of titanium alkoxide precursor in the presence of KCl and iii) sol-gel in an acid medium and iv) solvothermal method using titanium butoxide as precursor in the presence of oleic acid and oleilamine as capping agents. The synthesis methodologies employed and different thermal and solvothermal treatments gave rise to various series of catalysts with significantly different physico-chemical properties.

Studies of the most relevant physico-chemical properties of TiO_2 and their correlation with photoactivity measurements have played an important role in this work. The physico-chemical techniques employed have been very diverse: X ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, nitrogen isotherms, scanning electron microscopy (SEM), laser diffraction, ammonia isotherms, paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) etc.

Photocatalytic activity in those studies have been carried out in two different lab scale photoreactors: i) 1 L lab scale reactor, semi-continuous slurry type, without recirculation, cylindrical, situated in the middle of a chamber and surrounded by 10 fluorescent lamps as a source of external radiation, ii) 600 mL reactor, slurry type with recirculation and provided with an immersion high pressure Hg lamp.

Relative to the comparison study of different TiO₂, best photoefficiencies achieved by the catalysts synthesized by sol-gel methodologies could be explained by an adequate balance among their structural properties (crystal phases, mean crystal size, ..), textural properties (surface area, porosity...), and surface properties (surface acidity, hydroxyl groups concentration, ...) and more specifically, with low degrees of aggregation in aqueous suspension. On the other hand, the dynamics of photo-generated charges in the process and the photocatalytic activity are strongly influenced by the exposition of the different crystal faces in the anatase nanocrystals.

Finally, once defined the influenced of TiO₂ physico-chemical properties in the photocatalytic process, the application of solar photocatalysis to the treatment of aqueous effluents contaminated by phenolic compounds, dichloroacetic acid, various pesticides (alachlor, atrazine, diuron, isoproturon, pyrimethanil) and emerging contaminants (carbamazepine, ibuprofen, sulfamethoxazole, ofloxacin and flumequine) was evaluated using catalysts based on titanium dioxide.

The photocatalytic behavior was analyzed in a scale pilot plant using some of the TiO₂ catalysts. For this purpose, compound parabolic collector (CPC) systems using direct solar radiation were employed to address the efficiency of catalysts to remove pollutants of different chemical nature, and check the effect of organic and inorganic ions, commonly present in natural waters during the degradation of pollutants by means of solar heterogeneous photocatalysis. The treatment was also applied to a mixture of pesticides and a mixture of emerging pollutants and, finally, the analysis of the operational aspects for the recovery and separation of the TiO₂ catalysts was evaluated by sedimentation processes.

The study of the photocatalytic activity during the treatment of various organic pollutants in aqueous media has been performed in two different experimental plants i) a compound parabolic collector (CPC) solar reactor with a working volume of 4.5 L in

recirculation and 1.8 L irradiated volume, ii) a pilot plant scale CPC solar reactor of 32 L of total reaction volume in recirculation and 22.6 L irradiated volume.

From all the studied applications it could be pointed out that high concentration of inorganic ions is a limiting factor for the degradation rate in the photocatalytic process. On the other hand, even if good photocatalytic efficiencies were obtained in pesticides mixture treatments with low charges of total organic carbon, experiments with emerging contaminants mixtures have revealed that solar photocatalytic process is a really promising alternative for this type of micro pollutants treatment ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ order). In this context, the studied catalysts gave place to the complete photodegradation of the treated pharmaceutical mixture (carbamezapine, ibuprofen, sulfamethoxazol, ofloxacin, flumequine) in a natural water matrix, at certainly very short irradiation times.

Capítulo 1. Introducción

El desarrollo demográfico e industrial ha provocado un incremento exponencial de la contaminación de los recursos hídricos, lo que motiva el desarrollo de procesos y tecnologías que permitan devolver los parámetros físicos, químicos y biológicos de las aguas residuales a su estado natural. En este capítulo se abordará brevemente la naturaleza de la contaminación hídrica, con especial atención a los contaminantes o grupos de contaminantes orgánicos estudiados en esta memoria. En segundo lugar, se ubicará la tecnología fotocatalítica heterogénea y el empleo del TiO_2 como fotocatalizador en el marco los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs). Finalmente, se analizará el estado actual de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , haciendo referencia a las aplicaciones medioambientales, las líneas actuales de desarrollo, el diseño y modificación del TiO_2 como fotocatalizador, y el estado actual de la tecnología solar.

1.1 El estado actual de los recursos hídricos

El desarrollo demográfico e industrial de las últimas décadas ha incrementado el uso indiscriminado de todos los recursos naturales hasta niveles insostenibles. Actualmente se plantea un nuevo enfoque de la gestión hídrica que consiste en considerar el problema de forma global, lo que se denomina “*ciclo integral del agua*”. De este modo, si se lleva a cabo un tratamiento adecuado del agua residual, es posible devolver las características físicas, químicas y biológicas anteriores a su uso, pudiendo ser de nuevo utilizada. Por tanto, ya no se trata de buscar nuevas fuentes de agua, sino de recuperar y regenerar la que utilizamos y contaminamos.

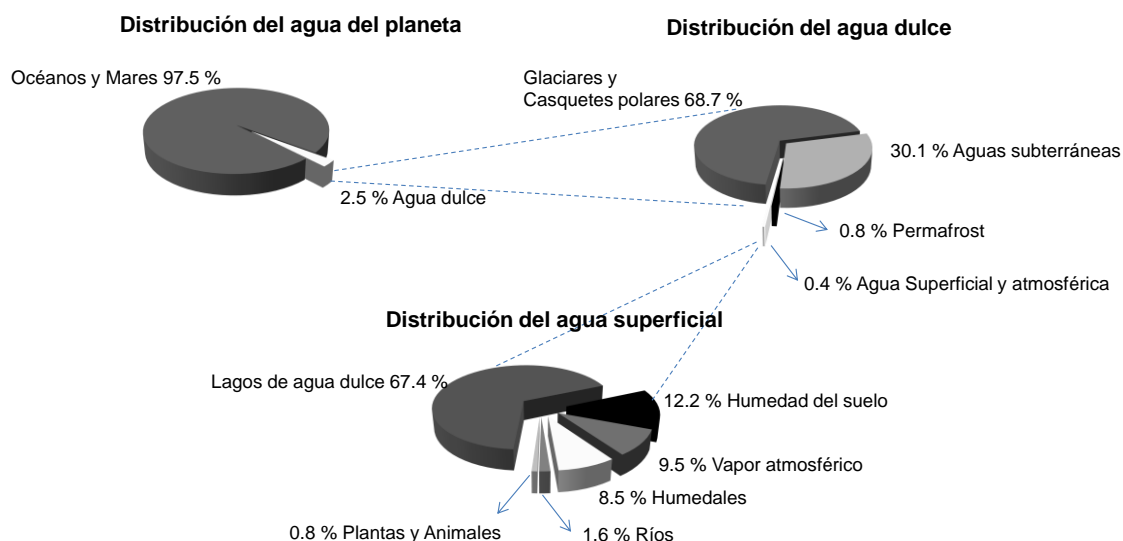


Figura 1.1 Estimación de la distribución de los recursos hídricos del planeta [1]

La crisis del agua tiene su origen en diversas causas. La primera de ellas está relacionada con la relativa escasez de los recursos hídricos ya que, a pesar de que más de dos tercios de la superficie del planeta son agua, sólo una pequeña cantidad está disponible. Como refleja la figura 1.1, del total del agua de la tierra, sólo el 2.5 % es agua dulce, y únicamente una pequeña proporción del agua dulce es accesible debido a que aproximadamente el 69 % se localiza en casquetes polares y el 30 % está alojada en aguas subterráneas, en buena parte de difícil acceso.

La segunda causa tiene que ver con la distribución heterogénea de los recursos hídricos, el crecimiento demográfico y la contaminación de grandes volúmenes de agua debido a la actividad humana. Aproximadamente el 20 % de la población mundial carece

prácticamente de acceso directo a un suministro de agua dulce, el 65 % dispone de un acceso moderado y tan sólo el 15 % de la población tiene acceso a una fuente de agua en abundancia [2]. En la figura 1.2 se ha representado la relación entre la disponibilidad de los recursos hídricos y la población de cada continente. Los datos reflejan algunas disparidades continentales relevantes, particularmente en Asia, continente que alberga más de la mitad de la población mundial y que cuenta tan sólo con el 36 % de los recursos hídricos del planeta.

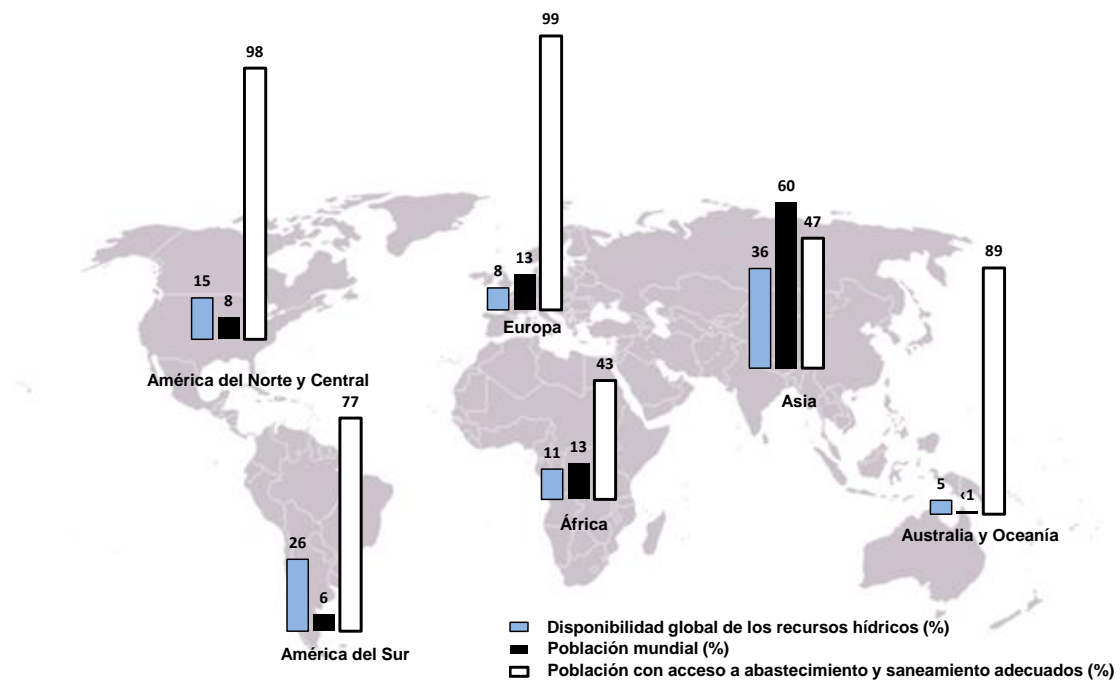


Figura 1.2 Distribución continental de los recursos hídricos disponibles, de la población mundial y de la población con acceso a un abastecimiento y unos servicios sanitarios adecuados [3,4]

La última causa está relacionada con la falta de infraestructuras o tecnologías adecuadas para la gestión de los recursos hídricos. En este sentido, en la figura 1.2, se muestra también el porcentaje de la población con acceso a unos saneamientos adecuados (abastecimiento, fosas sépticas, duchas...). Resulta muy significativo cómo en el continente europeo, que dispone del 8 % de los recursos hídricos y contiene el 13 % de la población mundial, el acceso a unos servicios de saneamiento adecuados cubre prácticamente el 100 % de la población. Mientras que en el continente africano, con el 11 % de los recursos hídricos y el 13 % de la población mundial, tan sólo el 43 % de la población tiene acceso a unos servicios de abastecimiento y saneamiento adecuados. De

estos datos, se puede concluir que la problemática del agua, aunque deriva inicialmente de distintas causas como la escasez de los recursos hídricos o la demografía, está estrechamente ligada a factores socio-económicos y políticos que explican que muchas regiones no dispongan de sistemas, tecnologías o infraestructuras suficientes. Esta situación afecta a algunos países con consecuencias dramáticas, como la muerte en los países no desarrollados de 1.8 millones de niños menores de 5 años anualmente a causa de enfermedades relacionadas con el uso de aguas contaminadas o no tratadas, así como de la falta de higiene o de unos saneamientos adecuados [5]. Todos estos elementos justifican la creciente preocupación por la conservación del agua como un recurso natural esencial para la vida y el desarrollo.

Por todo ello, es necesario el desarrollo de procesos y tecnologías que permitan el tratamiento de las aguas residuales para su descontaminación y/o reutilización como una de las claves para su uso sostenible [6], se trata pues, de optimizar la gestión de los recursos hídricos integrando la captación, el uso, la regeneración y la reutilización.

1.2 Contaminación de los recursos hídricos

La contaminación de los recursos hídricos, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua provocando efectos adversos en los organismos vivos, o impidiendo su uso y disfrute.

Según la actividad humana que la produzca se puede hablar de contaminación del agua de origen industrial, agrícola/ganadero o urbano.

1.2.1 Aguas residuales de origen industrial

Las aguas residuales de origen industrial son objeto de amplias restricciones en la legislación debido a que contienen compuestos orgánicos (orgánicos halogenados, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)...) e inorgánicos (cianuros, fluoruros, arsénico, cromo...) [7] en una elevada concentración, o dado que su elevada toxicidad puede ocasionar graves dificultades en los tratamientos secundarios convencionales. Por otro lado, debido a la heterogeneidad de las industrias y a la elevada toxicidad de los caudales residuales generados, se requiere la aplicación de tratamientos y/o procesos específicos adecuados para cada tipo de actividad. Todos estos factores hacen que estas

aguas residuales industriales demanden un tratamiento previo hasta disminuir la concentración de contaminantes a un nivel asimilable por la red de saneamiento municipal, antes de su vertido o reutilización [8].

1.2.1.1 Fenol

Entre los distintos contaminantes destaca el fenol, cuya estructura está formada por un anillo bencénico con un grupo alcohol. Se trata de un contaminante “modelo” frecuentemente presente en los vertidos industriales, y su uso es habitual en la industria petroquímica, química y farmacéutica. La exposición prolongada a compuestos fenólicos paraliza el sistema nervioso central y produce lesiones renales y pulmonares en los seres vivos [9,10]. Además de ser tóxico, el fenol puede derivar en la formación de otros compuestos sustituidos (clorados y nitrogenados) de mayor toxicidad [11,12], y resulta difícilmente biodegradable por lo que su vertido a la red de saneamiento está limitado a 2 mg·L⁻¹ [13].

1.2.1.2 Ácido dicloroacético (DCA)

El ácido dicloroacético (DCA) es un líquido incoloro a temperatura ambiente cuya estructura química es análoga al ácido acético, donde dos de los tres hidrógenos del grupo metilo han sido sustituidos por átomos de cloro. El DCA se puede generar durante el proceso de cloración del agua como subproducto del ácido tricloroacético, presente en numerosos efluentes industriales [14]. Los ácidos acéticos halogenados tienen efectos toxicológicos y causan lesiones en la piel y las mucosas, su ingesta puede interferir con sistemas enzimáticos y son tóxicos para los organismos acuáticos. No obstante, recientemente un estudio ha concluido que el DCA podría ser empleado con fines terapéuticos para tratar células cancerosas [15].

1.2.2 Aguas residuales de origen agrícola y ganadero

Se trata de efluentes contaminados por el uso de fertilizantes y pesticidas, la producción de purines de animales y otros residuos agrícolas y ganaderos. Estas sustancias son arrastradas por el agua de lluvia y de riego, movilizándose consigo desde compuestos de nitrógeno, fósforo y azufre hasta trazas de otros compuestos tóxicos, como por ejemplo los organoclorados. El gran contenido en nutrientes de estas escorrentías causa la eutrofización en aguas superficiales y la contaminación de aguas subterráneas por infiltración en el subsuelo.

Un caso particular, lo constituye el empleo de los pesticidas o plaguicidas en la agricultura. Éstos vienen definidos por la EPA como sustancias o mezclas de sustancias que permiten el controlar, repeler, mitigar, prevenir o destruir una plaga. En este sentido, el uso de compuestos químicos permitió un desarrollo espectacular de la producción agrícola en los años 50, época en la que comenzó la síntesis orgánica de pesticidas y en la que prácticamente se industrializó la agricultura dando lugar a elevados rendimientos [16]. Sin embargo, como contrapartida a esta revolución agrícola, el empleo masivo de los plaguicidas representa una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, la pérdida de biodiversidad, y graves consecuencias en la salud humana [16]. Asimismo, muchos plaguicidas son contaminantes persistentes y no biodegradables, por lo que su vida media en el agua puede ser elevada.

En los últimos años se han adoptado normativas más restrictivas que prohíben o limitan el uso de ciertos plaguicidas con el fin de garantizar, en la medida de lo posible, la seguridad tanto en el consumo humano como del medio ambiente. No obstante, la contaminación derivada del uso de plaguicidas es por lo general muy dispersa y difícil de controlar ya que muchos son solubles en agua, por lo que afectan a regiones alejadas del lugar de su aplicación.

Algunos plaguicidas como el alacloro, la atrazina, el diuron o el isoproturon están incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el campo de la política de aguas de la directiva 2008/105/CE de la Unión Europea [17], en la que se indican valores de concentración máximos admisibles en las aguas superficiales. El pirimetanil, en su caso, está incluido en el reglamento 149/2008 de la Comisión Europea [18], en el que se estipulan los límites máximos de diferentes plaguicidas en alimentos y piensos.

1.2.2.1 Alacloro

El alacloro es un plaguicida perteneciente a la familia de las acetanilidas empleado como herbicida para el control de las malas hierbas, aunque su uso está prácticamente prohibido en Europa [19,20]. Está catalogado como moderadamente peligroso (clase II) [19], la exposición repetida da lugar a toxicidad hepática, degeneración irreversible de la úvea del ojo o formación de tumores en ratas. Además está catalogado como tóxico para los ecosistemas acuáticos. El residuo máximo de alacloro en alimentos es $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [20], y la concentración máxima permitida en las aguas superficiales es $0.7 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [17].

1.2.2.2 Atrazina

La atrazina es un plaguicida perteneciente a la familia de las triazinas y es empleado habitualmente como herbicida de amplio espectro. Actualmente su uso se encuentra prohibido en la UE [19,20]. La atrazina está catalogado como ligeramente peligroso (clase III) [19]. Provoca irritación de la piel, toxicidad aguda en mamíferos, y presenta toxicidad para los organismos acuáticos. Una de sus principales características es su elevada persistencia en el medio ambiente. El residuo máximo de atrazina en alimentos es 0.05 mg·kg⁻¹ [20], y la concentración máxima permitida en las aguas superficiales 2 µg·L⁻¹ [17].

1.2.2.3 Diuron

El diuron es un plaguicida perteneciente a la familia de las fenilureas, y es empleado como herbicida. Actualmente su uso se encuentra parcialmente prohibido en la UE. Asimismo, es especialmente relevante la formación de 3,4-dicloroanilina durante su descomposición, debido a que es más tóxico que el propio diuron [20]. El diuron está catalogado como ligeramente peligroso (clase III) [19], y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), ha determinado que es un carcinógeno “conocido/probable”. Asimismo, está catalogado como levemente tóxico para mamíferos, y como tóxico para los organismos acuáticos. El residuo máximo de diuron en función del tipo de alimento está establecido en 0.05-0.1 mg·kg⁻¹ [20], y la concentración máxima permitida en las aguas superficiales 1.8 µg·L⁻¹ [17].

1.2.2.4 Isoproturon

El isoproturon es un plaguicida perteneciente a la familia de las fenilureas, y es empleado habitualmente como herbicida en el cultivo de cereales. Su uso está autorizado por la UE [20]. Está considerado como tóxico para los organismos acuáticos y su degradación en el medio es lenta, por lo que puede considerarse persistente. El residuo máximo de isoproturon en función del tipo de alimento es de 0.05 mg·kg⁻¹ [20] y la concentración máxima permitida en las aguas superficiales 1 µg·L⁻¹ [17].

1.2.2.5 Pirimetanil

El pirimetanil es un plaguicida habitualmente empleado como fungicida, y pertenece a la familia química de las anilino-pirimidinas. Está clasificado como moderadamente peligroso por la EPA [21], como ligeramente peligroso (clase III) según la OMS [19] y como

contaminante orgánico persistente por la UE. El pirimetanil es considerado como dañino si es ingerido o inhalado, además se considera nocivo para los organismos acuáticos [20]. Este fungicida es estable bajo condiciones normales, no está sujeto a biodegradación primaria y no se considera como sustancia inherentemente degradable. El residuo máximo de pirimetanil en función del tipo de alimento se sitúa entre 0.05-10 mg·kg⁻¹ [20].

1.2.3 Aguas residuales urbanas. Contaminantes emergentes

Las aguas generadas en los núcleos poblacionales llevan sólidos en suspensión, nutrientes (N y P) y en general materia orgánica fácilmente biodegradable. Ocasionalmente contienen lejías, surfactantes, fármacos o cosméticos que pueden dificultar los tratamientos biológicos secundarios convencionales.

En la última década se ha dedicado una especial atención a los denominados “contaminantes emergentes”, compuestos generalmente no tipificados en los límites de vertido pero que pueden ser candidatos para futuras regulaciones al demostrarse los efectos nocivos en la salud y en el medioambiente. Algunos de estos contaminantes comienzan a ser objeto de estudios en muchos trabajos científicos [22].

1.2.3.1 Los contaminantes emergentes

Actualmente los contaminantes emergentes (CE) no se encuentran regulados ni incluidos entre los parámetros de monitorización de calidad del agua, ello es debido a que el desarrollo de nuevos métodos de análisis, con límites de detección más bajos, es relativamente reciente, por lo que sólo en los últimos años estos métodos han permitido detectar este tipo de contaminantes en diversos efluentes de aguas residuales en concentraciones del orden de µg·L⁻¹ a ng·L⁻¹. Entre ellos cabe destacar fármacos, productos de higiene y cuidado personal, drogas, tensioactivos etc. Los contaminantes emergentes (CE) están presentes en la mayoría de los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas (EDAR) [23,24,25]. Ello indica, por una parte, que estos contaminantes no son degradables mediante tratamientos biológicos convencionales; y por otra, que al encontrarse en concentraciones muy bajas y no aportar una concentración de carbono orgánico significativa, el efluente, aun cumpliendo los requisitos que establece la ley para su descarga, puede generar problemas medioambientales en el medio hídrico receptor.

1.2.3.2 Fármacos

En comparación con otros contaminantes emergentes, los fármacos han sido diseñados para provocar una actividad fisiológica y farmacológica específica, por lo que pueden producir distintas reacciones en los seres vivos. En este sentido pueden actuar como disruptores endocrinos, crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en los organismos [26], mientras que en los organismos acuáticos presentan un efecto acumulativo [27].

En Europa se usan más de 3000 fármacos entre los que se encuentran analgésicos, anti-inflamatorios, β -bloqueantes, antibióticos,...[27]. Tras su administración y paso por el organismo, estas sustancias son excretadas a las aguas residuales urbanas, bien en la estructura del fármaco original o en forma de subproducto. Además, el alto consumo de medicamentos en las sociedades desarrolladas da lugar a una elevada frecuencia de detección de éstos en los influentes y efluentes de las plantas de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), así como en los ecosistemas acuáticos [27].

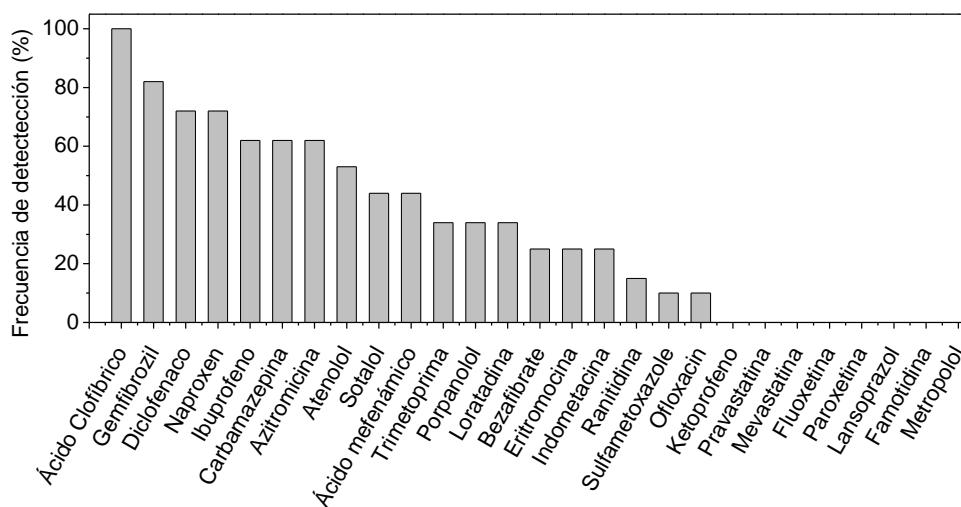


Figura 1.3 Frecuencia de aparición de 28 fármacos en 7 plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Ebro. Fuente: Gros *et al.* [28]

El estudio de Gros *et al.* [28], realizado en la cuenca del río Ebro, detectó 19 tipos de fármacos que aparecen recogidos en la figura 1.3, donde se muestra la frecuencia de aparición de los fármacos en los influentes de las distintas EDAR analizadas. Entre ellos fueron detectados distintos fármacos estudiados en esta memoria como: carbamazepina, un fármaco antiepiléptico cuya estructura incluye una subunidad de urea o carbamida;

flumequina, un antibiótico de amplio espectro; ibuprofeno un anti-inflamatorio no esteroideo utilizado frecuentemente como antipirético para el alivio sintomático del dolor; ofloxacín, antibiótico Gram-negativo; sulfametoxazol, un antibiótico bacteriostático.

1.3 Marco legislativo

La necesidad de obtener agua de una calidad adecuada para cada uso, el aumento de la demanda y la contaminación del agua han motivado el desarrollo de un marco normativo que, al menos en parte, proteja y regule los recursos hídricos. En este sentido, es conveniente señalar que el marco legal comunitario marca las pautas de la política en materia de aguas de los países miembros de la Unión Europea. Este marco legal establece restricciones a la contaminación, y pone de relieve los requisitos de la calidad de las aguas, lo que justifica la investigación de procesos y tecnologías que permitan el tratamiento de los recursos hídricos de acuerdo a la legislación.

En relación al marco general de la protección de las aguas, la aprobación de la Directiva 2000/60/CE [29] supuso un gran avance, y recoge el marco comunitario para la protección y la gestión del agua. Esta directiva reúne y adapta directivas obsoletas y unifica criterios en las políticas de la calidad de las aguas para todos los estados miembros de la Unión Europea; de este modo, se exige una protección ecológica y un estándar químico mínimo para todas las aguas superficiales. El anexo X de la directiva marco, ha sido actualizado mediante la directiva 2008/105/CE [17], que armoniza los estándares de calidad de las aguas superficiales estableciendo concentraciones máximas admisibles para las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Por otro lado, la segunda fuente de contaminación de medios acuáticos es la eutrofización, en este sentido la directiva 91/271/CE [30], relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas señala la necesidad de que los vertidos industriales entren en los sistemas colectores e instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, y sean objeto de un tratamiento previo para garantizar que no provoquen efectos nocivos sobre las personas y el medio ambiente. Esta directiva se complementa con la directiva 98/15/CE [31] donde se especifican los requisitos de vertido de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas en zonas con riesgo de eutrofización.

El otro pilar fundamental de la base normativa comunitaria, es el que engloba aquellas normas que hacen referencia al vertido de sustancias en el medio hídrico. En este sentido, la directiva 2006/11/CE [32] impone la necesidad de una autorización de vertido,

concedido por las autoridades competentes de cada estado para la lista descrita en su Anexo I y la lista de sustancias prioritarias de la directiva marco que incluye, entre otras sustancias, pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), disolventes halogenados, benceno o metales pesados. Por otro lado, la Directiva 2008/1/CE [33], conocida como Directiva IPPC, somete a autorización las actividades industriales y agrícolas que presentan un elevado potencial de contaminación.

En lo referente al uso de plaguicidas, la Directiva 91/414/CE [34] y la directiva 98/8/CE [35] establecen normas estrictas para la autorización de productos fitosanitarios y biocidas, respectivamente. Estas directivas exigen que se lleven a cabo amplias evaluaciones antes de que los productos fitosanitarios y biocidas lleguen al mercado. También existen normas comunitarias que definen los límites máximos de residuos (LMR) de plaguicidas en los alimentos y los piensos. Más recientemente, ha sido aprobada la Directiva 2009/128/CE [36] por la que se establece un marco de actuación comunitaria para lograr una utilización sostenible de los plaguicidas.

1.4 Tratamientos de las aguas residuales

Actualmente, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas (EDAR) tratan prácticamente la totalidad de los vertidos líquidos urbanos en los países europeos. En función de las características de las aguas residuales, las EDAR, puede disponer de distintas etapas: pre-tratamientos físicos, en los que se separan los sólidos de mayor tamaño; tratamientos primarios, que se basan fundamentalmente en procesos de coagulación y floculación de la materia en suspensión para su posterior decantación; tratamientos biológicos o secundarios, donde se engloban todos los procesos de digestión aeróbica o anaeróbica de la materia orgánica del efluente; y, por último, en determinadas ocasiones tratamientos terciarios, los cuales tienen como objetivo la eliminación de la materia orgánica u otros contaminantes que permanecen en el agua residual tras los procesos convencionales anteriores [37].

No obstante, y a pesar de que los procesos biológicos han adquirido una elevada eficiencia, hoy en día existen tecnologías alternativas y procesos avanzados para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos altamente tóxicos, refractarios y/o difícilmente biodegradables, bien para eliminarlos, o bien para reducir su toxicidad y el contenido de materia orgánica.

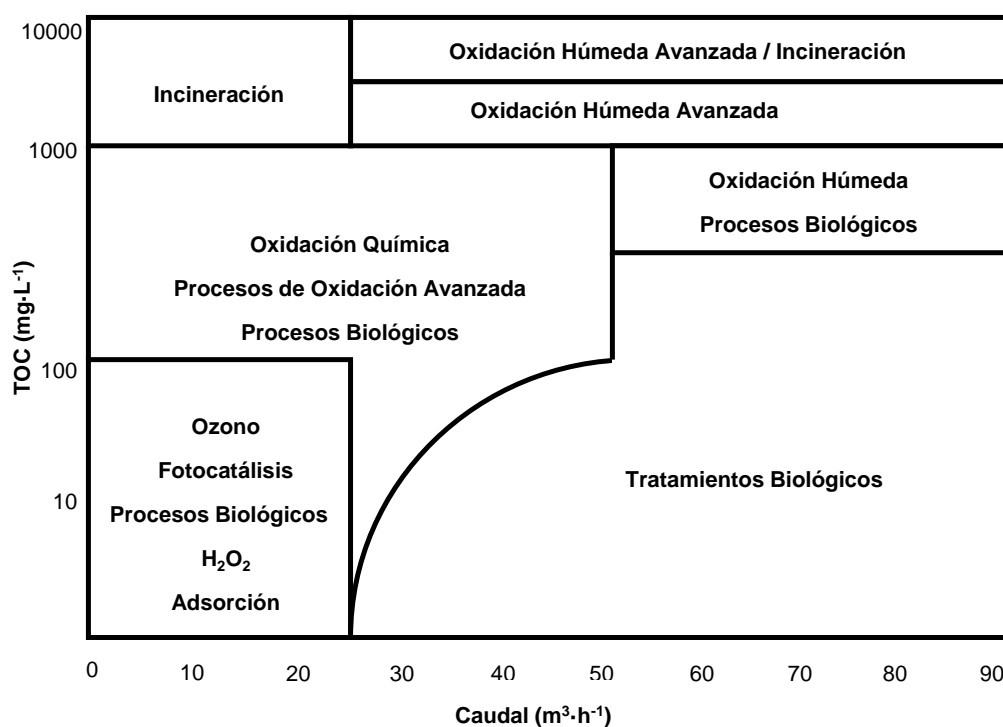


Figura 1.4 Intervalo efectivo de aplicación de diversas tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Parcialmente adaptada de [38].

Entre los procesos no convencionales se pueden distinguir los procesos no destructivos como la adsorción, la desorción o *stripping*, la extracción en fase líquida con disolventes o la tecnología de membranas. Entre los procesos destructivos destacan la incineración, oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica, la oxidación en condiciones supercríticas y la oxidación avanzada.

En este contexto, será preciso conocer las características del efluente a tratar (naturaleza de la contaminación, carga orgánica, caudal o volumen...), y los parámetros de calidad exigidos a la hora de plantear los procesos más adecuados para el tratamiento y, de este modo, cumplir con los requerimientos legales.

En este sentido, en la figura 1.4 se comparan los intervalos aproximados de caudal y de carga de Carbono Orgánico Total (TOC) más efectivos para la aplicación de los distintos tipos de procesos de oxidación o adsorción, en comparación con los rangos efectivos de la oxidación biológica. Se puede observar que los tratamientos biológicos tienen un amplio intervalo de aplicación, sin embargo, su eficiencia y buen funcionamiento está limitado por la presencia de contaminantes refractarios y altamente tóxicos para los

microorganismos. Por otro lado, tratamientos como la incineración o la oxidación húmeda avanzada sólo son aplicables cuando la concentración de contaminantes es muy elevada [39]. Asimismo, conviene destacar que los procesos de oxidación avanzada, (fotocatálisis, UV/H₂O₂, O₃...) son eficientes en intervalos de carga de TOC y caudales moderados o bajos.

1.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

Los tratamientos de contaminantes en fase acuosa basados en la generación de radicales hidroxilo, llevados a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales fueron denominados por Glaze [40] en 1987 como “*procesos de oxidación avanzada*”, Advanced Oxidation Processes (AOPs) en su terminología inglesa. En este grupo de tratamientos se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo ([•]OH) da lugar a la oxidación de la materia orgánica.

El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, con un elevado potencial redox (2.80 V) mayor que muchos de los oxidantes convencionalmente empleados como el ozono (2.07 V) o el peróxido de hidrógeno (1.77 V) [41]. Otra de sus ventajas es su baja selectividad, por lo que son capaces de oxidar casi cualquier especie orgánica obteniéndose como productos finales H₂O, CO₂ e iones inorgánicos [42]. A modo de ejemplo, la constante de velocidad de reacción del radical hidroxilo para el fenol ($k = 10^9 - 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) es muy superior si se compara con la del ozono ($k = 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [43]. Debido a su elevada reactividad, estos radicales hidroxilo son altamente inestables y, por lo tanto, deben ser generados *in situ* a través de reacciones químicas de oxidación/reducción [44], o por medios fotoquímicos [45], aunque también pueden generarse mediante ultrasonidos, oxidación electroquímica, radiólisis o irradiando con haces de electrones [46].

En la tabla 1.1 se presenta una clasificación de los AOPs en dos grandes bloques, los procesos fotoquímicos [43], que emplean la radiación para generar los radicales [•]OH, y los AOPs no fotoquímicos, donde los radicales hidroxilo se generan a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de otras fuentes de energía distintas de la luz.

En general, la utilización de estas técnicas de oxidación avanzada no conllevan un elevado coste [45] si los valores de TOC del agua residual a tratar son inferiores a $< 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [47], ya que concentraciones mayores suponen un consumo elevado de agentes oxidantes y de energía. No obstante, debe tenerse en cuenta que este coste se incrementa en función del grado de mineralización alcanzado por lo que, para conseguir una degradación total con costes asequibles, se suelen proponer tratamientos integrados donde se plantean AOPs fotoquímicos en combinación con procesos biológicos [48], como el descrito por Shannon *et al.* [49] en dos etapas, donde en un primer paso el efluente acuoso contaminado es tratado en un reactor biológico de membrana (una membrana de nanofiltración inmersa en un reactor biológico) para posteriormente, en una segunda etapa, eliminar los patógenos y las moléculas de contaminante orgánico de menor peso molecular mediante fotocátalisis heterogénea.

Tabla 1.1 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino [O_3 / OH^-]	Fotólisis con radiación ultravioleta [UV]
Ozonización con peróxido de hidrógeno [$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$]	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$]
Ozonización catalítica [$\text{O}_3 / \text{catalizador}$]	Ozono y radiación ultravioleta [O_3 / UV]
Procesos Fenton y relacionados [$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$] ó [$\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Catalizador sólido}$]	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$]
Oxidación electroquímica / electrocatalítica	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$]
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados [$\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$] ó [$\text{Catalizador} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$]
Ultrasonidos	Fotocátalisis heterogénea [$\text{Catalizador} / \text{O}_2 / \text{UV}$]

A pesar de todo, hoy en día las aplicaciones comerciales de estos tratamientos de oxidación avanzada son aún escasas, y requieren de un mayor grado de conocimiento y desarrollo de los mismos para que comiencen a ser realmente competitivos. Por ello, la investigación de procesos combinados o integrados, el uso

de energías renovables (fotocatálisis solar) y el diseño de nuevos reactores más eficientes son los grandes desafíos en estos momentos para el desarrollo de tecnologías más eficientes para el tratamiento de aguas residuales.

1.5 Fotocatálisis heterogénea

Aunque una de las primeras referencias que menciona el término fotocatalisis data del año 1910 [50], el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea se produjo tras la publicación del trabajo de Honda y Fujishima en 1972 [51], que despertó en la comunidad científica un enorme interés. El número de publicaciones relativas a la fotocatalisis no ha parado de aumentar año tras año a partir de los años 90 y, como se observa en la figura 1.5, destaca la evolución exponencial del número de publicaciones sobre fotocatalisis a partir del año 2000, lo que prueba la tendencia general y el gran interés de la comunidad científica en este campo, con más de 2000 contribuciones en el último año.

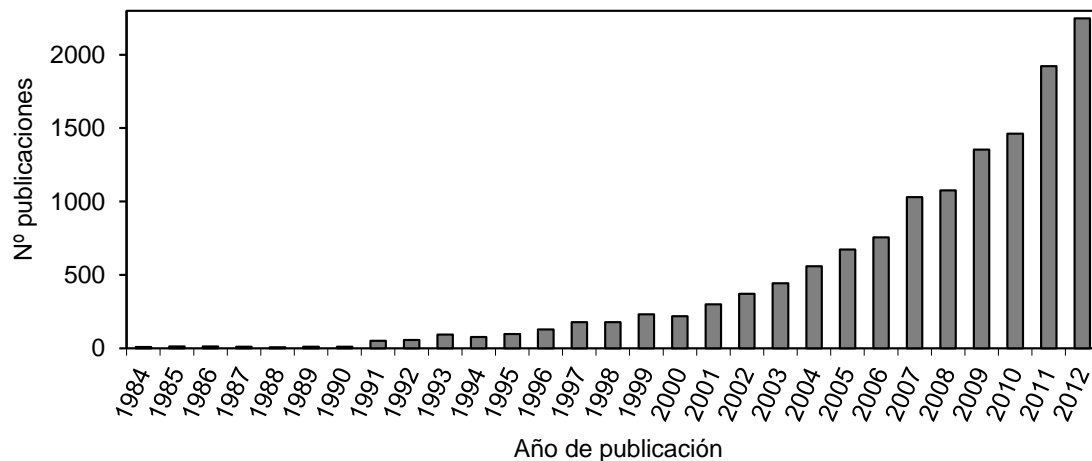


Figura 1.5 Evolución del número de publicaciones sobre fotocatalisis heterogénea. Fuente: ISI Web of Knowledge; Campo: "Photocatalysis" [52]

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido-catalítico, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda. En la Figura 1.6 se ha representado el diagrama de la energía de la banda de valencia (BV) y conducción (BC) durante el proceso de excitación de un semiconductor bajo irradiación. Asimismo, se puede observar el mecanismo global del proceso fotocatalítico heterogéneo que tiene lugar en una partícula de TiO_2 suspendida en una fase acuosa con un contaminante orgánico, C, empleando oxígeno como agente oxidante.

El proceso fotocatalítico tiene lugar a partir de la irradiación del TiO_2 con luz de una energía suficiente como para igualar o superar el *band-gap* del semiconductor, produciendo la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). De esta modo se crean pares electrón-hueco (e^-/h^+) (Ec. 1.1), que pueden migrar a la superficie del catalizador, quedando atrapadas en sitios superficiales (Ec. 1.2 y 1.3) y reaccionar con las especies adsorbidas (Ec. 1.4 y 1.5), [53]. Los huecos (estados vacíos) que se forman en la banda de valencia del sólido, reaccionan con especies dadoras de electrones, como moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador, generando los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), principales responsables de la degradación de la materia orgánica. A su vez, los electrones que llegan a la banda de conducción, pueden reaccionar con una especie aceptora como el O_2 , dando lugar a radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$, que participan adicionalmente en la oxidación de la materia orgánica. No obstante, en competencia con los procesos de transferencia de carga, tienen lugar los procesos de recombinación (Ec. 1.6 y 1.7), en los que el par electrón-hueco se recombina antes de reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie catalítica [53].

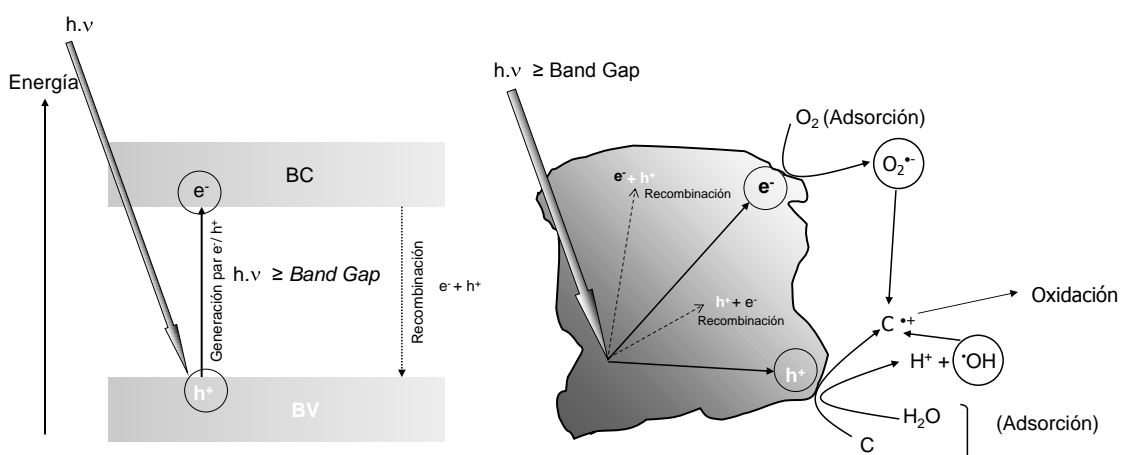
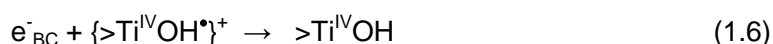
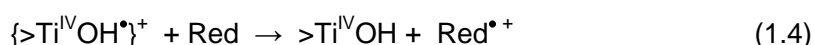
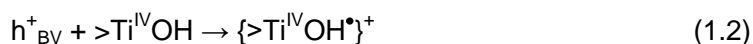


Figura 1.6 Esquema del proceso fotocatalítico durante la oxidación de materia orgánica empleando O_2 como oxidante. Izquierda: Diagrama de energía de la banda de valencia (BV) y conducción (BC) de un semiconductor. Derecha: Partícula de TiO_2 ; adaptada de [54,55]

Por tanto la eficiencia final de la reacción fotocatalítica depende de muy diversos factores que determinan en definitiva el grado de oxidación total de la materia orgánica. La probabilidad de la recombinación del par electrón-hueco en el seno o en la superficie del semiconductor resulta un proceso crítico debido a que no hay una separación física entre

los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódica (reducción por electrones).



Otros parámetros importantes relacionados con el grado total de mineralización, que en definitiva determinan la selección de las mejores condiciones de operación son, la masa de catalizador, la concentración inicial de contaminante, el pH del medio, la longitud de onda de la radiación, el flujo de radiación y el tipo de agente oxidante y su concentración [56]. La fotocatalisis heterogénea en fase líquida presenta actualmente un amplio campo de aplicaciones en las que esta tecnología puede llegar a ser competitiva, dado que permite descontaminar una gran variedad de compuestos tóxicos, refractarios o no biodegradables en condiciones atmosféricas [57,58]. Por otro lado, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, añade un alto valor de sostenibilidad al proceso.

1.5.1 El TiO₂ como fotocatalizador

A pesar de que varios semiconductores (ZnO, ZrO₂, SnO₂, CdS, WO₃...) han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [59,60], ha sido el dióxido de titanio (TiO₂) el semiconductor que ha recibido mayor interés en la investigación y desarrollo para su aplicación en fotocatalisis heterogénea. En este sentido, el TiO₂ presenta, entre otras ventajas deseables, un coste moderado o bajo debido a que el titanio es un elemento abundante en la corteza terrestre (0.44 % de la corteza terrestre) [61], por lo que el TiO₂ es utilizado en una gran cantidad de productos como pigmentos, protecciones solares, pinturas, pasta de dentífrica... [62]. Además presenta una actividad

fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión (estabilidad fotoquímica), es inerte químicamente y su toxicidad es baja [63]. Por otro lado, posee el inconveniente de que su anchura de banda prohibida corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar. Aunque otros semiconductores, como el CdS, son activos en la región visible del espectro solar, carecen sin embargo de la suficiente resistencia mecánica para una posible aplicación real dado que sufren foto-corrosión durante repetidos ciclos consecutivos.

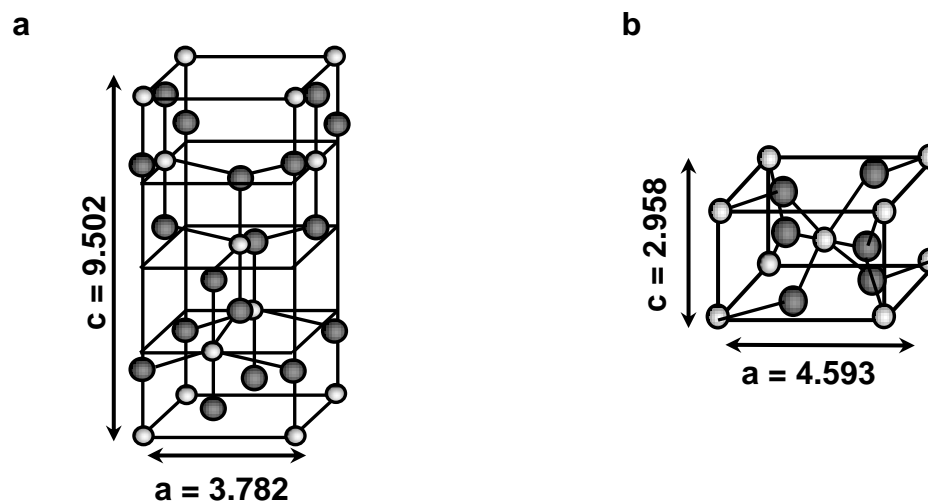


Figura 1.7 a: Celdilla unidad de la fase anatasa según la hoja patrón JCPDS 84-1286. **Figura 1.7 b:** Celdilla unidad de la fase Rutilo según la hoja patrón JCPDS 78-1509

El TiO_2 puede presentarse en diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Normalmente se definen tres tipos de estructuras cristalinas del TiO_2 : brookita, anatasa y rutilo. Las dos últimas parecen ser las más activas desde el punto de vista fotocatalítico, y han sido sin duda las más estudiadas [61,62]. Estas dos estructuras pertenecen al sistema tetragonal, y pueden ser descritas como cadenas de octaedros TiO_6 en las que cada ión Ti^{4+} está rodeado de un octaedro de seis iones O^{2-} . La distancia de los enlaces Ti-Ti en la anatasa son mayores, mientras que los enlaces Ti-O son más cortos que los del rutilo. Por otro lado, la presencia de un pequeño número de vacancias de oxígeno, compensadas por la presencia de Ti^{4+} , hacen del TiO_2 un semiconductor extrínseco tipo-n [64].

La banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía, definen el *band-gap* de interés para el proceso fotocatalítico, como se

ilustra en la figura 1.8, donde se han representado las posiciones relativas de la BV y de la BC para distintos semiconductores junto a sus correspondientes potenciales redox. Para que la transferencia de cargas ocurra, al igual que en cualquier otra reacción de oxidación-reducción, las posiciones relativas de los potenciales de reducción de las especies oxidantes y reductoras deben ser la adecuadas [65]. En el caso del TiO_2 , la banda de valencia está formada por solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno mientras que la banda de conducción está constituida por los niveles 3d de los cationes Ti^{4+} . Por otro lado, la posición energética de los niveles electrónicos del dióxido de titanio resulta adecuada para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de H_2O y O_2 [66]. Los *band-gap* de los diferentes polimorfos del TiO_2 son distintos, 3.2 eV para la anatasa [67,68], mientras que la estructura rutilo posee un *band-gap* ligeramente menor, 3.0 eV [68].

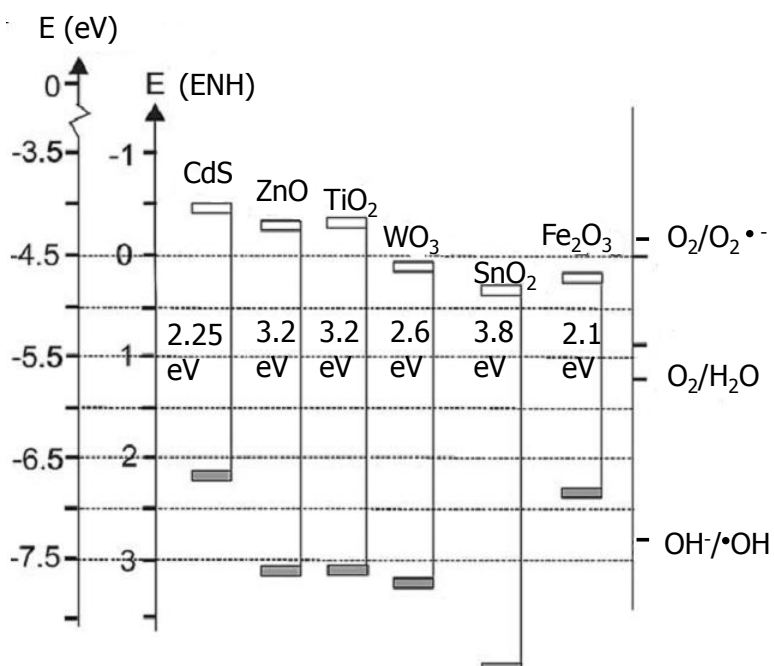


Figura 1.8 Posiciones relativas de la banda de conducción (BC) y de la banda de valencia (BV) de algunos semiconductores. Adaptada de [53,61]

1.5.2 Fotocatálisis solar

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de aprovechar la radiación solar. Sin embargo, a diferencia de la luz artificial, la intensidad de la radiación solar no es constante ya que se ve afectada por factores meteorológicos, varía diariamente y estacionalmente, y depende de la localización geográfica.

Por otro lado, la interacción entre la radiación solar y los distintos componentes atmosféricos (O_3 , O_2 , CO_2 , H_2O , aerosoles...) provoca que la radiación que llega a la superficie de la tierra quede restringida a longitudes de onda comprendidas entre 0.3 y 3.0 μm [69]. De toda la radiación incidente, la distribución de la energía corresponde en un 7.8 % a la región ultravioleta, un 47.3 % a la visible y un 44.9 % a la del infrarrojo cercano [44]. Si se tiene en cuenta que, en el caso de TiO_2 , la absorción se produce cuando la radiación empleada corresponde a energías mayores que las de su *band-gap* (3.0-3.2 eV), es decir a $\lambda < \sim 387-410$ nm, la energía del espectro solar aprovechable (región UV) en fotocátalisis es reducida.

Por otro lado, en la radiación solar global que llega a la superficie de la tierra se pueden distinguir tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica, la radiación difusa llega a la superficie con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera, y finalmente la radiación reflejada, o albedo, es la radiación que llega a una superficie determinada tras su reflexión previa en el suelo. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocátalisis son la radiación directa y difusa [54]. En este sentido, la intensidad de la radiación UV está sometida a variaciones provocadas por las condiciones climatológicas cambiantes, siendo el factor más atenuante en la región UV la presencia de nubes [69].

Todos estos factores hacen preciso el seguimiento del flujo de la radiación solar de manera continua a la hora de presentar los resultados de actividad fotocatalítica. Para ello, el registro de la radiación recibida en el rango de interés mediante un radiómetro UV, permite transformar los datos en forma de energía acumulada. De este modo, se puede obtener la acumulación de energía UV incidente en la superficie del sistema, Q_{UV} , a partir de la siguiente expresión (ecuación 1.8) [71]:

$$Q_{UV} = Q_{UV-1} + \Delta t UV_G \frac{A_i}{V_T} \quad (1.8)$$

Donde UV_G es el flujo promedio de la radiación UV incidente para un incremento de tiempo Δt , A_i corresponde al área irradiada y V_T al volumen del reactor.

A modo de ejemplo, la figura 1.9 muestra la evolución de la concentración de un contaminante durante una reacción fotocatalítica llevada a cabo en dos días consecutivos.

Como se puede observar, la evolución de la velocidad de desaparición del contaminante está gobernada por la variación de la intensidad de la radiación UV (no constante) a lo largo del tiempo experimental, t_{exp} (figura 1.9 A). Sin embargo, la evolución de la concentración en función de la energía UV acumulada en el sistema (Q_{UV}), obtenida a partir de la ecuación 1.8 (figura 1.9 B), normaliza el tiempo experimental en forma de energía UV acumulada lo que permite, en definitiva, comparar experimentos llevados a cabo en diferentes horas, días y épocas del año.

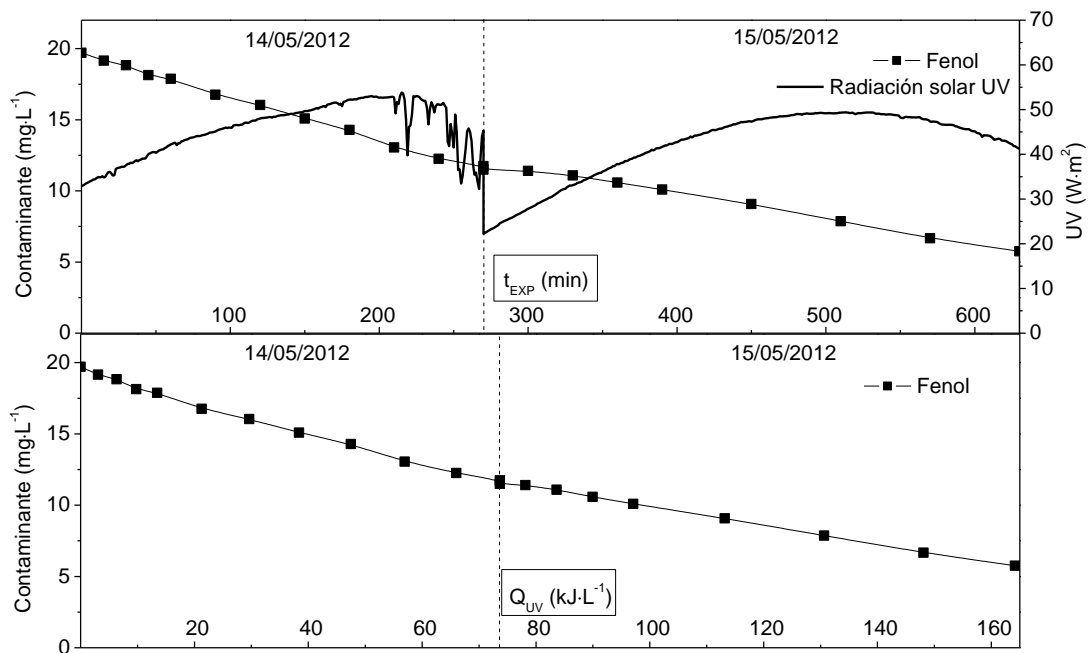


Figura 1.9 Evolución de la concentración de un contaminante en función del tiempo experimental de reacción, t_{exp} (A) y de la energía UV acumulada en el sistema, Q_{UV} (B)

1.5.3 Reactores fotocatalíticos

En los reactores fotocatalíticos heterogéneos, a diferencia de los reactores heterogéneos convencionales, la geometría y los materiales deben favorecer una absorción eficiente de los fotones incidentes en el sistema, evitando que una iluminación insuficiente limite la velocidad del proceso [70]. Además, en función de la aplicación y la escala, el diseño de un reactor fotocatalítico puede contemplar distintas alternativas:

- Fuente de irradiación: Luz artificial o solar
- Modo de operación: discontinuo (*Batch*) o continuo

- Escala: Laboratorio, piloto o industrial
- Disposición del fotocatalizador: Soportado/inmovilizado o en suspensión

En general los reactores a pequeña escala son empleados en estudios de carácter fundamental (estudios comparativos de catalizadores, mecanismos de reacción...), por ello, lo más importante en este tipo de sistemas, no es tanto el aprovechamiento óptimo de radiación (eficiencia fotónica) como la reproducibilidad de los resultados mediante el control de todas las variables que intervienen en el proceso [71]. Por este mismo motivo, en estos sistemas es habitual el empleo de radiación artificial en reactores de mezcla perfecta, donde los problemas de transferencia de materia son minimizados.

No obstante, y a pesar de que los reactores de mezcla perfecta con partículas de catalizador en suspensión, tipo *slurry*, son una solución muy interesante para estudios de carácter fundamental en fotocatalisis, no permiten la penetración de la mayoría de los fotones dando lugar a eficiencias fotónicas bajas. En este sentido el diseño de reactores solares requiere una elevada eficiencia fotónica que logre el mayor aprovechamiento posible de la radiación solar, por ello es preciso encontrar un balance adecuado entre la distribución de la radiación, la transferencia de materia y la carga de catalizador.

Los primeros reactores solares para aplicaciones fotocatalíticas fueron los Captadores Cilindro-Parabólicos (PTCs en sus siglas en inglés), habitualmente empleados en tecnología solar térmica. Se basan en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz en forma de parábola. Asimismo los reactores PTC son dinámicos y disponen de un sistema de seguimiento solar que mantiene siempre una posición perpendicular a los rayos del sol [70,71]. Sin embargo, estos fotorreactores pronto quedaron en desuso debido a que presentaban desventajas notables entre las que destaca: un elevado coste de inversión y mantenimiento, el aprovechamiento únicamente la radiación solar directa, y una baja eficiencia fotónica [72].

En el otro extremo se encuentran los sistemas solares no concentradores (sistemas de 1 sol), que utilizan dispositivos estáticos orientados al ecuador, por lo que son sistemas más baratos y sencillos de instalar, además su geometría favorece la utilización del catalizador soportado o inmovilizado en la superficie irradiada del dispositivo. En este grupo cabe destacar los reactores estáticos planos, que incluyen distintas geometrías (placa plana o en cascada, placa cerrada, estanque solar...) capaces de emplear no sólo radiación solar directa sino también la difusa, que puede suponer el 50% de la radiación

UV total que llega a la superficie terrestre. No obstante, presentan distintas desventajas como: una menor eficiencia para captar la radiación [71], limitaciones de transferencia de materia cuando se trabaja en flujo laminar, y la posible volatilización de algunos compuestos orgánicos [70,71].

Finalmente cabe destacar los sistemas basados en colectores Captadores Parabólicos Compuestos (CPC), que combinan las ventajas de los captadores PTCs y los captadores planos sin concentración.

1.5.3.1 Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)

Los Captadores Parabólicos Compuestos (CPC), son sistemas de colectores estáticos que poseen una superficie reflectante formada por dos espejos parabólicos, y un tubo de borosilicato situado en el eje central (ver figura 1.10) por donde circula el fluido con el catalizador.

Como se puede apreciar en la figura 1.10, la superficie reflectante parabólica consigue concentrar la radiación que llega dentro del denominado “ángulo de aceptación” del captador, y permite iluminar toda la superficie del tubo receptor [54]. Son sistemas de baja concentración en los que el factor de concentración (FC, relación entre la apertura del captador y el perímetro del tubo) se sitúa entre 1 y 1.5. En el caso particular de que el ángulo de aceptación sea 90° , el factor de concentración es uno ($FC = 1$), y se trata por tanto de un sistema no concentrador, situación en la que toda la radiación directa y difusa alcanza el área de apertura, y es recogida y redistribuida en la parte del tubo que no se encuentra directamente irradiada [73]. Al igual que en otros sistemas estáticos, la captación óptima de la radiación solar anual se consigue disponiendo la superficie de los colectores con un ángulo de inclinación que corresponde a la latitud local, orientando la estructura hacia el ecuador.

Las ventajas que presentan los sistemas CPC frente a otros sistemas solares son [71]:

- Aprovechamiento de la radiación solar directa y difusa
- Elevado rendimiento y eficiencia fotónica
- Coste moderado
- Calentamiento del agua muy limitado
- Flujo turbulento dentro del reactor tubular y buena transferencia de materia

En términos generales, la tecnología basada en sistemas CPC es actualmente la más eficiente [70]. Además de todas las ventajas señaladas, los sistemas CPC son simples, fáciles de manejar y requieren una inversión inicial moderada. Todos estos factores contribuyen a un excelente comportamiento de los CPC en aplicaciones fotocatalíticas solares, por lo que se han descrito como una de las mejores tecnologías disponibles para el tratamiento de aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea [54].

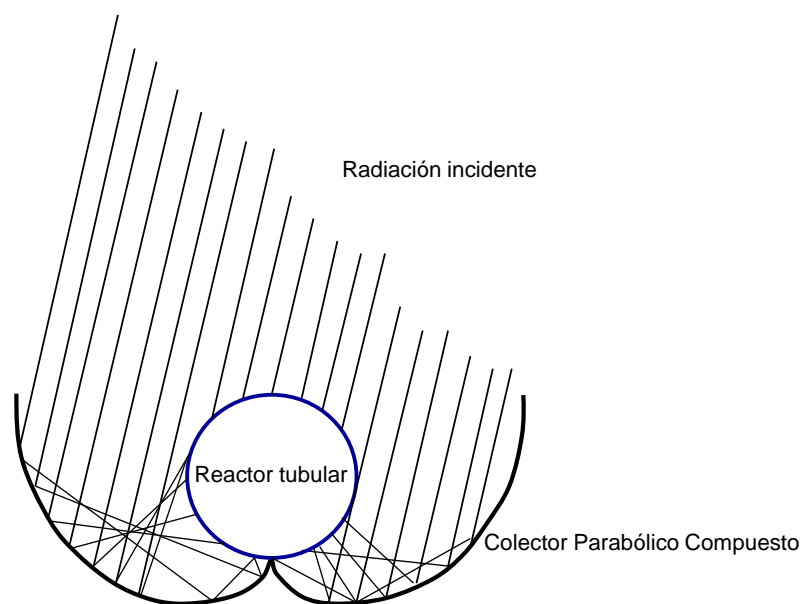


Figura 1.10 Ilustración de la refracción de la radiación solar incidente en la superficie reflectora de un Captador Parabólico Compuesto (CPC)

Por último, el diseño debe contemplar el empleo de un caudal adecuado y un escalado idóneo mediante la disposición de colectores CPC en paralelo o en serie. Es conveniente señalar aquí que, como norma general, los tiempos de residencia requeridos en los procesos fotocatalíticos son muy elevados, por lo que normalmente se suele operar en modo discontinuo con recirculación. En este sentido la operación en continuo para aumentar los tiempos de residencia conllevaría el empleo de grandes superficies, acarreando dificultades técnicas para mantener flujo turbulento. Por estos motivos, los sistemas CPC suelen disponer de un tanque de recirculación y un caudal suficiente para obtener un flujo turbulento en el interior de los tubos, alcanzando una distribución uniforme y una buena suspensión del catalizador. [54].

1.6 Desarrollo actual de la fotocatalisis heterogénea para su aplicación al tratamiento de efluentes acuosos

El TiO_2 ha sido ampliamente estudiado en la eliminación de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, comprobándose su estabilidad a lo largo de numerosos ciclos, no obstante, siguen existiendo diversas limitaciones que dirigen nuevos esfuerzos al aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico. En este contexto, el diseño de reactores y de los aspectos operacionales, el desarrollo de aplicaciones, el diseño de nuevos materiales fotocatalíticos y los estudios mecanísticos de carácter fundamental constituyen las distintas líneas de investigación que, desde un enfoque multidisciplinar, permiten el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea [74].

En este apartado se describirán las principales líneas de investigación relacionadas con el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea aplicada, atendiendo fundamentalmente a aquellas relativas al tratamiento de contaminantes en fase acuosa con TiO_2 .

1.6.1 Aplicaciones medioambientales de la fotocatalisis heterogénea

En las últimas décadas el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea ha dado lugar a la aparición de numerosas aplicaciones en el campo de la energía y el medio ambiente, si bien, la eliminación de contaminantes o la desinfección en aguas, aire, o en materiales son las aplicaciones más extensamente investigadas.

En primer lugar, cabe mencionar el tratamiento de contaminantes en fase gas, donde la fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada a la oxidación de NO_x [75], y en la degradación de una gran variedad de sustancias como alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, hidrocarburos halogenados [53,76]. Además, el proceso de descontaminación mediante fotocatalisis se ha aplicado con relativo éxito en TiO_2 soportados en cementos fotocatalíticos de fachadas o asfaltos [77], en la eliminación de H_2S en aire [78], en la purificación de ambientes interiores [75] o en materiales “autolimpiables” (“Self-cleaning materials”) [79,80].

Sin embargo, las aplicaciones relativas al tratamiento de contaminantes en fase acuosa son, sin duda, las más numerosas en la bibliografía científica. En este sentido, el proceso fotocatalítico en fase líquida ha conseguido degradar una gran variedad de compuestos orgánicos entre los que se pueden incluir ácidos carboxílicos [81], aromáticos

nitrogenados, colorantes [82,83,84], compuestos organoclorados, alcanos, alcoholes alifáticos o surfactantes entre otros [69]. Por otro lado, durante la foto-oxidación, el contaminante original puede transformarse en distintos compuestos intermedios antes de ser mineralizados completamente a CO₂, H₂O y especies inorgánicas, por lo tanto, el análisis de la ruta de oxidación y la evaluación de la toxicidad de los intermedios de reacción, permite evaluar el grado de mineralización suficiente para completar y optimizar el proceso.

Algunas aplicaciones probadas con éxito son el tratamiento de contaminantes de origen industrial, como los compuestos fenólicos provenientes de una gran variedad de industrias [85] o la degradación de plaguicidas, que constituyen un amplio rango de productos químicos extensamente utilizados en agricultura [86,87]. Por otra parte, la fotocatalisis ha sido empleada en el tratamiento de aguas contaminadas con metales de elevada toxicidad, en este sentido el proceso fotocatalítico permite la reducción de cationes metálicos (Hg²⁺, Cr⁶⁺, Ag⁺...) para depositarlos sobre la superficie del semiconductor [88], pudiendo ser posteriormente extraídos mediante métodos mecánicos o químicos [53, 88].

Más recientemente, la fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada a la desinfección del agua mediante la desactivación de bacterias y virus [54,89], aplicación especialmente atractiva para la potabilización de aguas en regiones con escasez de recursos hídricos y de limitado acceso a saneamientos adecuados [90]. Otra aplicación novedosa analizada en los últimos años ha sido el tratamiento de los denominados contaminantes emergentes, compuestos que aunque no están legislados actualmente podrían ser objeto de futuras regulaciones debido a que implican riesgos para la salud y el medioambiente como resistencia microbológica, daños al sistema endocrino y otros tipos de alteraciones en los organismos y los ecosistemas acuáticos [91,92,93].

No obstante, conviene señalar que las aplicaciones fotocatalíticas son especialmente efectivas cuando los efluentes contaminados cumplen algunos de los siguientes requisitos [69]:

- Efluentes con una carga de carbono orgánico moderada o baja (~100 mg·L⁻¹)
- Compuestos no degradables mediante métodos biológicos o convencionales
- Contaminantes de elevada toxicidad

- Posibilidad de operación en modo discontinuo

- Desinfección solar

A continuación se citan algunos ejemplos encontrados en la bibliografía que cumplen alguno o varios de estos requisitos, y que resultan especialmente atractivos desde el punto de vista de la aplicación del proceso fotocatalítico en el tratamiento de aguas residuales:

- Malato *et al.* [94] sugieren la optimización de distintos oxidantes adicionales al O_2 (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) para la degradación fotocatalítica solar de una mezcla compleja de pesticidas en aguas provenientes del lavado de contenedores de productos fitosanitarios (Rango TOC analizado = $5-100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Para ello emplearon una planta solar de colectores CPC a escala pre-industrial de 8.9 m^2 de área irradiada y 247 L de capacidad.

- Adán, Carbajo *et al.* [95,96] proponen la degradación fotocatalítica de bromuro de etidio (BrEt) empleando la radiación solar y la optimización de las condiciones de operación y del agente oxidante. El BrEt es un agente intercalante comúnmente usado en laboratorios de biología molecular como marcador de los ácidos nucleicos del ADN, lo que le confiere un elevado carácter mutagénico y, por tanto, una elevada peligrosidad. Además, los residuos generados se encuentran en concentraciones bajas ($\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y su degradación por métodos convencionales resulta compleja.

- Alrousana *et al.* [97] plantearon la inmovilización de TiO_2 en reactores colectores CPC para el desarrollo de procesos de desinfección solar. En este caso, el soporte está constituido por tubos de borosilicato en distintas configuraciones, entre las que destaca una disposición concéntrica de tubos que alcanza una reducción eficiente de organismos patógenos en el agua.

- El trabajo de Wang *et al.* [98] propone la reducción mediante fotocátalisis heterogénea de Cr^{6+} (carcinógeno y mutagénico) a Cr^{3+} (caracterizado por una menor toxicidad y movilidad). Además, los autores llevan a cabo de manera simultánea al proceso de reducción, la oxidación fotocatalítica de rodamina B debido a que los colorantes coexisten frecuentemente con el cromo hexavalente en las aguas provenientes del curtido de pieles o de la manufactura de colorantes. Los resultados obtenidos muestran un efecto sinérgico entre los procesos de oxidación y reducción.

- Sousa *et al.* [99] observaron una degradación fotocatalítica eficiente de una mezcla de numerosos contaminantes emergentes (22 fármacos) analizados durante el tratamiento de un efluente real de una EDAR situada en el río Febros (afluente del Duero), al norte de Portugal. En este sentido, los contaminantes emergentes presentan dos ventajas, por un lado se encuentra en el rango de los $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (micro-contaminantes), rango en el que la fotocatalisis heterogénea puede ser extraordinariamente competitiva, y por otro lado, forman mezclas complejas de compuestos muy diversos, en su mayoría no biodegradables [100], situación en la que los procesos fotocatalíticos constituyen una excelente alternativa a los procesos convencionales.

1.6.1.1 Procesos integrados

Otras líneas de investigación buscan el aumento de la eficiencia en los tratamientos mediante el acoplamiento o la integración de la fotocatalisis heterogénea con otros procesos físicos, químicos o biológicos. Estas combinaciones pueden dar lugar a un aumento de la eficiencia y a una disminución del tiempo de reacción en comparación con los procesos separados, o bien a una disminución del coste cuando se combinan [101]. En este sentido, dependiendo del tipo de tratamiento combinado con la fotocatalisis heterogénea, se pueden establecer dos tipos de categorías.

- Sistemas integrados que afectan al mecanismo fotocatalítico
- Sistemas integrados que mejoran la eficiencia global del proceso

En el primer caso, el cambio en el mecanismo de reacción puede favorecer la cinética de mineralización. En esta clasificación cabe citar, por ejemplo, combinaciones entre la fotocatalisis heterogénea y los procesos foto-fenton o la ozonización, donde la modificación del mecanismo puede promover un aumento en la eficiencia del proceso fotocatalítico. En este contexto, Rey *et al.* [102] estudiaron la integración del proceso de la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno empleando un catalizador de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/AC) con la fotocatalisis heterogénea (UV/TiO₂). De los resultados obtenidos, se pudo concluir que el proceso híbrido alcanzó una mayor eficiencia en el consumo de H₂O₂ durante la oxidación completa de 200 mg·L⁻¹ de fenol, como consecuencia de un efecto sinérgico entre ambos catalizadores, Fe/AC y TiO₂, y la radiación UV.

En el segundo caso, el tratamiento fotocatalítico se integra con otros procesos favoreciendo la eficiencia global sin afectar al mecanismo fotocatalítico. Entre ellos, pueden citarse la integración con tecnologías de membrana, tratamientos biológicos o procesos de adsorción física. A modo de ejemplo, Oller *et al.* [103], consiguen un aumento en la eficiencia del tratamiento de una mezcla de pesticidas a partir de la integración en modo secuencial, de un tratamiento mediante fotocátalisis solar (fotocátalisis heterogénea o foto-fenton) que aumenta la biodegradabilidad del efluente, seguido de un proceso biológico en un reactor aerobio de biomasa inmovilizada (IBR). Otros trabajos [99,104] plantean estrategias similares para el tratamiento de contaminantes emergentes.

1.6.2 Parámetros que afectan al proceso. Condiciones de operación

A la par que en los procesos clásicos de catálisis, en fotocátalisis heterogénea los parámetros de operación gobiernan la cinética del proceso fotocatalítico, entre ellos cabe destacar: intensidad y distribución espectral de la radiación, concentración y tipo de oxidante, concentración de sustrato o contaminante, concentración de catalizador, pH del medio [119]. Un número relevante de trabajos [105,106,107,108] señalan la importancia que supone optimizar las condiciones de operación con el fin de obtener una elevada velocidad de degradación, esencial para los procesos foto-oxidativos. Además, se debe tener en cuenta que la influencia de los parámetros de operación depende de la naturaleza química del contaminante y de las propiedades físico-químicas del catalizador. Por tanto, las condiciones de operación deben ser estudiadas para cada tipo de aplicación, en la que el análisis de los intermedios de reacción puede constituir una buena herramienta de optimización del proceso de foto-oxidación [107].

Un caso particular en la optimización de las condiciones de operación viene dado por el empleo de oxidantes químicos adicionales.

1.6.2.1 Oxidantes químicos adicionales

El empleo de oxidantes químicos adicionales puede mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico facilitando el atrapamiento de electrones y disminuyendo, por tanto, la probabilidad de recombinación del par e^-/h^+ . Además estos oxidantes pueden ser una fuente adicional de generación de radicales hidroxilo u otras especies oxidantes que, de este modo, promueven un aumento de la velocidad de oxidación y

resuelven los problemas derivados de una baja concentración de O_2 en el medio de reacción [69].

Uno de los oxidantes químicos empleados habitualmente es el H_2O_2 , ello es debido a que su uso es generalizado en otros AOPs, y a que su precio es relativamente moderado. El peróxido de hidrógeno reacciona con los e^- de la banda de conducción según la siguiente ecuación [54]:



En términos generales el empleo de H_2O_2 produce una mejora de la eficiencia en el proceso, no obstante, cuando la concentración es excesivamente elevada se pueden producir fenómenos de *scavenging* de los radicales $\cdot OH$ o de los huecos foto-generados, asimismo, una elevada concentración promueve la adsorción competitiva entre el H_2O_2 y los contaminantes en la superficie del TiO_2 [54]. Estos problemas pueden ser evitados dosificando u optimizando la concentración de peróxido a lo largo del proceso para obtener un consumo eficiente del oxidante [96].

Otros aceptores químicos, como el peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$ [94], o en menor medida ClO_3^- o BrO_3^- , han sido empleados en distintas aplicaciones. No obstante, conviene señalar que la utilización del O_2 del aire mejora ostensiblemente la economía del proceso que, junto al empleo de la radiación solar como fuente de energía primaria, hacen de la fotocatalisis heterogénea una tecnología sostenible, muy atractiva para el tratamiento de contaminantes en fase acuosa.

1.6.2.2 Calidad del agua

En los tratamientos de aguas residuales reales, la eficiencia del proceso está afectada por los parámetros físico-químicos de la matriz acuosa (pH, turbidez conductividad, contenido en materia orgánica) en la que están disueltos los contaminantes. [108].

Sin embargo, uno los factores más relevantes en el agua es la presencia de iones inorgánicos, que comúnmente están presentes en el agua natural. Estos iones pueden inhibir el proceso fotocatalítico y, aunque algunos estudios concluyen que ciertos de ellos podrían tener un efecto positivo [109], la mayoría de éstos (CO_3^{2-}/HCO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na^+ ,

K^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-) compiten con las moléculas del contaminante u oxidante en los procesos de adsorción en la superficie del catalizador [110,111,112,113]. No obstante, este efecto inhibitorio depende del valor del pH, así como de la naturaleza del contaminante analizado [114]. La presencia de Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} en el agua tiene una especial relevancia sobre el efecto negativo (inhibitorio) al que dan lugar en la fotodegradación de los contaminantes, debido a la capacidad que tienen éstas especies para actuar como “scavengers” del radical $\bullet OH$ o del hueco (h^+) foto-generado [115].

1.6.3 Modificación del TiO_2

Como se ha comentado con anterioridad, el TiO_2 de tamaño nanométrico ha sido empleado con éxito como fotocatalizador en el tratamientos de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, comprobándose su estabilidad a largo plazo por lo que el TiO_2 se considera, hoy por hoy, el semiconductor más interesante para su aplicación en procesos fotocatalíticos.

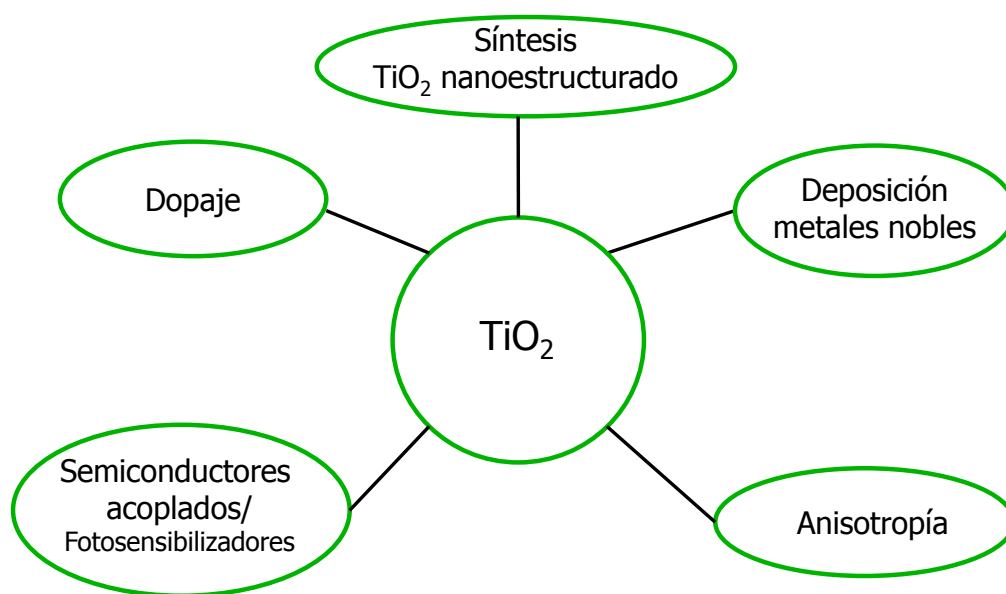


Figura 1.11 Estrategias para mejorar la eficiencia del TiO_2

A pesar de ello, siguen existiendo limitaciones que dirigen los nuevos esfuerzos hacia el aumento de la fotoeficiencia del TiO_2 para lograr un aumento del rendimiento cuántico, es decir, un incremento del ratio entre el número de moléculas de contaminante degradadas y el número de fotones absorbidos. Para ello, se han planteado diversas estrategias de modificación del TiO_2 , recogidas en la figura 1.11, que persiguen la modificación del *band-gap* del óxido de titanio (3.0-3.2 eV), la disminución de la

probabilidad de recombinación del par electrón-hueco o la mejora de sus propiedades físico-químicas.

1.6.3.1 Síntesis y modificación de las propiedades físico-químicas del TiO₂ nanoestructurado

El TiO₂ nanoestructurado presenta, por razones estrictamente geométricas, una elevada proporción de los átomos que componen el sólido en posiciones superficiales. Por tanto, la síntesis de TiO₂ nanométrico de elevada superficie específica permite una mayor exposición de los sitios catalíticamente activos localizados en la superficie, característica que convierte a los TiO₂ nanoestructurados en sistemas muy atractivos desde el punto de vista de la catálisis [65,116]. Por ello, el desarrollo de los procesos fotocatalíticos con aplicaciones medioambientales ha promovido la síntesis y preparación de TiO₂ a partir de diversas metodologías: sol-gel, solvotermal, hidrotermal, termohidrólisis u oxidación en llama, etc. [116].

La actividad fotocatalítica depende de las propiedades físico-químicas del fotocatalizador (fase cristalina, tamaño de cristal, área superficial, tamaño hidrodinámico, concentración de grupos hidroxilo, *band-gap*...). En este sentido, la síntesis de nanomateriales de TiO₂ permite, por un lado, determinar el papel que juegan las propiedades físico-químicas del catalizador en los mecanismos de transferencia de cargas, en el mecanismo de degradación o la especificidad sustrato-catalizador, y por el otro, el diseño de materiales de TiO₂ con propiedades adaptadas a distintas aplicaciones [74], sin embargo, como señala Othani [117,118], el hecho de que no se conozca con exactitud el efecto que tienen las propiedades físico-químicas del TiO₂ en el comportamiento fotocatalítico se debe, en gran medida, a la dificultad que entraña identificar qué propiedades son realmente determinantes en la actividad fotocatalítica.

Otra de las causas que sin duda dificulta la interpretación de los resultados, radica en que la bibliografía científica relaciona habitualmente las propiedades físico-químicas del TiO₂ con la degradación de un único sustrato o contaminante, sin tener en cuenta que la actividad es específica para cada compuesto. En este contexto, el trabajo de Ryu *et al.* [119] analiza de una manera sistemática la actividad fotocatalítica de 8 materiales comerciales de TiO₂ empleando 19 sustratos distintos, y concluye que la fotoactividad de cada catalizador es función de la estructura y naturaleza química del contaminante estudiado, y que posee por tanto un carácter multidimensional, es decir, la actividad está

relacionada con varias propiedades del catalizador que son específicas para cada familia de contaminantes.

1.6.3.2 Dopaje

La modificación del TiO_2 mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos en la estructura del TiO_2 en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina. Normalmente esta estrategia persigue extender la fotoabsorción de la luz a longitudes de onda de menor energía, o a favorecer la separación de las cargas foto-generadas. La extensión de la absorción al rango del visible, que constituyen el 43 % de la energía del espectro solar en la superficie de la tierra [74], es una alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocátalisis solar, por ello, en la última década se han dedicado numerosos esfuerzos a extender la respuesta espectral a la zona del visible mediante el dopaje catiónico del TiO_2 (Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} ...), obteniéndose resultados prometedores, si bien, el efecto que produce el dopaje es complejo, y depende de la relación entre la distribución *bulk*/superficie del catión, la configuración electrónica del nivel *d*, o la concentración del elemento dopante [120]. Además, se han encontrado algunos efectos adversos en la modificación del TiO_2 mediante dopaje catiónico, como el papel que juegan los centros metálicos al actuar como centros de recombinación de las cargas foto-generadas [61].

Más recientemente, el dopaje aniónico con elementos no metálicos (N, C, S, B, F) ha emergido como una interesante alternativa para aumentar la actividad fotocatalítica empleando luz visible [121]. A este respecto, el trabajo pionero de Asahi *et al.* [122] señaló originalmente el dopaje con N como una nueva estrategia para reducir el *band-gap* del TiO_2 gracias al solapamiento de los niveles N_{2p} con los niveles O_{2p} [61].

1.6.3.3 Adición de metales nobles

La adición de un metal (Ag, Pt, Cu, Pd...) sobre la superficie de un semiconductor como el TiO_2 [55,56] es otra alternativa que puede mejorar la eficiencia en la separación de las cargas foto-generadas. Ello se debe a que el nivel de Fermi de los metales depositados es menor que el del TiO_2 , por lo que los e^- foto-generados pueden ser transferidos de la banda de conducción del fotocatalizador a la partícula metálica. Los grandes retos en esta estrategia están relacionados con la optimización de la concentración del metal, su distribución homogénea, el empleo de metales baratos, y la estabilidad entre la superficie del TiO_2 y la partícula metálica. Este último punto es

especialmente relevante debido a que es frecuente la lixiviación del metal durante la reacción fotocatalítica.

1.6.3.4 Acoplamiento de semiconductores y fotosensibilización

La unión entre semiconductores persigue la disminución de la recombinación e^-/h^+ gracias a la separación física de los portadores de carga. Sin embargo, para que la separación sea efectiva, las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción de los dos semiconductores deben ser las adecuadas, y los contactos entre ambos lo suficientemente efectivos [65]. Un ejemplo, consiste en el acoplamiento TiO_2/SnO_2 planteado por Fresno [65], situación en la que, de acuerdo a las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción (ver figura 1.8), los electrones foto-generados de la banda de conducción del TiO_2 (de mayor energía) pueden migrar a la banda de conducción del SnO_2 (de menor energía), reaccionando los huecos acumulados en la banda de valencia del TiO_2 con las especies donadoras. Por otro lado, cabe destacar que el acoplamiento con algunos semiconductores, como el CdS, logra la activación del proceso con la luz visible [123].

Otra estrategia de activación mediante la luz visible es la utilización de colorantes orgánicos e inorgánicos como fotosensibilizadores, que han demostrado aumentar la eficiencia del proceso [124].

1.6.3.5 TiO_2 anisótropo. Morfología cristalina

Algunos autores han observado una clara dependencia entre la forma de los nanocristales de TiO_2 y la actividad fotocatalítica [125,126,127], en este sentido, la morfología cristalina puede afectar a las propiedades superficiales, a la adsorción o a la dinámica de las cargas foto-generadas [128,129]. Sin embargo, el papel específico que tiene la forma de los nanocristales en el proceso fotocatalítico es difícilmente identificable debido, entre otros motivos, a la dificultad que entraña el control de la morfología cristalina durante la síntesis de TiO_2 [129].

Los materiales anisótropos (nano-tubos, nano-rombos, nano-hojas) han permitido obtener mejoras evidentes en la relación superficie/volumen, aunque recientemente se ha prestado una mayor atención al transporte vectorial de los pares e^-/h^+ en este tipo de estructuras, debido a que podrían mejorar la separación de las cargas foto-generadas [74]. En este sentido, Tachikawa *et al.* [130] observaron mediante espectroscopía de

fotoluminiscencia en tiempo real una distribución heterogénea de las cargas fotogeneradas (h^+/e^-) en partículas cristalinas de TiO_2 con forma de “nanocables”. Otros autores apuntan en esta misma dirección [74,129,131], al señalar que la relación entre la actividad y la forma cristalográfica está ligada a la exposición de caras cristalinas específicas en las distintas morfologías cristalinas. Aunque algunos trabajos han relacionado una elevada fotoactividad en nanocristales de TiO_2 con una elevada exposición de las caras más energéticas, como la cara {001} de la anatasa ($\{001\}=0.90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\{010\}=0.53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\{101\}=0.44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) [131], el papel que juegan las distintas caras cristalinas expuestas en el proceso es, actualmente, objeto de debate.

En este contexto, Ohno *et al.* [132,133] relacionan la elevada actividad de un TiO_2 decaédrico regular con una exposición distal de las caras {001} de la anatasa (asociadas a sitios de oxidación) y las caras {101} (asociadas a sitios de reducción). Estos autores concluyen que esta geometría permite a los e^- y a los h^+ migrar a las caras distales ({101} y {001}, respectivamente) de los cristales de anatasa, evitando su recombinación.

1.6.4 Separación, recuperación y reutilización del fotocatalizador

Habitualmente el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en reactores donde el catalizador se encuentra suspendido en forma de partículas finas, para aumentar el contacto directo con la luz y con los reactantes. Asimismo el empleo de partículas nanométricas confiere al TiO_2 propiedades físico-químicas más activas desde el punto de vista fotocatalítico, sin embargo, a la hora de recuperar el catalizador para su reutilización, el tamaño y la morfología puede convertirse en un inconveniente [108]. De este modo, la utilización de partículas de TiO_2 da lugar a la presencia de sólidos en suspensión al final del tratamiento, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Para solventar este problema, se han planteado dos posibles alternativas, una basada en un post-tratamiento o una operación integrada para separar el catalizador del efluente tratado (decantación, filtración, membranas...); y otra posibilidad sería soportar o inmovilizar el TiO_2 en un soporte que evite las etapas de separación y recuperación.

Un gran número de estudios han planteado la utilización de soportes para la fijación del TiO_2 , entre ellos destacan vidrio, carbón activo, polímeros, óxido de silicio, celulosa...etc. [134]. Asimismo, se ha investigado la inmovilización del TiO_2 en soportes de arcillas naturales (sepiolita, zeolitas...) de elevada capacidad de adsorción y bajo coste [135,136], o el empleo de membranas fotocatalíticas de diversos materiales (alúmina,

poliméricas, cerámicas...) [108,137]. Sin embargo, la inmovilización de la fase activa (TiO_2) sobre un soporte limita en parte la transmisión y la absorción de los fotones a los centros activos del catalizador, así como las etapas de transferencia de materia entre los reactantes. Además, el uso de catalizadores inmovilizados a menudo implica también ciertas limitaciones operacionales (p. ej. limitaciones de caudal) o el uso de diseños de foto-reactores menos eficientes (p.ej. estanque solar). Otro problema surge de la dificultad que entraña preparar materiales que den lugar a una alta estabilidad TiO_2 -soporte ya que, en muchos casos, durante la operación se produce cierta "lixiviación" de la fase activa, lo que lleva consigo una pérdida de la estabilidad del fotocatalizador, donde la necesidad de regenerar o sustituir el material soportado, implicaría un post-tratamiento final para evitar el vertido de las partículas de TiO_2 junto al agua tratada [71,54].

Por todo ello, la operación con el catalizador en suspensión sigue siendo actualmente una alternativa válida, aunque requiera llevar a cabo una etapa de recuperación o un proceso integrado de separación para evitar la pérdida de fotocatalizador. En esta línea, se pueden plantear diferentes alternativas como la propuesta por Xue *et al.* [138] que plantea la separación, recuperación y reutilización del catalizador mediante una etapa de ultrafiltración, obteniendo una buena eficiencia en la separación y manteniendo el nivel de actividad fotocatalítica en los sucesivos usos. No obstante, se debe tener en cuenta que la ultrafiltración supone un aumento considerable de los costes, y hace más complejo el tratamiento global (ensuciamiento, regeneración de la membrana...).

En este contexto, una interesante alternativa, es la propuesta por Fernández-Ibañez *et al.* [139], que plantean la recuperación del catalizador al final del proceso mediante la sedimentación a través del ajuste del pH al punto de carga cero (PZC) del TiO_2 . De este modo, los autores consiguen recuperar mediante sedimentación prácticamente la totalidad de las partículas en suspensión (97 %), planteando un proceso final de microfiltración para eliminar el 3 % restante del TiO_2 que permanece en el agua tratada. A partir de los resultados obtenidos en este estudio, puede afirmarse que la sedimentación puede ser aplicada con éxito a la separación, recuperación y reutilización del catalizador a escala de planta piloto.

Por lo tanto, la sedimentación se debe tener en cuenta como una interesante metodología alternativa a la inmovilización, que permite operar con el catalizador en suspensión para conseguir altas eficiencias fotocatalíticas con costes de operación

relativamente bajos. No obstante, un fotocatalizador soportado o inmovilizado con las adecuadas propiedades mecánicas para ser estable en el medio de reacción, manteniendo además una elevada fotoeficiencia en la fotodegradación de la materia orgánica, constituye un sistema catalítico de enorme interés para su aplicación a escala real.

1.7 Objetivos y alcance del trabajo

Los objetivos planteados en este trabajo son:

- * El estudio de los parámetros de operación que afectan al proceso fotocatalítico, extrínsecos al TiO_2 , y de la relación existente entre el estado de agregación del TiO_2 , la actividad fotocatalítica, en el comportamiento óptico de las suspensiones y la concentración óptima de catalizador.

- * La preparación y caracterización de distintas series de TiO_2 sintetizados mediante diversas metodologías sol-gel, y el análisis de la relación entre las propiedades físico-químicas (propiedades estructurales, morfológicas y superficiales) de los catalizadores y la actividad fotocatalítica.

- * La determinación del papel que pueden jugar en el proceso fotocatalítico las caras cristalinas expuestas en cristales de anatasa de diversa morfología, sintetizados mediante una síntesis solvotermal.

- * El estudio de la actividad fotocatalítica y los aspectos operacionales durante la aplicación de la fotocatalisis solar a distintos contaminantes y/o mezclas de contaminantes orgánicos a escala de planta piloto en reactores Captadores Parabólico Compuestos (CPC).

Para el desarrollo de estos objetivos, en el capítulo 2 de esta memoria, se describen los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis de los materiales, las técnicas de caracterización utilizadas y los experimentos de actividad fotocatalítica llevados a cabo.

En el capítulo 3 se analizarán, durante el diseño y puesta a punto del reactor fotocatalítico a escala de laboratorio sin recirculación, distintos parámetros que afectan a la velocidad de foto-oxidación entre los que cabe destacar: distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, concentración y tipo de agente oxidante, concentración de catalizador, pH del medio y temperatura. En este capítulo se analizarán todos estos

parámetros de manera independiente. Asimismo, se estudiará el papel que juega el tamaño de partícula hidrodinámico en la actividad fotocatalítica, para ello se emplearán dos catalizadores comerciales con la misma composición química e idénticas propiedades estructurales, pero con distinto tamaño de agregado morfológico.

En el capítulo 4, una vez definidos los parámetros extrínsecos que gobiernan el proceso fotocatalítico, se abordará la relación entre las propiedades físico-químicas del TiO_2 y su actividad fotocatalítica. En un primer apartado, la caracterización de distintos TiO_2 preparados a partir de diversos métodos sol-gel, permitirá interpretar el efecto de las propiedades intrínsecas al TiO_2 en la oxidación del fenol mediante fotocatalisis heterogénea. Más específicamente, en un segundo apartado, se empleará una síntesis solvotermal para la obtención de anatasa con control de la morfología estructural, con el fin de analizar el papel que juegan las caras expuestas en los cristales de TiO_2 en la estabilización de las cargas foto-generadas, y por tanto, en la actividad fotocatalítica.

Una vez estudiada la influencia que tienen las propiedades físico-químicas del TiO_2 en el proceso, en el capítulo 5, se tratará el comportamiento fotocatalítico a escala planta piloto de algunos de los TiO_2 estudiados. Con este objetivo se emplearán dos plantas de Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) con aprovechamiento directo de la radiación solar. Por un lado, se abordará la eficiencia de los catalizadores con contaminantes de distinta naturaleza química, y se comprobará el efecto que tienen los iones inorgánicos de las aguas naturales en la degradación de los contaminantes orgánicos. Asimismo, se propondrá el tratamiento de una mezcla de pesticidas y de una mezcla de contaminantes emergentes. Por último, se ha llevado a cabo el análisis de los aspectos operacionales relacionados con la separación del fotocatalizador del efluente tratado (separación sólido-líquido) a través del estudio del proceso de sedimentación en las suspensiones de TiO_2 .

Finalmente, en el capítulo 6, se recogen las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I.A. Shiklomanov, J.C. Rodda. “*World Water Resources at the Beginning of the 21st Century*”. Cambridge University Press, Cambridge. (2003)
- [2] “*World Water Development Report II*” Water Systems Analysis Group, University of New Hampshire World and Water Assessment Programme (WWAP), Naciones Unidas. wwdrii.sr.unh.edu/ (Consultado: 05/2010)
- [3] “*Data Meeting the MDG drinking water and sanitation target : the urban and rural challenge of the decade*” Organización Mundial de la Salud (OMS) y UNICEF 2006. http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring (Consultado: 01/2013)
- [4] “*Water for People, Water for Life*” Naciones Unidas. Water Development Report www.unesco.org/water/wwap (Consultado: 02/2013)
- [5] E. Corcoran, C. Nellemann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn, H. Savelli. “*Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development*” (2010). Programa de medio ambiente de Naciones Unidas (UNEP) UN-HABITAT, GRID-Arendal. <http://www.grida.no/publications/rr/sickwater/GRID-Arendal> (Consultado: 01/2013)
- [6] “*The United Nations World Water Development Report 2*”. <http://www.unesco.org/water/wwap/> (05/2010)
- [7] European Pollutant Emission Register (EPER). www.eea.europa.eu (Consultado: 01/2013)
- [8] A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. M. Sanz. “*Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica VT2*”. Madrid 2006. www.madrimasd.org (Consultado: 05/2010)
- [9] Toxicological Review: Phenol (CAS No. 108-95-2) Integrated Risk Information System (IRIS) www.epa.gov (Consultado: 02/2013)
- [10] Fichas Internacionales de Seguridad Química. Fenol ICSC: 0070. <http://www.mtas.es>
- [11] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 588–606
- [12] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 265-288

-
- [13] Decreto 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento (CAM)
- [14] M. Ballari, O. Alfano, A. Cassano. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1847-1858
- [15] S. Bonnet, S. L. Archer, J. Allalunis-Turne, A. Haromy, C. Beaulieu, R. Thompson, C. T. Lee, G. D. Lopaschuk, L. Puttagunta, S. Bonnet, G. Harry, K. Hashimoto, G. J. Porter, M. A. Andrade, B. Thebaud, E.D. Michelakis. *Cancer Cell* 11 (2007) 37-51
- [16] “*Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*”. (1997) (Estudio FAO: Riego y drenaje - 55) <http://www.fao.org/docrep> (Consultado: 02/2013)
- [17] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE
- [18] Reglamento (CE) No 149/2008 de la Comisión Europea de 29 de enero de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CE) no 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo mediante el establecimiento de los anexos II, III y IV que estipulan límites máximos de residuos para los productos que figuran en el anexo I de dicho Reglamento
- [19] The WHO Recommended Classification of pesticides WHO/FAO. Data sheets on pesticides www.who.int (Consultado: 02/2013)
- [20] EU Pesticide Database http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public (Consultado: 02/2013)
- [21] Pesticide Action Network Pesticides Database – Chemicals www.pesticidesinfo.org (Consultado: 02/2013)
- [22] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos. *Environment International* 35 (2009) 402-417
- [23] K. G. Karthikeyan, M.T. Meyer. *Science of the Total Environment* 361 (2006) 196-207
- [24] L. Lishman, S. A. Smyth, K. Sarafin, S. Kleywegt, J. Toito, T. Peart, B. Lee, M. Servos, M. Beland, P. Seto. *Science of the Total Environment* 367 (2006) 544–558
- [25] R. Rosal, A. Rodríguez, J. A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M. J. Gómez, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba. *Water Research* 44 (2010) 578–588
- [26] O. A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis. *Trends in Biotechnology* 23 (2005) 163-167

- [27] D. Barceló, M. Petrovic. *“Emerging contaminants from industrial and municipal wastes. Occurrence, analysis and effects.”* The Handbook of Environmental Chemistry 5-S1, Springer, Berlin, Alemania, (2008)
- [28] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26 (2007) 1553–1562
- [29] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- [30] Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas
- [31] Directiva 98/15/CE de la Comisión Europea de 27 de febrero de 1998 por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I
- [32] Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad
- [33] Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación
- [34] Directiva 91/414/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1991, relativa a la comercialización de productos fitosanitarios
- [35] Directiva 98/8/CE del Parlamento y del Consejo Europeo de 16 de febrero de 1998 relativa a la comercialización de biocidas
- [36] Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo de 21 de octubre de 2009 por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas
- [37] Metcalf & Eddy, inc. *Ingeniería de aguas residuales*, McGraw-Hill, Madrid (1995)
- [38] F. E. Hancock. *Catalysis Today* 53 (1999) 3-9
- [39] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59
- [40] W. H. Glaze. *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 224-230

-
- [41] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, P. Álvarez. *Ozone Science and Engineering* 19 (1997) 513-526
- [42] N. H. Ince, I. G. Apikyan. *Water Research* 34 (2000) 4169-4176
- [43] X. Domenech, W. F. Jardim, M. I. Litter. "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea". Documentos CIEMAT (2004)
- [44] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698
- [45] S. Esplugas, J. Jiménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez. *Water Research* 36 (2002) 1034-1042.
- [46] O. Makogon, R. Fliount, K. D. Asmus. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3 (1998) 11-21
- [47] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 97-113
- [48] M. J. Farre, M. I. Maldonado, W. Gernjak, I. Oller, S. Malato, X. Domenech, J. Peral. *Chemosphere* 72 (2008) 622-629
- [49] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B.J. Marinñas, A.M. Mayes. *Nature* 452 (2008) 301-310
- [50] J. Plotnikow. *Zeitschrift fur Phisikalische chemie-Stoichiometrie und verwandtschaftslehre* 75 (1910) 337-356
- [51] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37-38
- [52] Fuente: IsiWebofKnowledge; apps.webofknowledge.com, término de búsqueda "photocatalysis" en el campo Topic (Consultado: 03/2013).
- [53] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177
- [54] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59
- [55] J.M. Herrmann. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468
- [56] J.M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 624-629

- [57] A. M. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M. I. Maldonado, S. Malato. *Water Research* 43 (2009) 784-792
- [58] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. *Chemical Reviews* 95 (1995) 69-96.
- [59] I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas, T. A. Albanis. *Water Research* 36 (2002) 2733-2742
- [60] U. I. Gaya, A. H. Abdullah. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12
- [61] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert. *Industrial and Engineering Chemical Research* 52 (2013) 3581-3599
- [62] X. Chen, S. S. Mao. *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-2959
- [63] M. A. Fox, M. T. Dulay. *Chemical Reviews* 93 (1993) 341-357
- [64] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado. *Energy and Environmental Science* 2 (2009) 1231-1257
- [65] F. Fresno. “*Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocrystalino dopado con Sn*” Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [66] P. V. Kamat. *Chemical Reviews* 93 (1993) 267-300
- [67] A. Mills, S. L. Hunte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35
- [68] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. *Chemistry Reviews* 95 (1995) 735-758
- [69] J. Blanco, S. Malato “*Solar detoxification*” Unesco Publishing, Renewable energies series (2003)
- [70] R. J. Braham, A. T. Harris. *Industrial and Engineering Chemical Research* 48 (2009) 8890-8905
- [71] J. Blanco Gálvez. “El reactor fotocatalítico: Estado del arte” Curso: Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (2005) www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php
- [72] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter. *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 1-15
- [73] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak. *Catalysis Today* 122 (2007) 137–149

-
- [74] W.Y. Theo, J. A. Scott, R. Amal. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 629-639
- [75] A. G. Agrios, P. Pichat. *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 655–663
- [76] X. Fu, W. A. Zeltner, M. A. Anderson. *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 209-224
- [77] J. Chen, S.C. Kou, C.S. Poon. *Building and Environment* 46 (2011) 1827-1833
- [78] R. Portela “Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A” Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela (2008)
- [79] K. Nakata, A. Fujishima. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169-189
- [80] X. Zhang, A. Fujishima, M. Jin, A. V. Emeline, T. Murakami. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 25142-25148
- [81] D.S. Muggli, L. Ding. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 181-194
- [82] D. Chen, A.K. Ray. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 143-157
- [83] C. Adán, J. Carbajo, A. Bahamonde, A. Martínez-Arias. *Catalysis Today* 143 (2009) 247-252
- [84] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14
- [85] S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco, C. Pulgarín. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 293-301
- [86] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 163-174
- [87] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado. *Chemosphere* 38 (1999) 1145-1156
- [88] M.J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, R. Pascual. *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 220-228
- [89] M. B. Fisher, D. A. Keane, P. Fernández-Ibáñez, J. Colreavy, S. J. Hinder, K. G. McGuigan, S. C. Pillai. *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 8-13
- [90] L. Rizzo. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 48–51
- [91] T. Sondra, R. Arnold. *Environmental Science and Biotechnology* 7 (2012) 107-124

- [92] N. Laville, S. Ait-Aissa, E. Gomez, C. Casellas, J.M. Porcher. *Toxicology* 196 (2004) 41-55
- [93] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló. *Science of the Total Environment* 430 (2012) 109-118
- [94] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 163–174
- [95] C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, L.A. Pérez-Estrada, S. Malato. *Catalysis Today* 129 (2007) 79–85
- [96] J. Carbajo, C. Adán, A. Rey, A. Martínez-Arias, A. Bahamonde. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 85–93
- [97] D.M.A. Alrousan, M.I. Polo-López, P.S.M. Dunlop, P. Fernández-Ibáñez, J.A. Byrne. *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 126-134
- [98] Q. Wang, X. Chen, K. Yu, Y. Zhang, Y. Cong. *Journal of Hazardous Materials* 246-247 (2013) 135-144
- [99] M. A. Sousa, C. Gonçalves, V. Vilar, R. Boaventura, M.F. Alpendurada. *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 301-309
- [100] R.L. Oulton, T. Kohn, D.M. Cwiertny. *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 1956-1978
- [101] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (2006) 127–144
- [102] A. Rey, J. Carbajo, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodríguez. *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 134-142
- [103] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, M.I. Maldonado, R. Gassó. *Catalysis Today* 129 (2007) 69–78
- [104] G. Laera, M.N. Chong, Bo Jin, A. Lopez. *Bioresource Technology* 102 (2011) 7012–7015
- [105] S-H. Lin, C-H. Chiou, C-K. Chang, R-S. Juang. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 3098-3104
- [106] S. Ahmed, M.G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M.A. Hashi. *Desalination* 261 (2010) 3-18

-
- [107] M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann. *Journal of Environmental Management* 80 (2006) 99–106
- [108] M. Nan Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027
- [109] C. Adán, J. Carbajo, A. Bahamonde, I. Oller, S. Malato, A. Martínez-Arias. *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109 (2011) 168–176
- [110] A. G. Rincón, C. Pulgarín. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283-302
- [111] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005) 89-96
- [112] W. Zhang, Y. Li, Y. Su, K. Mao, Q. Wang. *Journal of Hazardous Materials* 215-216 (2012) 252-258
- [113] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan. *Chemical Engineering Journal* 128 (2007) 51-57
- [114] A. Saber, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330
- [115] U. Diebold. *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229
- [116] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi. *Journal of Material Science* 46 (2011) 3669-3686
- [117] B. Othani. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 157-78
- [118] B. Ohtani. *Inorganic Photochemistry* 63 (2011) 395-429
- [119] J. Ryu, W. Choi. *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 294-300
- [120] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón. *Chemical Reviews* 112 (2012) 1555-1614
- [121] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk. *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582
- [122] H. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* 13 (2001) 269-271
- [123] Park, W. Choi, M. R. Hoffmann. *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 2379-2385
- [124] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. García-López, L. Palmisano, J. M. Coronado, M. D. Hernández-Alonso, C. Malitesta, M. R. Guascito. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 12347-12352

- [125] N.M. Dimitrijevic, Z.V. Saponjic, B.M. Rabatic, O.G. Poluektov, T. Rajh. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 1459-1466
- [126] N. Balazs, K. Mogyorosi, D.F. Sranko, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszko, A. Dombi, P. Sipó. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 356-362
- [127] J.Y. Kim, S.B. Choi, D.W. Kim, S. Lee, H.S. Jung, J.-K. Lee, K.S. Hong. *Langmuir* 24 (2008) 4316-4319
- [128] K. Nakata, A. Fujishima. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169-189
- [129] M. A. Henderson. *Surface Science Reports* 66 (2011) 185-297
- [130] T. Tachikawa, T. Majima. *Journal of the American Chemistry Society* 131 (2009) 8485-8495
- [131] W. Q. Fang, X-Q. Gong, H. G. Yang. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011) 725-734
- [132] N. Murakami, S. Kawakami, T. Tsubota, T. Ohno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 358 (2012) 106-111
- [133] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 3062-3069
- [134] A. Y. Shan, T. I. Mohd. Ghazi, S. A. Rashid. *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1-8
- [135] Z. M. Xie, Z. Chen, Y. Z. Dai. *Environmental Science and Technology* 32 (2009) 123-127.
- [136] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 453-462.
- [137] I. R. Bellobono, F. Morazzoni, P.M. Tozzi. *International Journal of Photoenergy* 7 (2005) 109-113.
- [138] X.D. Xue, J.F. Fu, W.F. Zhu, X.C. Guo. *Desalination* 225 (2008) 29-40
- [139] P. Fernández-Ibañez, J. Blanco, S. Malato, F.J. de las Nieves. *Water Research* 37 (2003) 3180-3188

Capítulo 2. Procedimiento experimental

En este capítulo se describen las metodologías de preparación de los diferentes óxidos de titanio, los reactivos empleados durante la síntesis, y las técnicas de caracterización físico-química aplicadas para la caracterización de los fotocatalizadores sintetizados. Asimismo, se detallan los reactores fotocatalíticos, a escala de laboratorio y planta piloto, y las metodologías analíticas empleadas para el seguimiento de la actividad fotocatalítica durante el tratamiento de los distintos contaminantes orgánicos en fase acuosa.

2.1 Materiales de TiO₂

A continuación se describen los materiales comerciales de TiO₂, y los métodos de síntesis empleados para la preparación de los catalizadores objeto de estudio en esta memoria.

2.1.1 TiO₂ comerciales

El dióxido de titanio Aeroxide® P25 ha sido empleado como material comercial de referencia en esta memoria, éste se sintetiza mediante el proceso Aerosil® basado en la hidrólisis en llama de TiCl₄. Asimismo, se ha empleado el dióxido de titanio P25/20 VP Aeroperl® que está caracterizado por un diámetro medio de partícula morfológico de 20 µm, y que es producido mediante un proceso de granulación del TiO₂ P25. En la tabla 2.1 se reflejan las propiedades físico-químicas del dióxido de titanio P25 y P25/20 VP Aeroperl® proporcionados por la casa comercial Evonik-Degussa [1].

Tabla 2.1 Especificaciones de los catalizadores comerciales P25 y P25/20 [1]

Propiedades	P25 Aeroxide®	P25/20 VP Aeroperl®
Área específica (m ² ·g ⁻¹)	50	50
pH en suspensión (4 % p/v)	3.5-4.5	3.0-4.5
Tamaño de partícula	~ 20 nm*	~ 20 µm
Densidad aparente (g·L ⁻¹)	~ 130	~ 700
Pérdida de peso a 105 °C, 2 h (%)	< 1.5	< 2.5
Pérdida por ignición (%)	< 2.0	< 2.0
Pureza, TiO ₂ (%)	> 99.5	> 99.5

*Tamaño de de partícula cristalina primario

2.1.2 Síntesis de TiO₂ mediante microemulsiones inversas (TiMI)

El método de las microemulsiones inversas permite la obtención de partículas de pequeño tamaño y de distribución muy homogénea [2,3,4]. Esta distribución se puede obtener gracias a la restricción espacial de las microgotas de agua cubiertas por una monocapa de moléculas del surfactante en un disolvente orgánico apolar (ver figura 2.1). En este sentido, el tamaño de las micelas viene dado por el tipo de surfactante empleado y la relación agua/surfactante [4]. En el presente trabajo, las microemulsiones se prepararon combinando la fase orgánica mayoritaria (n-heptano), el surfactante (triton X-100) y el cosurfactante (1-hexanol) en una relación en volumen ~5/1/1. La fase acuosa fue añadida

con posterioridad quedando dispersa en la microemulsión en forma de gotas de tamaño nanométrico, cubiertas de una película o monocapa de moléculas de surfactante en el disolvente orgánico apolar. Estas gotas actúan como micro-reactores en la síntesis, que pueden chocar e intercambiar su contenido continuamente al colisionar con otras micelas en el seno de la fase orgánica [5].

En una síntesis típica se mezclaron, en un matraz Erlenmeyer de 1000 mL con agitación magnética, 450 mL de n-heptano, 93 mL de 1-hexanol y 89 mL de tritón X-100. Transcurrida una hora en agitación se añadieron 50 mL de H₂O y de nuevo, tras una hora de agitación, se añadieron gota a gota 7.37 mL del precursor de Ti, tetraisopropóxido de titanio (Ti(OiPr)₄), disueltos en 12.28 mL de isopropanol, (iPrOH). La cantidad de agua adicionada se calculó de forma que la concentración de TiO₂ en la fase acuosa fuera ~0.5 M. Finalmente, la mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h.

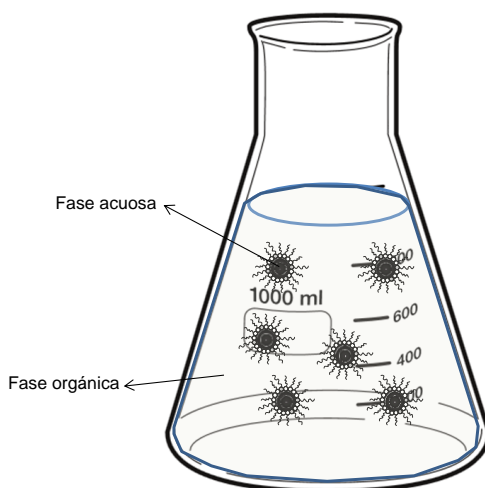


Figura 2.1 Representación esquemática de una microemulsión inversa

La separación del sólido del medio líquido se llevó a cabo mediante centrifugación, posteriormente se lavó con metanol, agua destilada y acetona y, por último, las muestras fueron tratadas a 400, 450, 500 o 600 °C durante 2 h empleando una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹.

Por medio de este método se prepararon los catalizadores de la serie **TiMI**, a la que corresponden los catalizadores denominados **TiMI-400**, **TiMI-450**, **TiMI-500** y **TiMI-600**, calcinados a 400, 450, 500 y 600 °C, respectivamente.

2.1.3 Síntesis de TiO₂ mediante la hidrólisis en medio alcohólico en presencia de KCl (TiEt)

La preparación de agregados de TiO₂ de distribución homogénea y monodispersa, permite controlar el estado de agregación del fotocatalizador en la fase acuosa durante la degradación fotocatalítica. En este sentido, una interesante metodología son las síntesis basados en la precipitación de un alcóxido de titanio en un medio alcohólico en presencia de una cantidad sub-estequiométrica de agua. Estas metodologías dan lugar, frecuentemente, a la formación de agregados esféricos de partículas cristalinas [6]. La adición de una sal, como el KCl, aumenta la carga superficial de los agregados (mayor potencial zeta), y permite estabilizar su formación, controlar su tamaño, [6,7] y la obtención de partículas morfológicas secundarias con una estrecha distribución de tamaño formada por agregados cristalinos de pequeño tamaño densamente compactos [8]. Una de las principales ventajas de esta metodología reside en que el control del tamaño de agregado no implica la utilización de surfactantes o “*templates*”, facilitando el escalado y abaratando el proceso de síntesis.

En este trabajo, se ha llevado a cabo la hidrólisis del Ti(OiPr)₄ en etanol en presencia de una de una pequeña cantidad de fase acuosa y KCl. En una síntesis típica, 0.09 moles de Ti(OiPr)₄ se añadieron a 600 mL de etanol mezclados con 2.4 mL de una disolución acuosa 0.01 M de KCl (~pH 8.5) bajo agitación vigorosa. En los segundos/minutos siguientes a la adición del precursor se observó la formación de un precipitado blanco, posteriormente se mantuvo la mezcla en agitación moderada durante 6 horas. A continuación, el sólido obtenido se filtró y se lavó con 6 volúmenes de 500 mL de agua desionizada y se dejó secar durante 12 horas a 80 °C. Finalmente, el sólido amorfo fue calcinado durante 2 h a 400, 450, 500 o 600 °C empleando una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹.

A través de este método se prepararon los TiO₂ de la serie **TiEt**, a la que corresponden los catalizadores denominados **TiEt-400**, **TiEt-450**, **TiEt-500** y **TiEt-600**, calcinados a 400, 450, 500 y 600 °C, respectivamente.

2.1.4 Síntesis de TiO₂ mediante la hidrólisis y peptización en medio ácido (TiHNO₃)

En este método se llevó a cabo la hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, en la fase acuosa acidificada con HNO_3 . En este caso, se añadió el precursor en la fase acuosa en exceso, por lo que la hidrólisis y condensación fueron reacciones muy rápidas dando lugar a la formación de flóculos claramente visibles. Sin embargo, la adición del ácido en la fase acuosa permitió la peptización de los hidróxidos precipitados, generando partículas de pequeño tamaño y dando lugar, finalmente, a la formación de un sol estable. Asimismo, el empleo de un medio fuertemente ácido permitió la transición de la fase anatasa a rutilo a temperaturas más bajas durante el tratamiento térmico posterior [9,10].

En una síntesis típica se mezclaron 200 mL de agua desionizada y 1.43 mL de HNO_3 . Tras 5 minutos de agitación se añadieron lentamente 16.5 mL de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ produciéndose la precipitación inmediata de un sólido blanco. Se mantuvo la agitación magnética vigorosa durante 3 días hasta que se produjo la peptización, pudiéndose apreciar que la solución coloidal se volvía cuasi-transparente debido al pequeño tamaño de las partículas del sol [11].

Finalmente, el sol se llevó a un rotavapor para recuperar el sólido, y se dejó secar a 80 °C durante 24 horas y fue lavado varias veces con agua desionizada. La calcinación se llevó a cabo a 400, 450, 500 y 600 °C durante 2 h empleando una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹.

A través de este método se prepararon los catalizadores de la serie TiHNO_3 , a la que corresponden los catalizadores denominados $\text{TiHNO}_3\text{-400}$, $\text{TiHNO}_3\text{-450}$, $\text{TiHNO}_3\text{-500}$ y $\text{TiHNO}_3\text{-600}$, calcinados a 400, 450, 500 y 600 °C, respectivamente.

2.1.5 Preparación solvotermal para la síntesis de TiO_2 con control de la morfología nanocristalina (SCS)

Con el objetivo de obtener materiales de TiO_2 con morfologías cristalinas muy uniformes y definidas (rombos, barras, cubos...) se ha adoptado el método solvotermal propuesto por Dihn *et al.* [12]. En este procedimiento, el vapor de agua se emplea como agente hidrolizante, y el ácido oleico (AO) y la oleilamina (OM) como agentes restrictores del crecimiento. En este sentido, el AO y la OM conducen el crecimiento de los cristales en direcciones cristalográficas específicas, por lo que cambios en la relación OA/OM permite la obtención de distintas morfologías cristalinas. Por su parte, el tetrabutóxido de titanio (TB), $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, fue empleado como precursor debido a que presenta una velocidad de

hidrólisis lenta en comparación a otros precursores, lo que permite un mayor control de la morfología de los nanocristales. Al mismo tiempo, la presencia de una adecuada cantidad de vapor de agua, la variación de la concentración del $\text{Ti}(\text{OBU})^{\dagger}$ junto a la variación de la relación AO/OM, permitió la obtención de distintas morfologías y tamaños cristal.

Siguiendo el método de Dihn *et al.* [12], en una síntesis típica, 22 mmol ó 44 mmol de $\text{Ti}(\text{OBU})^{\dagger}$ (TB) fueron añadidos a una mezcla de X mmol de AO, Y mmol de OM y 25 mL de etanol absoluto (donde $X+Y=217.5$ mmol). De este modo la relación X/Y se varió para obtener las distintas formas: nanorrombos truncados (**NR**, TB/AO/OM = 1:4:6) nanorrombos alargados (**NRA**, TB/AO/OM = 2:4:6), nanoesferas (**NE**, TB/AO/OM = 1:6:4) y nanobarras (**NB**, TB/AO/OM = 1:8:2) (ver figura 2.2). Por ejemplo, para sintetizar TiO_2 con una forma rómbica truncada (**NR**), 22 mmol de TB fueron añadidos a una mezcla de 88 mmol de AO, 132 mmol de OM, y 25 mL de etanol absoluto.

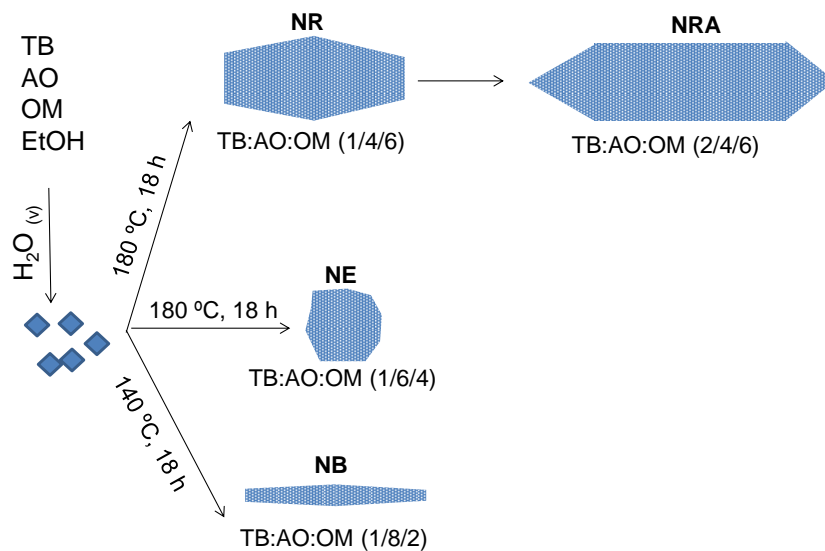


Figura 2.2 Representación esquemática de la evolución de la morfología de los nanocristales en función de las condiciones de la síntesis solvotermal. Adaptada de [12]

La mezcla obtenida fue agitada durante 15 minutos y posteriormente transferida al vaso de teflón de un autoclave de acero inoxidable (Parr) que contenía 85 mL de etanol y 3.5 mL de H_2O Milli-Q. El sistema fue llevado a 140 °C (NB) ó 180 °C (NR,NRA,NE), y se mantuvo dicha temperatura durante 18 h. Una vez preparado el TiO_2 fue recuperado mediante centrifugación, lavado varias veces con etanol, y finalmente fue filtrado y secado en vacío ($P < 10^{-2}$ mbar) y a temperatura ambiente.

Con el fin de eliminar los diferentes restos orgánicos de la síntesis (OA, OM), de manera que los sólidos catalíticos pudieran ser empleados en los estudios de actividad fotocatalítica y en los estudios de espectroscopía de resonancia paramagnética, los nanocristales fueron tratados con 10 mL de una disolución Superhydride® en atmósfera de argón, que fue añadida gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Tras la adición, la suspensión fue sonicada durante 30 minutos a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar el superhydride® y las trazas de tetrahidrofurano aún presentes, las muestras fueron lavadas con agua Milli-Q (2 veces) y CH₂Cl₂ (2 veces), respectivamente

Finalmente, para eliminar el exceso de OM en la superficie, los TiO₂ fueron suspendidos en 250 mL de una disolución 0.4 M de H₂SO₄, y tratados mediante ultrasonidos durante 30 minutos. Los nanocristales fueron recuperados mediante centrifugación, lavados 2 veces con CH₂Cl₂ y secados en vacío ($P < 10^{-2}$ mbar) a temperatura ambiente.

Mediante este método se prepararon los catalizadores de la serie **SCS**, a la que corresponden los catalizadores denominados **SCS NR** (nano-rombos), **SCS NRA** (nano-rombos alargados), **SCS NE** (nano-esferas; irregulares) y **SCS NB** (nano-barras).

2.1.6 Reactivos empleados en las síntesis de TiO₂

En la tabla 2.2 se recoge el proveedor y la pureza de los reactivos utilizados durante la síntesis de las series TiMI, TiEt, TiHNO₃ y SCS.

Tabla 2.2 Reactivos empleados en la síntesis de TiO₂

Reactivo	Proveedor	Pureza
Ti(OiPr)₄	<i>Sigma-Aldrich</i>	97 %
Triton X-100	<i>SigmaUltra</i>	-
n-heptano	<i>Scharlau</i>	99 %
ⁱPrOH	<i>Sigma</i>	≥ 99.5 %
1-hexanol	<i>Sigma-Aldrich</i>	98 %
Etanol absoluto	<i>Panreac</i>	99.5 %
KCl	<i>Sharlau</i>	≥ 99.5 %
HNO₃	<i>Panreac</i>	65 %
Ti(OBu)₄	<i>Sigma-Aldrich</i>	97 %
Ácido Oléico	<i>Sigma-Aldrich</i>	90 %
Oleilamina	<i>Sigma-Aldrich</i>	70 %
Disolución Super-Hydride®	<i>Sigma-Aldrich</i>	-

2.2 Técnicas de caracterización físico-química

En este apartado se describen las distintas técnicas y equipos empleados para la caracterización físico-química de los catalizadores sintetizados en esta memoria. Por otro lado, en la tabla 2.3 se resumen las técnicas de caracterización utilizadas en función del tipo de información que proporcionan.

Tabla 2.3 Clasificación de las técnicas de caracterización físico-química empleadas

Caracterización	Determinación	Técnica
Estructural	Fases cristalinas, tamaño de cristal, proporción de las fases detectadas, grado de cristalinidad, morfología cristalina, exposición de caras superficiales...etc.	- DRX - TEM
Electrónico	Transiciones electrónicas, determinación <i>band-gap</i> , dinámica de las cargas foto-generadas	- UV-Vis sólidos - EPR (ESR)
Morfológico y textural	Área superficial, porosidad, estado de agregación...etc.	- Isotermas adsorción-desorción N ₂ - Porosimetría intrusión Hg - SEM
Superficial	Acidez, grupos superficiales,...etc.	- DRIFTS - Isotermas de adsorción-desorción de NH ₃ - Medida del pH de Slurry
Suspensión en fase acuosa	Tamaño de partícula hidrodinámico, punto de carga cero, potencial zeta...etc.	- Difracción láser - Movilidad electroforética

2.2.1 Análisis Estructural

2.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación y caracterización, cuantitativa y cualitativa, de las fase cristalinas en una muestra. En este sentido, la disposición tridimensional ordenada de los átomos de un cristal da lugar a unas distancias periódicas entre sus átomos, este ordenamiento permite actuar al cristal como una red de difracción de una radiación electromagnética de longitud de onda del mismo orden que la distancia entre los átomos del cristal, como la que caracteriza a los rayos X [13].

La difracción se produce cuando al incidir un haz de rayos X sobre un conjunto de planos atómicos paralelos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos

interfieren entre sí. De este modo, la ley de Bragg relaciona la distancia entre dos planos atómicos sucesivos en un cristal y el ángulo de dispersión de la radiación que genera interferencia constructiva (condición de difracción) por medio de la ecuación 2.1 [13]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

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

El patrón de difracción (difractograma) de un cristal consiste en una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de 2θ que corresponde a los espaciados de cada una de las familias de planos de la muestra. Las líneas de difracción constituyen un patrón específico para cada estructura cristalina y permite, por tanto, identificar cada sustancia de acuerdo a un patrón de difracción de referencia, recogidos en distintas bases de datos como la perteneciente al *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Por ello también es posible la identificación de muestras polifásicas a partir de la confrontación del difractograma con los patrones existentes de las fases cristalinas puras.

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del dominio cristalino. Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (orden nanométrico) los picos de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. La ecuación de Scherrer permite estimar las dimensiones del de cristal de acuerdo a la ecuación 2.2: [13]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde β es la anchura a media altura (FWHM) del pico seleccionado, k es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma el valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales, y λ corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X, que para el Cu corresponde a 1.5406 Å.

Por otro lado, en las muestras polifásicas, la difracción de rayos X permite determinar las proporciones de las fases cristalinas a partir del área o intensidad de los picos del difractograma. En las muestras que contienen rutilo y anatasa como fases cristalinas del TiO_2 , se puede calcular en qué proporción se encuentra cada una de ellas empleando el método de Spurr y Myers, modificado por Zhang *et al.* [14] (Ec. 2.3) :

$$W_R = \frac{A_R}{0.886A_A + A_R} \quad (2.3)$$

donde W_R es la proporción másica del rutilo, A_A el área del pico (101) de la anatasa y A_R el área del pico (110) del rutilo.

Equipos de difracción de rayos X utilizados en este trabajo:

* Difractómetro de Rayos X Policristal PANalytical X'Pert PRO, utilizando la radiación K_α del cobre (1.541874 Å) con filtro de níquel y detector ultrarrápido X'Celerator. Los difractogramas se registraron en el intervalo de valores 2θ comprendidos entre 4° y 90° con un paso de barrido de 0.02 $^\circ/s$ y un tiempo de acumulación de 50 s por punto.

* Los difractogramas correspondientes a los catalizadores de la serie SCS, estudiados en el capítulo 4.2 de esta memoria, fueron obtenidos en un equipo Bruker D8 Advance diffractometer (radiación K_α del Cu) en un rango de 2θ de $20-60^\circ$, con un paso por barrido de 0.025 $^\circ/s$ y un tiempo de acumulación de 2 s por punto.

2.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM) permiten obtener una información estructural y morfológica a nivel nanométrico, proporcionando a su vez una valiosa información sobre la estructura cristalina de los nanocristales, así como de la exposición de las caras expuestas en éstos.

En esta técnica, un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra, los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos y difractados) son recogidos y focalizados para formar la primera imagen intermedia ampliada, que es aumentada con las lentes proyectoras. La imagen final es recogida en una pantalla fluorescente que puede ser recogida por una película fotográfica, o por una cámara digital [15].

Por otro lado, es posible obtener diagramas de difracción del haz de electrones a nivel muy localizado en una muestra, para ello se determina el área a difractar mediante una apertura y se adquiere el diagrama en el área seleccionada: Difracción de Electrones de Área Seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction – SAED*) [15].

Microscopios TEM empleados en este trabajo:

* Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100F, resolución de 0.19 nm acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDXS) INCA x-sight de

Oxford Instruments. Las muestras en polvo se dispersaron en etanol y se depositaron en una rejilla de cobre recubierta con un polímero orgánico.

* Las muestras de la serie SCS, correspondientes a los resultados obtenidos en el capítulo 4.2, fueron analizadas en el Departamento de Ciencia Molecular y Nanosistemas de la Universidad Ca'Foscari de Venecia por el Dr. Steffano Polizzi. El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue un Jeol 3010 operado a 300 kV con una resolución de 0.17 nm, equipado con una cámara Gatan slow-scan 794 CCD. Las muestras fueron preparadas en una suspensión de tolueno depositada por goteo en una rejilla de cobre recubierta por un polímero orgánico.

2.2.2 Propiedades electrónicas

2.2.2.1 Espectroscopía UV-Vis de sólidos (UV-Vis)

La espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) estudia las interacciones entre la muestra y la radiación en el rango UV-Vis. En el caso del TiO_2 , esta técnica permite observar la transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la absorción de energía correspondiente a esta región del espectro electromagnético.

En este sentido, los espectros de UV-Vis de sólidos en polvo miden la reflectancia difusa (R), definida como la fracción de la radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. En las medidas de reflectancia difusa la esfera integradora (esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante) dirige al detector la luz reflejada por la muestra. Los espectros se obtienen generalmente como porcentaje de R normalizado a una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (BaSO_4).

Por otro lado, a partir de los espectros UV-Visible se puede estimar cuantitativamente la energía del *band-gap* de un material semiconductor. Para ello, se emplea la relación que existe entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del *band-gap* (E_g). De este modo, si se define el coeficiente de absorción como:

$$\alpha = -\ln R \quad (2.4)$$

donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad, este coeficiente, α , viene dado por:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.5)$$

donde B es la constante de absorción, $h\nu$ la energía del fotón, n es un índice que toma valores $n=1/2$ ó $n=2$ según se trate de una transición directa o indirecta respectivamente, y α es el coeficiente de absorción.

El TiO_2 , en el caso de presentar tamaños de cristal de pocos nanómetros, se comporta como un semiconductor directo, y por lo tanto, puede dar lugar a espectros con transiciones directas [16]. En este sentido, la determinación del *bandgap* se puede llevar a cabo mediante la representación de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$, que da lugar a una recta en el borde de absorción cuyo corte con la línea base, tomando ésta como cero de absorción, corresponde con la energía del band gap [17], según se muestra en la Figura 2.3.

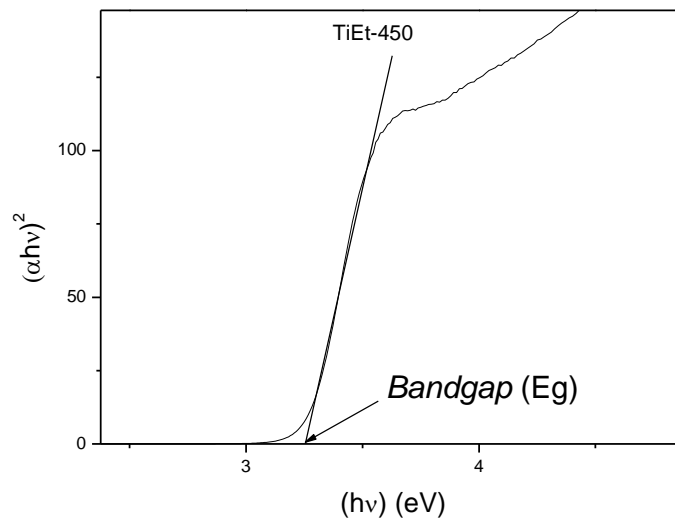


Figura 2.3 Determinación del *Band-gap* directo en el catalizador de TiO_2

* Las medidas de espectroscopía de reflectancia difusa se realizaron en un equipo UV-Vis-NIR Cary 5000 de Varian (Agilent Technologies) equipado con Esfera Integradora con referencia interna de espectralon cuya ventana espectral activa es de 200-2500 nm. La muestra en polvo, bien molida, fue preparada en una celda con ventana de cuarzo.

2.2.2.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La técnica de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) ó de resonancia de espín electrónico (ESR) estudia la absorción electromagnética (en el rango de las microondas) producida al someter a un campo magnético externo a sistemas con átomos, iones o moléculas con electrones desapareados. La absorción resonante de

radiación electromagnética de un sistema sometido a un campo magnético se conoce como resonancia magnética, y sólo es aplicable a sistemas con electrones desapareados [18]. Los sistemas detectables mediante EPR, de interés en fotocatalisis heterogénea, incluyen defectos cristalinos, radicales foto-generados, iones metálicos en estructuras cristalinas...[18].

Cuando una sustancia paramagnética es sometida a un campo magnético externo cada dipolo adquiere una energía adicional (Ec. 2.6):

$$E = -\mu H \quad (2.6)$$

donde μ es el momento magnético asociado al momento angular de la carga, H es el campo magnético y $(\mu^{\wedge}H)$ representa el ángulo entre μ y H .

Desde el punto de vista mecanocuántico, debido a que el momento angular está cuantizado, la interacción entre el campo magnético y el dipolo rompe la degeneración del campo angular, produciendo una separación de niveles discretos de energía en función de la orientación del momento angular respecto a la dirección del campo aplicado [18]. Suponiendo un campo magnético H_z aplicado en la dirección del eje z y un momento angular causado exclusivamente por el spín electrónico, la energía que adquiere el electrón viene determinada por la siguiente expresión (Ec. 2.7):

$$E = g_e \beta H_z S_z \quad (2.7)$$

donde g_e es un parámetro asociado al espín electrónico, conocido como valor de g del electrón libre ($g_e = 2.00232$), β es la constante denominada magnetón de Bohr ($\beta = 9.2741 \times 10^{-21}$ erg·gauss⁻¹), S_z es la componente z del momento angular de spin. En el caso de un solo electrón ($S = 1/2$) existen únicamente dos posibles valores de S_z ($1/2$ y $-1/2$) y, por lo tanto, los valores de energía que puede adquirir el dipolo al someterle a un campo magnético son: $E = \pm 1/2 g \beta_e H_z$, denominados niveles de Zeeman [18].

Por otro lado, en una sustancia en estado sólido, por ejemplo, un sistema policristalino, el valor de g efectivo depende de la orientación de la especie paramagnética respecto al campo, lo que se describe asignando a g un carácter de tensor. Las características del tensor g , dependen de la simetría del orbital en que se encuentre el electrón desapareado y proporcionan información físico-química relevante sobre la especie paramagnética estudiada que puede obtenerse a partir de los espectros experimentales.

Una interesante aplicación en fotocatalisis heterogénea, consiste en la utilización de esta técnica para detectar las cargas foto-generadas, es decir, los centros paramagnéticos generados a partir de la radiación UV del semiconductor. En este sentido, la irradiación UV del TiO₂ en vacío a bajas temperaturas revela señales características de los e⁻ foto-generados de la banda de conducción atrapados en los estados localizados Ti³⁺, así como la de los h⁺ foto-generados en la banda de valencia localizados en centros O⁻, formados según el siguiente esquema de reacción (Ec. 2.8 y 2.9) [19]:



* El estudio mediante espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR) fue llevado a cabo en el departamento de Ciencia de materiales de la Universidad Degli Studi di Milano (Bicocca) por el Dr. Massimiliano D'Arienzo. Las medidas fueron realizadas en un equipo Bruker EMX operado en la frecuencia de banda X (9.5 GHz) y dotado de un criostato Oxford que opera en el rango de 4-298 K. La muestra fue colocada en un tubo de cuarzo conectado a un sistema de alto vacío. Los espectros fueron adquiridos en condiciones de vacío (10⁻⁵ mbar) a 130 K, antes y después de la irradiación UV del interior de la cavidad a la misma temperatura. La frecuencia de modulación fue de 100 KHz, amplitud de la modulación 25 G, y la potencia de las microondas fue 2-5 mW. Como fuente de irradiación se empleó una lámpara UV de Xe (150 W, Oriol) focalizando la radiación en la muestra situada en la cavidad con una fibra óptica (∅_{int}=0.3 cm). Para la determinación de los valores de g se usó DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidracilo). La concentración de spin fue obtenida mediante la doble integración de las líneas de resonancia. La simulación de los espectros fue llevada a cabo usando el programa SIM 32.

2.2.3 Análisis morfológico y textural

En catálisis heterogénea las interacciones entre el catalizador sólido con los reactantes en fase líquida es fundamental. En este contexto los dos factores que deben ser tenidos en cuenta a la hora de analizar la capacidad de la adsorción son el área superficial y la estructura porosa del material [20].

En este ámbito, se han empleado tres técnicas que proporcionan la caracterización completa del análisis textural y morfológico de los catalizadores: Isotermas de adsorción-

desorción de N₂, porosimetría en intrusión de mercurio y microscopía electrónica de barrido.

2.2.3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ consiste en la adsorción de nitrógeno en fase gas sobre la superficie del sólido a temperatura constante, esta técnica proporciona información sobre el área superficial y la estructura porosa del sólido.

El procedimiento generalmente se lleva a cabo introduciendo cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, de este modo cada punto de la isoterma corresponde al punto de equilibrio entre el volumen de gas adsorbido y la presión relativa del gas (P/P_0). Para cada sólido la forma de la isoterma y el ciclo de histéresis se relaciona con las distintas interacciones entre el N₂ y la superficie del sólido. En este sentido, en la literatura se pueden encontrar seis tipos distintos de isotermas (I-VI) según la clasificación de la IUPAC [21]. En general los materiales de TiO₂ suelen ser mesoporosos (tamaño de poro entre 2 y 50 nm) y presentar isotermas tipo IV, que se caracterizan por mostrar un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos.

Para la determinación de la superficie específica (S_{BET}) se ha empleado en el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [22] (método BET), que relaciona el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa del gas en el sólido según la siguiente ecuación [20]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m c} \quad (2.10)$$

donde P es la presión de equilibrio, P_0 la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P_0 , V_m el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción. El método BET se aplica al rango de presiones relativas que se ajustan a una recta en la representación de $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 .

Una vez calculado el volumen de la monocapa (V_m), es posible calcular la superficie específica a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (2.11)$$

donde S_{BET} es el área superficial o superficie específica, V_{mol} es el volumen molar del gas en condiciones normales ($22.414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), A_m es la sección ocupada por la molécula adsorbida (según la IUPAC 0.162 nm^2 para el N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$) y N el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Asimismo, para determinar la distribución de tamaño de poro se empleó el método basado en el modelo BJH de Barrett, Joyner y Halenda [23], que permite estimar el tamaño de poro a partir de las isotermas de adsorción.

Los equipos utilizados en esta memoria son:

* Equipo Micromeritics Tristar 3000. Las muestras se desgasificaron durante 20 horas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en un vacío máximo de 10^{-4} bar para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies adsorbidas. El análisis isoterma se realizó a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 K).

* El análisis de las muestras de la serie SCS, resultados correspondientes al capítulo 4.2, se llevó a cabo en un Quantachrome Autosorb-1. Las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de evacuación de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h.

2.2.3.2 Porosimetría de intrusión de mercurio

La porosimetría de intrusión de mercurio se desarrolló para determinar el volumen y distribución del tamaño de poros de sólidos en el rango de los macroporos ($d > 50 \text{ nm}$), donde la adsorción de gases no puede ser aplicada. Debido a que el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido es mayor de 90° , se requiere un aumento de la presión para forzar el llenado de los poros. Washburn [24] desarrolló una ecuación aplicable a poros ideales cilíndricos, que relaciona el diámetro de poro (d_p) y la presión P necesaria para introducir el mercurio a partir del ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido ($\theta = 140.3^\circ$, según la IUPAC) y la tensión superficial del mercurio ($\gamma = 484 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

* El análisis de la porosimetría de mercurio se realizó en un porosímetro Fisons Instruments Pascal, que consta de dos módulos, 140 y 240. La muestra fue previamente secada a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 horas con el fin de eliminar el agua ocluida en los poros. El Pascal 140 se utilizó para la preparación de la muestra y para la medida de la porosidad en la región ultra-macroporosa ($15.000\text{-}120.000 \text{ nm}$ de diámetro), trabajando a baja presión, en el rango entre $0.1\text{-}400 \text{ kPa}$. El Pascal 240 se empleó en la determinación de

volumen total y tamaño de poro con diámetro entre 7 y 15000 nm, mediante la intrusión de mercurio en el intervalo de presión entre 0.1-200 MPa.

2.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) proporciona información sobre la estructura y morfología de una muestra a nivel micrométrico, y permite caracterizar el tamaño de partícula, el estado de agregación o la morfología de una muestra.

En un microscopio electrónico de barrido, un haz delgado de electrones acelerados, (energías desde cientos de eV hasta decenas de keV) pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada dando lugar a la re-emisión de electrones secundarios que son recogidos mediante un detector. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

* El equipo utilizado en este trabajo fue un microscopio electrónico de barrido Hitachi Tablet Microscope TM-1000 acoplado a un analizador EDX (SwiftED, Oxford Instruments). Se empleó un voltaje de 15 kV y se trabajó con un número de aumentos máximo de 10000x. Las muestras, sin modificación previa, se fijaron en el porta-muestras con una cinta adhesiva.

2.2.4 Análisis químico superficial

El análisis de la naturaleza química superficial permite comprender y evaluar el comportamiento de una muestra en la reacción química estudiada. En este trabajo, con la finalidad de evaluar algunas de las propiedades superficiales se han llevado a cabo análisis mediante isothermas de adsorción de NH₃, pH de slurry o mediante técnicas espectroscópicas de infrarrojo.

2.2.4.1 Isothermas de adsorción de NH₃

La determinación de la acidez en la superficie de un sólido es una característica muy relevante a la hora de analizar el comportamiento catalítico de un material. Así, por ejemplo, la acidez superficial de un semiconductor afecta a la adsorción de los distintos

sustratos, a la separación de las cargas foto-generadas y, en definitiva, a la actividad fotocatalítica [25].

El carácter ácido de la superficie de los catalizadores heterogéneos se puede analizar a través de la adsorción de moléculas básicas. En este trabajo se empleó la adsorción de NH_3 como molécula sonda para la caracterización de la acidez de la superficie del TiO_2 , de este modo, a partir de la interpretación de las isotermas de adsorción de NH_3 se obtuvo el valor total de la acidez superficial del sólido catalítico.

* Las isotermas de adsorción/desorción de amoníaco fueron medidas en un aparato ASAP-2010C. Tras la desgasificación durante 18 h a $340\text{ }^\circ\text{C}$, las muestras se expusieron a una corriente gaseosa de NH_3 a presiones relativas entre 0.01-0.25 a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (fisisorción + quimisorción). A continuación las muestras fueron nuevamente desgasificadas durante 4 h a $30\text{ }^\circ\text{C}$ y se realizó una segunda isoterma de adsorción de amoníaco (fisisorción de amoníaco). La diferencia del volumen de gas adsorbido, obtenido por diferencia entre las dos isotermas, corresponde al NH_3 retenido por quimisorción, y sirve para evaluar el número total de centros ácidos superficiales, expresados como mEqH^+ por gramo de catalizador.

2.2.4.2 Medida del pH de slurry

En el caso de reacciones en fase líquida una buena medida indicativa del carácter ácido o básico de la superficie es la determinación del pH de la suspensión acuosa del sólido. Este pH es lo que la bibliografía anglosajona se define como “pH *slurry*”.

Cuando un dióxido de titanio se dispersa en un medio acuoso, las moléculas de agua pueden ser adsorbidas sobre la superficie del catalizador. El proceso de solvatación de la superficie del TiO_2 precede al de transferencia de protones, y por lo tanto, los grupos hidroxilo se transforman tras la hidratación en grupos Ti-OH . Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH^- o H^+ [26], de manera, que el pH de un óxido de titanio disperso en una solución acuosa que capte H^+ , tendrá una superficie de carácter básico dando lugar a un pH de slurry básico. Del mismo modo, un dióxido de titanio que acepte OH^- del agua tendrá una superficie de carácter ácido y el pH de slurry tenderá a acidificarse.

* Las medidas del pH de la disolución acuosa se llevaron a cabo suspendiendo 0.5 g de sólido en 10 mL de agua milliQ, con agitación constante y en un recipiente cerrado.

Transcurrido un tiempo de 24 h se separó el sólido mediante filtración, y se midió el pH del agua filtrada [27].

2.2.4.3 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

La espectroscopía de infrarrojo analiza las interacciones entre la materia y la radiación infrarroja, generalmente en el intervalo de números de onda entre 200 y 4000 cm^{-1} [28]. Esta técnica se fundamenta en la absorción de fotones con energías correspondientes a la región del infrarrojo, que generan en las moléculas una transición a un estado vibracional de mayor energía. Ello permite la identificación de las especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el infrarrojo [28].

En el caso del TiO_2 , para reducir la insaturación en la superficie se produce la retención de moléculas de H_2O o la adsorción disociativa de las mismas, lo que da lugar a la presencia de grupos OH superficiales que pueden ser extraordinariamente importantes en la reacción fotocatalítica. En este sentido, la espectroscopía infrarroja puede proporcionar información sobre el tipo de interacción del agua con la superficie, así como de la densidad de grupos OH superficiales [29].

Por otro lado, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS), basada en la interferencia entre dos haces radiación, reduce el tiempo de adquisición y da lugar a espectros con una mayor relación señal/ruido en comparación a otras técnicas espectroscopías convencionales. La reflectancia difusa es la herramienta más adecuada para medir espectros de sólidos en polvo que presentan absorción elevada. En el proceso, un espejo elipsoidal recoge la radiación dispersada en todas las direcciones por las partículas orientadas al azar, y dirige esta radiación hacia un detector. Los espectros así obtenidos no presentan relación numérica directa entre la intensidad de las bandas y la concentración y no pueden ser comparados, por ello, se emplea la función de Kubelka-Munk para corregir estas diferencias.

* El equipo utilizado fue un espectrómetro infrarrojo Bruker EQUINOX 55 FT-IR equipado con un detector MCT refrigerado por nitrógeno líquido en el modo de reflectancia difusa (DRIFTS).

2.2.5 Caracterización de la suspensión en fase acuosa

En los procesos de fotocatalisis heterogénea aplicados a la eliminación de contaminantes en fase acuosa, el catalizador se encuentra suspendido en la fase acuosa en forma de partículas (agregados cristalinos), cuyo tamaño puede oscilar entre decenas de nanómetros hasta centenares de micras. En este contexto, la caracterización de la suspensión permite, entre otros aspectos, conocer el estado de agregación del TiO₂ y la carga superficial, que afecta a la dispersión y absorción de la luz, al acceso y la interacción de los reactantes, o a otros aspectos de carácter operacional, como la velocidad del proceso de sedimentación del sólido durante la separación y recuperación del catalizador.

2.2.5.1 Medida de la movilidad electroforética

En una suspensión acuosa de TiO₂, los grupos Ti-OH superficiales pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ o H⁺, según el siguiente esquema [26] (Ec. 2.12, 2.13):



por lo tanto, los iones H⁺ y OH⁻ del agua determinan, fundamentalmente, la carga de la superficie del TiO₂. El punto de carga nula (PZC, *Point of Zero Charge*) se definirá como el pH del medio en el cual la carga total de la superficie del TiO₂ es nula de manera que, a un pH por debajo del PZC la superficie estará cargada positivamente, y un pH superior, lo estará negativamente. El conocimiento del PZC es muy relevante, ya en este punto se alcanzará el mayor estado de agregación del material en fase acuosa, además indica el sentido de la carga de la superficie del TiO₂ en función de pH del medio. Todos estos factores afectan, como se ha comentado anteriormente, a la interacción con los reactantes, a la absorción o dispersión de la luz, o a la sedimentación del material.

La determinación del PZC se llevó a cabo mediante medidas de movilidad electroforética. Esta técnica se fundamenta en el hecho de que las partículas cargadas en una suspensión en un medio iónico se mueven cuando sobre ellas se aplica un campo eléctrico. Además la dirección en la que se mueven indica si éstas se encuentran cargadas positiva o negativamente. De este modo, para la determinación del PZC el análisis de la movilidad de electroforética se llevó a cabo a través de la variación del pH de las suspensiones desde un pH ácido (pH~3) hasta un pH básico adicionando las cantidades

necesarias de HCl y NaOH. De este modo, con la ayuda de un microscopio se determinó el pH en el que se alcanzó movilidad cero, pH que correspondiente al PZC.

* El equipo utilizado para estas medidas de movilidad electroforética fue un Zeta-Meter 3.0 acoplado a un microscopio estereoscópico Unitron FSB-4X, una celda de electroforesis de cuarzo (GT-2), un ánodo de Mo y un cátodo de Pt. Durante los análisis 20-30 mg de muestra fueron suspendidos en 200 mL de una disolución 2 mM de KCl en un vaso conectado a un pH-metro. El voltaje aplicado durante las medidas de movilidad fue 300 mV.

2.2.5.2 Difracción láser

La difracción láser permite determinar el tamaño de partícula en suspensión, que puede ser denominado como el tamaño de partícula hidrodinámico. En este trabajo se empleó un equipo MasterSizer S, (*Malvern*). El equipo de medida hace incidir en la muestra un haz láser monocromático que es difractado por las partículas de la muestra a ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de las partículas. El haz dispersado es recogido por un conjunto de detectores que operan como una transformada de Fourier, finalmente la señal de los detectores se amplifica y es digitalizada y tratada con software que emplea la teoría de Mie para obtener el diámetro de partícula medio y la distribución de tamaño de partícula hidrodinámico.

A este respecto, se debe tener en cuenta que los cálculos suponen esfericidad en la forma de las partículas, y las partículas en suspensión están constituidas por agregados de diversa morfología, por lo que el tamaño medio y la distribución no deben ser tomadas como medidas exactas, si no como medidas aproximadas. Asimismo, el tamaño de partícula hidrodinámico depende del pH del medio, y es mayor cuanto más cerca se encuentre del PZC.

* El equipo empleado para la determinación del tamaño de partícula hidrodinámico y su distribución fue un Mastersizer S (*Malvern*), perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC). La determinación de las distribuciones de tamaño de partícula se realizaron por el método de difracción con un láser de He-Ne caracterizado por una $\lambda=632,8$ nm. Las medidas se llevaron a cabo en agitación al pH natural de las suspensiones (pH~5.8).

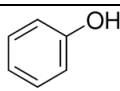
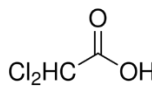
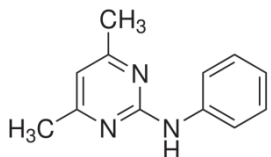
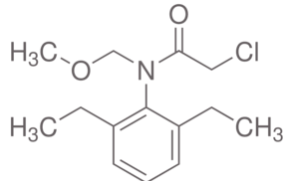
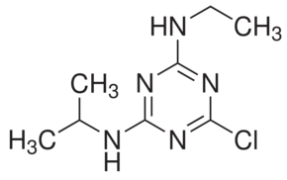
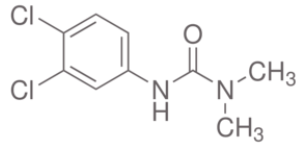
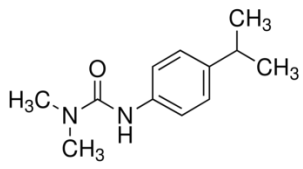
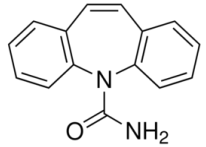
2.3 Medida de la actividad fotocatalítica

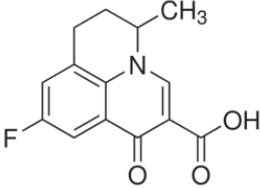
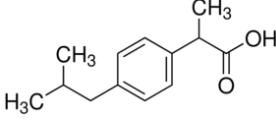
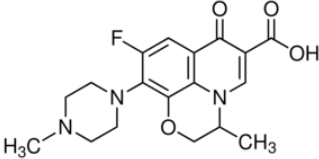
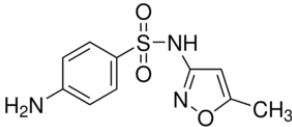
En este apartado se describen los reactivos, reactores fotocatalíticos, procedimientos y técnicas analíticas utilizados en los diversos estudios de actividad fotocatalítica que comprenden esta memoria.

2.3.1 Contaminantes empleados en este trabajo

Los contaminantes estudiados en los ensayos de actividad fotocatalítica se detallan en la tabla 2.4, donde se indica la casa comercial, la pureza y la estructura química de los 12 compuestos estudiados a lo largo de este trabajo.

Tabla 2.4 Contaminantes empleados en los ensayos de degradación fotocatalítica

Reactivo	Estructura química	Proveedor	Pureza
Fenol (C ₆ H ₅ OH)		<i>Panreac</i>	99.5 %
Ácido dicloroacético (Cl ₂ CHCOOH)		<i>Riedel-de Haën</i>	≥ 99 %
Pirimetanil (C ₁₂ H ₁₃ N ₃)		<i>Aragonesas-Agro SA Scala®</i>	Suspensión comercial 40 % (p/v)
Alacloro (C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂)		<i>Aragonesas Agro S.A.</i>	95 %
Atrazina (C ₈ H ₁₄ ClN ₅)		<i>Ciba-Geigy</i>	95 %
Diuron (C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O)		<i>Aragonesas Agro S.A.</i>	98.5 %
Isoproturon (C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O)		<i>Aragonesas Agro S.A.</i>	98 %
Carbamazepina (C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂)		<i>Fluka</i>	Análisis

<p>Flumequina (C₁₄H₁₂FN₃O₃)</p>		<p><i>Fluka</i></p>	<p>Análisis</p>
<p>Ibuprofeno (C₁₃H₁₈O₂)</p>		<p><i>Sigma-Aldrich</i></p>	<p>Análisis</p>
<p>Ofloxacina (C₁₈H₂₀FN₃O₄)</p>		<p><i>Fluka</i></p>	<p>Análisis</p>
<p>Sulfametoxazol (C₁₀H₁₁N₃O₃S)</p>		<p><i>Fluka</i></p>	<p>Análisis</p>

2.3.2 Reactores fotocatalíticos de laboratorio

En esta memoria han sido utilizados dos reactores fotocatalíticos de laboratorio en los que se emplean lámparas como fuente de irradiación artificial. El primer reactor de laboratorio, sin recirculación y con fuente de radiación externa, ha sido empleado en los estudios de actividad fotocatalítica correspondientes al capítulo 3 y 4.1 de este trabajo. El segundo reactor de laboratorio, con recirculación y provisto de lámpara de inmersión, ha sido empleado en el estudio de actividad fotocatalítica correspondiente al capítulo 4.2.

2.3.2.1 Reactor de laboratorio sin recirculación

El equipo de reacción empleado en los resultados correspondientes al capítulo 3 y capítulo 4.1 es un fotorreactor tipo *slurry* semicontinuo de Pyrex con forma cilíndrica. El oxidante en fase gas se burbujea de manera continua a través de una fritada de vidrio poroso a la solución acuosa, que contiene partículas de catalizador en suspensión. El fotorreactor está situado en el centro de un Multirays Apparatus (Helios Italquartz), consistente en una cámara con 10 posiciones de irradiación en las que se fijan 10 lámparas fluorescentes (15 W por fluorescente) que rodean al fotorreactor (fuente de irradiación externa). La superficie interior de la cámara está recubierta por una lámina de aluminio que garantiza un mayor aprovechamiento de la radiación. Se han empleado dos tipos de lámparas: fluorescentes Blacklight blue (OSRAM), que presentan una banda de emisión en la región UV-A, centrada en 360 nm, y fluorescentes Daylight, que emiten en el rango visible con una distribución espectral similar a la del espectro solar.

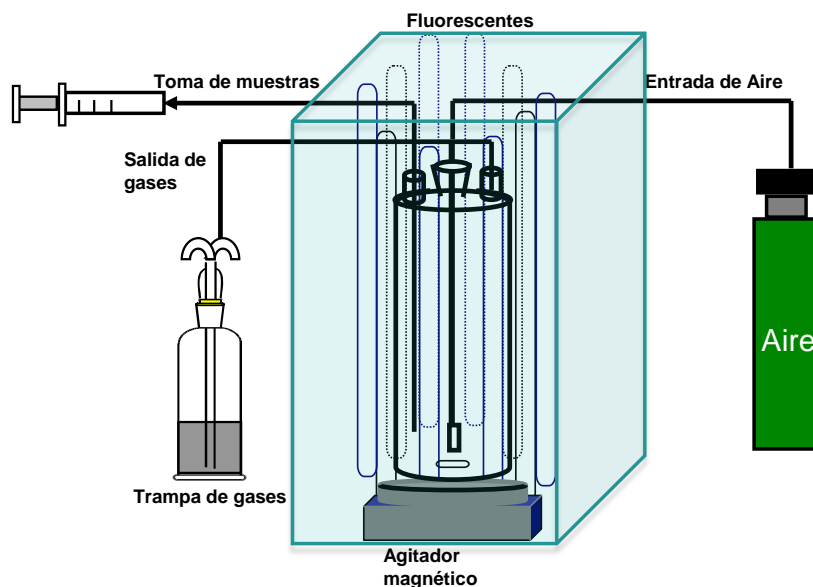


Figura 2.4 Esquema del reactor de laboratorio sin recirculación (Multirays)

Como se puede observar en el esquema de la figura 2.4, se diseñó un reactor provisto de tres puertos de entrada en la parte superior, uno para la toma de muestras, otro para la entrada del aire, y el tercero para la salida de gases. Un agitador magnético garantiza la correcta uniformidad de la mezcla. Para todas las reacciones se utilizó 1L de volumen total de reacción y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C gracias al sistema de ventilación dispuesto en la parte superior de la cámara.

En las medidas de actividad, el catalizador en suspensión y el contaminante se mantuvieron en agitación durante un periodo inicial de 30 min sin irradiación con el fin de evaluar el efecto de adsorción del contaminante. El tiempo total de irradiación fue, en todos los casos de 300 min, tomándose muestras a distintos tiempos de reacción mediante una jeringa. Finalmente, las muestras se filtraron mediante filtros de jeringa PTFE (Teknokroma, $\phi=25$ mm, 0.45 μm).

2.3.2.2 Reactor de laboratorio con recirculación

Los resultados de actividad fotocatalítica correspondientes al capítulo 4.2, fueron llevados a cabo en un reactor tipo *slurry* de pyrex con recirculación, en el que se empleó un volumen total de reacción de 600 mL. Una lámpara UV de inmersión de Hg de alta presión (125 W) fue emplazada en un cilindro coaxial de cuarzo como fuente de irradiación interna. Una camisa de refrigeración externa permitió mantener la temperatura de la suspensión constante a través de la circulación de agua fría. Durante la irradiación, el

reactor fue revestido de papel de aluminio con el fin de incrementar la eficiencia de la iluminación y evitar la exposición ocular a la radiación UV. El esquema del fotorreactor se puede observar en la figura 2.5.

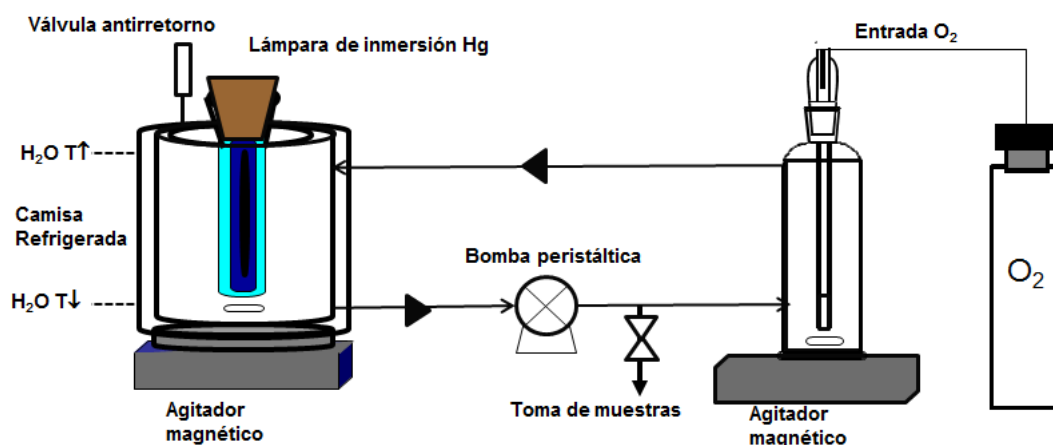


Figura 2.5 Esquema del reactor de laboratorio con recirculación

En los ensayos de actividad se suspendieron 160 mg de TiO_2 en 600 mL de una disolución de $121 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol (~ 90 ppm de TOC). Antes del comienzo de la irradiación la mezcla fue recirculada mediante una bomba peristáltica ($Q_{\text{recirc}} = 14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) y saturada en oxígeno (agente oxidante) introduciendo un caudal constante de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a través de una frita de vidrio poroso. Durante la irradiación se tomaron muestras de 6-10 mL en los tiempo seleccionados, separando el catalizador mediante centrifugación para su posterior análisis.

2.3.3 Fotorreactores solares: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)

En esta memoria se han empleado dos reactores solares de Captadores Parabólicos Compuestos (CPC). El primero de ellos cuenta con un volumen de trabajo de 4.5 L y está emplazado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC. El segundo es un CPC a escala planta piloto de 32 L de volumen de reacción ubicado en la Plataforma Solar de Almería, PSA-CIEMAT.

La geometría de los colectores CPC utilizados se muestra en la figura 2.6. A este respecto, los colectores CPC para fotocátalisis solar, optimizados por Blanco y Malato [30], poseen un ángulo de aceptación de la radiación de 90° , lo que les confiere un factor de concentración de 1 sol ($\text{FC}=1$). La superficie reflectora, fabricada con aluminio altamente

anodizado, hace posible que prácticamente toda la radiación, directa y difusa, que alcanza el área de apertura sea redistribuida por la parte del tubo que no está directamente iluminada [31,32]. Se trata, por tanto, de sistemas colectores sin concentración.

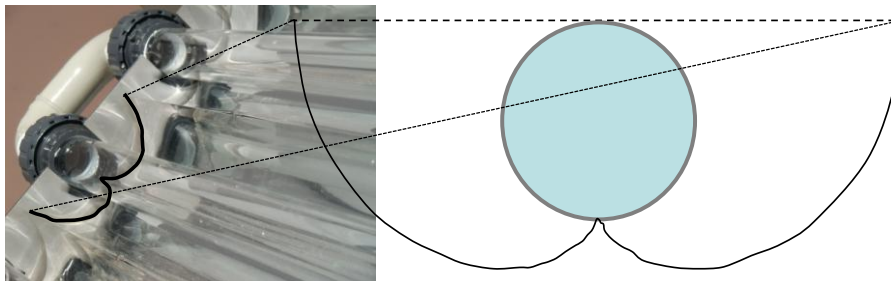


Figura 2.6 Sección transversal del reflector y del tubo de borosilicato en un Captador Parabólico Compuesto (CPC) con un ángulo de aceptación de 90° ($FC=1$)

El protocolo seguido durante los experimentos en los reactores CPC fue similar al de los reactores de laboratorio. En este sentido, la disolución con el contaminante o contaminantes se mantuvo en recirculación durante 15 minutos en oscuridad, tras este periodo se añadió el catalizador, y la suspensión se dejó en recirculación durante otros 15 minutos hasta alcanzarse la homogeneización en el sistema. Una vez transcurrido el tiempo de homogeneización se tomó una muestra inicial y se descubrió el reactor, comenzando así el periodo de irradiación y la adquisición de datos de irradiación solar.

2.3.3.1 Fotorreactor solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC) de 4.5 L

El fotorreactor solar CPC de 4.5 L (Ecosystem, S.A.), se empleó en los resultados obtenidos en el capítulo 5.1. Se trata de una planta piloto ubicada en el campus de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) (Latitud Local: 40°). En la figura 2.7 se puede observar el esquema de la planta CPC de 4.5 L y en la tabla 2.5 se recogen las características del sistema.

El fotorreactor solar posee un único módulo de colectores CPC, de 0.25 m^2 de área irradiada, donde se exponen 4 tubos de borosilicato conectados en serie (32 mm de diámetro, 1.4 mm de espesor y 660 mm de longitud) con sus respectivos espejos CPC de aluminio anodizado. El módulo está fijado a una estructura inclinada 45° . El volumen total irradiado en el interior de los tubos de borosilicato es 1.8 L. La suspensión fue recirculada mediante una bomba centrífuga de arrastre electromagnético (Panworld NH-50 PX) que proporciona un caudal de trabajo de $17 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, dicha bomba se seleccionó con el fin de

obtener un flujo en régimen turbulento en el interior de los tubos ($Re > 10000$), por donde circula la mezcla irradiada hasta un tanque de 7 L de capacidad, que actúa como tanque agitado continuo. Todas las conducciones (codos, tubería, válvulas) son de polipropileno (PP).

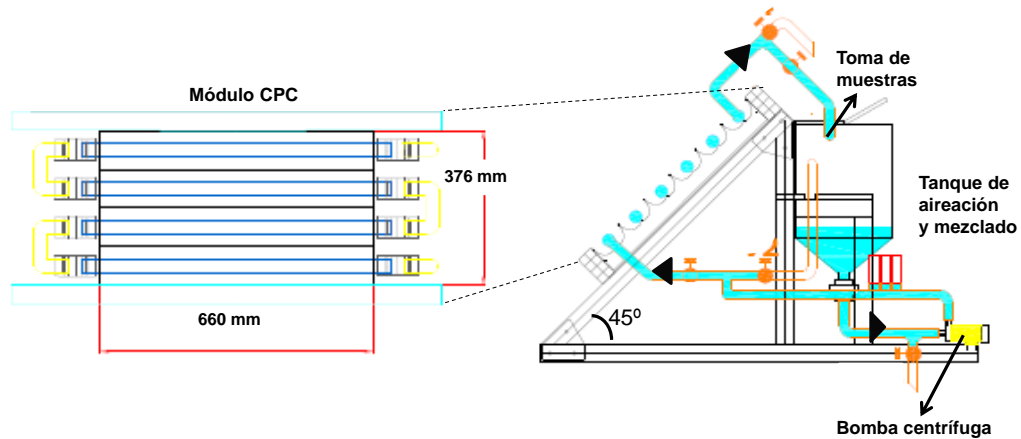


Figura 2.7 Fotoreactor solar CPC de 4.5 L. Sección frontal del módulo CPC (Izquierda); sección transversal del fotorreactor (derecha)

Asimismo, la planta tiene insertados tres sensores de medición de pH, oxígeno disuelto y temperatura que son recogidos por un Multímetro (4.4 Multimeter 44, Crison S.A.). Finalmente, en la misma inclinación de CPC se dispone de un radiómetro UV-A de banda ancha que indica la potencia solar instantánea y la energía acumulada en el sistema en dicha región del espectro.

Tabla 2.5 Características de fotorreactor CPC de 4.5 L

Reactor solar CPC 4.5 L	
Número de tubos borosilicatos	4
Área total irradiada (m^2)	0.25
Longitud expuesta por tubo (m)	0.66
Diámetro externo del tubo (m)	0.032
Espesor de la pared del tubo (m)	0.0014
Volumen irradiado (L)	1.8
Volumen de total trabajo (L)	4.5
Caudal de recirculación ($L \cdot min^{-1}$)	17
Inclinación del colector	45°
Factor de concentración del colector CPC (FC)	1 sol

2.3.3.2 Planta piloto solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC) de 32 L

La planta piloto solar de 32 L de volumen de trabajo se encuentra ubicada en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería (PSA) (Latitud Local: 37 °), cuyo diagrama de flujo y fotografía se puede observar en las figuras 2.8 y 2.9, respectivamente.

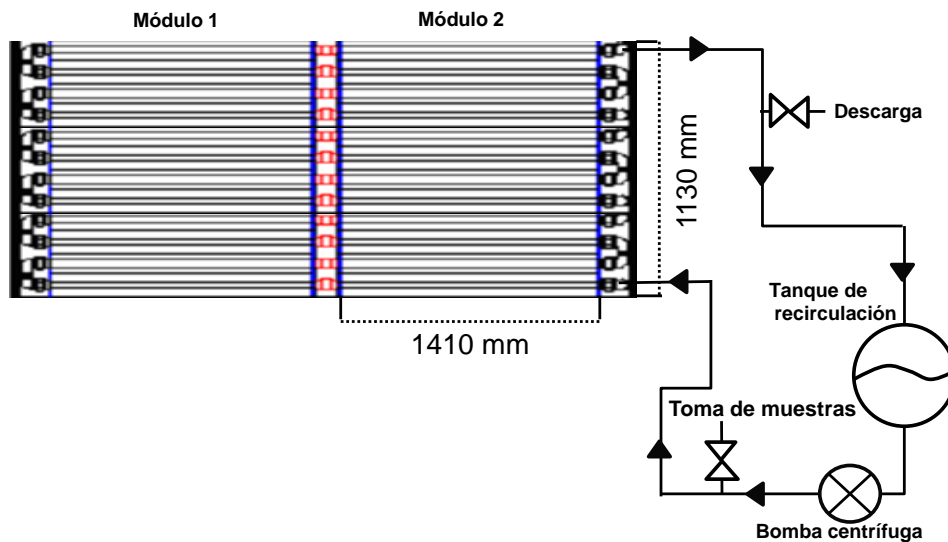


Figura 2.8 Diagrama de flujo de la planta piloto solar CPC de 32 L

La planta piloto está constituida por dos módulos de Captadores Parabólicos compuestos (CPC), que en suma comprenden un área irradiada total de 3.2 m², y que constan de 24 tubos de vidrio Pyrex conectados en serie montados sobre la superficie colectora reflectante de aluminio anodizado. Los módulos se asientan sobre una estructura inclinada 37°, de acuerdo a la latitud local (Tabernas, Almería) como se puede apreciar en la fotografía 2.9).

El diseño hidráulico en modo de operación discontinuo (figura 2.8) cuenta con una bomba centrífuga (PanWorld, NH-100 PX) que impulsan el fluido a través de la sección irradiada hasta un tanque de recirculación y mezclado, desde donde es de nuevo recirculado a los captadores. El caudal proporcionado fue ~22 L·min⁻¹, asegurando un flujo en régimen turbulento ($Re > 10000$). El tanque de mezclado es un balón esférico, cuyo detalle se puede apreciar en la figura 2.9 (abajo derecha), donde la entrada produce un salto de agua que busca favorecer la saturación de oxígeno en el líquido. Los tubos opacos son de HDPE (polietileno de alta densidad). Las características de la planta piloto están recogidas en la tabla 2.6.

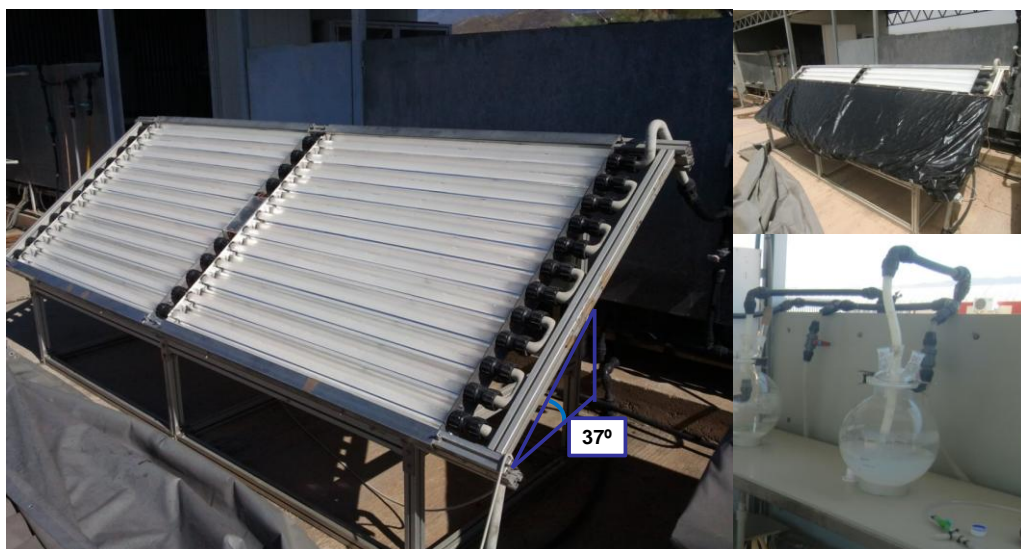


Figura 2.9 Módulos colectores CPC de la planta piloto solar CPC de 32 L durante un ensayo (izquierda). Tanque de recirculación y mezcla (derecha abajo). Planta piloto solar CPC de 32 L modificada durante los ensayo de degradación de microcontaminantes emergentes (derecha arriba)

Tabla 2.6 Características de Planta solar de CPC de 32 L y de la planta solar CPC de 32 L modificada

	Planta solar CPC 32 L	Planta piloto solar modificada 32 L*
Tubos borosilicato (Nº)	24	6
Área total irradiada (m²)	3.2	0.8
Longitud expuesta por tubo (m)	1.41	1.41
Diámetro externo del tubo (m)	0.032	0.032
Espesor de la pared del tubo (m)	0.0014	0.0014
Volumen irradiado (L)	22.6	5.7
Volumen de total trabajo (L)	32	32
Caudal de recirculación (L·min⁻¹)	22	22
Inclinación del colector	37°	37°
Factor de concentración del CPC (FC)	1 sol	1 sol

* Configuración de la planta de la solar CPC de 32 L para los experimentos de degradación de microcontaminantes emergentes

* Planta piloto solar CPC de 32 L modificada:

Es preciso señalar aquí que durante los experimentos de degradación de los contaminantes emergentes, la velocidad de degradación no permitió obtener un número de datos suficiente para el seguimiento de la reacción con la configuración inicial del reactor CPC ($V_{TOTAL}=32$ L, $V_{irradiado}=22$ L). Para solventar este problema se disminuyó la relación

entre el volumen irradiado (V_i) y el volumen total (V_T). Con este objetivo, durante la operación en estos ensayos se cubrió el 75 % del área irradiada del colector, en la fotografía 2.9 se puede observar el detalle del modo de operación en este caso (fotografía superior derecha). Asimismo, en la tabla en la tabla 2.6, se recogen las especificaciones del reactor CPC modificado.

2.3.3.3 Normalización de la luz solar

El hecho de que la radiación solar varíe a lo largo del día, a lo largo de la época del año, o a causa de las condiciones meteorológicas, hace necesario el seguimiento de la radiación solar y su normalización durante los experimentos para comparar resultados de actividad llevados a cabo en días distintos.

Con esta finalidad se han empleado dos radiómetros UV-A con los que fueron adquiridos los datos de irradiación ($W \cdot m^{-2}$) de manera continuada durante los experimentos de actividad fotocatalítica. El fotorreactor CPC de 4.5 L dispone de un radiómetro UV-A de banda ancha de tipo fotométrico (fotodiodo de Si de espectrometría de precisión) con un máximo de medición a 330 nm, un rango de respuesta entre 290 y 370 nanómetros, y se encuentra emplazado con un grado de inclinación idéntico al del colector CPC de 4.5 L (45 °) (fotografía 2.10 izquierda). Por su parte, el radiómetro empleado para la normalización de la luz solar en la planta piloto CPC de 32 L es un radiómetro UV banda ancha (Kipp&Zonen modelo CUV3) con un máximo de medición a 330 nm, un rango de respuesta entre 285 y 400 nm, que se encuentra inclinado (37°), al igual que los módulos colectores (fotografía 2.10 derecha).



Figura 2.10 Radiómetro del fotorreactor CPC de 4.5 L (izquierda). Radiómetro de la planta piloto CPC de 32 L (derecha)

La normalización de la luz solar se puede llevar a cabo representando la concentración de los contaminantes en la fase acuosa en función de la radiación solar acumulada en el sistema Q_{UV} . Para ello, se utiliza una relación entre el tiempo experimental, el volumen del reactor, el área irradiada de los captadores y la densidad de la radiación medida por el radiómetro. De este modo, se puede usar la siguiente expresión (Ec. 2.14):

$$Q_{UV} = Q_{UVn-1} + \Delta t UV_G \frac{A_i}{V_t} \quad \Delta t = t - t_{n-1} \quad (2.14)$$

donde UV_G es el flujo promedio de la radiación UV incidente para un incremento de tiempo Δt , A_i corresponde al área irradiada y V_t al volumen total del reactor. Finalmente, los valores de Q_{UV} corresponden a la energía acumulada en el sistema por unidad de volumen ($\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$).

Sin embargo, frecuentemente puede ser más útil representar concentración de los contaminantes en función de un tiempo normalizado de irradiación. Para ello, es posible definir un valor medio de irradiación solar en un día soleado, en este caso $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, definiendo el tiempo de normalización a dicho valor promedio. El tiempo normalizado a $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (t_{30w}) de irradiación se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación (Ec 2.15):

$$t_{30w} = t_{30w,n-1} + \Delta t \frac{UV_G V_i}{30 V_t} \quad \Delta t = t - t_{n-1} \quad (2.15)$$

donde t_{30w} es la normalización del tiempo de irradiación a $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, UV_G es el flujo promedio de la radiación UV incidente para un incremento de tiempo Δt , A_i corresponde al volumen total irradiado, y V_t al volumen total del reactor.

En esta memoria se ha escogido el tiempo de irradiación normalizado a $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (t_{30w}) para representar los datos de actividad fotocatalítica.

2.3.3.4 Eliminación de los carbonatos en el agua natural

Durante algunos estudios de degradación en agua natural se planteó la eliminación de los carbonatos (inhibidores de la reacción fotocatalítica). El procedimiento consistió en la acidificación de 35 L de agua natural con una pequeña cantidad de H_2SO_4 (15 mL). El volumen tratado se mantuvo en recirculación constante durante 12 h en un bidón de 50 L de capacidad con ayuda de una bomba centrífuga. La eliminación de los carbonatos se pudo comprobar a través de la detección del Carbono Inorgánico Total (TIC),

asegurándose de que el TIC del agua natural tratada fuera menor de $5-10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El tratamiento con ácido provocó un descenso del pH de ~ 7.8 (agua sin tratar) a $\sim 5.5-6.5$ (agua libre de carbonatos).

2.3.4 Métodos y equipos de análisis

En este apartado se describen los métodos de análisis y los equipos empleados en el seguimiento de los contaminantes, y de las especies involucradas durante los experimentos de actividad fotocatalítica.

2.3.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) o ultra-alta resolución (UPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) o ultra-alta resolución (UPLC), se ha empleado en este trabajo para la separación y detección de la mayoría de los contaminantes estudiados. En términos generales esta técnica consiste en hacer fluir los analitos con la fase móvil hasta la fase estacionaria, donde son retenidos selectivamente, lo que permite su separación e identificación. Más específicamente, en la cromatografía en fase reversa emplea una fase móvil polar, y una fase estacionaria apolar (comúnmente líquidos apolares como octadecilsilano C18, enlazados covalentemente a partículas inertes de sílice) de modo, el tiempo de retención es mayor para las moléculas de naturaleza apolar, mientras que las moléculas de carácter polar dan lugar a menores tiempos de retención.

En esta memoria se han empleado tres equipos HPLC ó UPLC:

* HPLC 1: Para la detección y cuantificación del fenol y de los principales compuestos aromáticos: catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y resorcinol, así como para la determinación de la mezcla de pesticidas (alacoloro, atrazina, isoproturon, duiron), se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución HPLC de Varian (modelo 920-LC). El equipo consta de desgasificación a vacío, una bomba cuaternaria de pistón, un compartimiento termostatzado a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para la columna cromatográfica, un detector de diodos en fila UV/Vis y un sistema de inyección automática. Como fase estacionaria se ha utilizado una columna Nucleosil C18 de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño de partícula, 150 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro. Se inyectó un volumen de $45 \text{ }\mu\text{L}$ por muestra. Para la cuantificación se ha utilizado la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, obtenida previa calibración con disoluciones estándar del analito.

- Determinación fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y resorcinol. Fase móvil, metanol:agua ácida (0.1 % H_3PO_4) en proporción 20:80. Caudal de 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La detección de los compuestos se realizó a 275 nm.
- Determinación de la mezclas de pesticidas: diuron/alacloro: fase móvil, mezcla metanol:agua ácida (0.1 % H_3PO_4) en proporción 40:60 con un caudal de 0.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Atrazina/isoproturon: fase móvil, mezcla metanol:agua ácida (0.1 % ácido acético) en proporción 55:45. Caudal de 0.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La detección de los compuestos se realizó a 254 nm en caso del diuron, 225 nm en el alacloro y 240 nm para la atrazina y el isoproturon.

* HPLC 2: Para la detección del fenol (resultados correspondientes al capítulo 5.2) y el pirimetanil, se utilizó un cromatógrafo HPLC de Agilent Technologies (serie 1100), perteneciente a la plataforma solar de Almería (PSA). El equipo consta de desgasificación a vacío, una bomba cuaternaria de pistón, un compartimiento termostatzado a 30 °C para la columna cromatográfica, un detector de diodos en fila UV/Vis y un sistema de inyección automática. La columna cromatografía utilizada para la separación de los diferentes es una columna de fase reversa C18 (LUNA® 5 μm , 3x150 mm). El caudal de la bomba cuaternaria fue en todos los casos 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y un volumen de inyección de 20 μL .

- Para la detección del fenol se empleó un método isocrático. Fase móvil: mezcla metanol:agua ácida (0.1 % ácido fórmico) en proporción 42:58.
- Para la detección del primetanil se empleó un método isocarático. Fase móvil: mezcla metanol:agua ácida (0.1 % ácido formicol) en una relación 50:50. La detección de se realizó a 270 nm.

* UPLC: Para la detección de los microcontaminantes emergentes (carbamazepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina y sulfametoxazol) se empleó un equipo de cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución UPLC-UV de Agilent technologies, Palo Alto, CA (serie 1200). Los analitos fueron separados empleando una columna analítica de fase reversa C-18 (XDB-C-18, 1.8 μm , 4.6x50 mm) empleando como fase móvil un mezcla de acetonitrilo:H₂O (Ác. Fórmico 25 mM) con un caudal de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y un volumen de inyección de 100 μL . Asimismo, se empleó un gradiente desde una relación ACN: H₂O (Fórmico 25 mM) de 10:90 hasta una relación ACN:H₂O (Fórmico 25 mM) de 82:18 a los 12 min. La detección de los compuestos se realizó a 211, 248, 222, 295 y 267 nm para carbamazepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina y sulfametoxazol, respectivamente.

2.3.4.2 Cromatografía Iónica (CI)

La cromatografía iónica (CI) emplea columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico que dan lugar a un equilibrio de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo de la fase estacionaria. En función de la naturaleza del ión analizado, se pueden usar fases estacionarias de intercambio catiónico o de intercambio aniónico. La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua ultrapura Milli-Q) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. Generalmente se emplea un detector de conductividad, que registra cualquier aumento en la conductividad eléctrica de la fase móvil a medida que el analito va pasando por el detector.

En esta memoria se han empleado dos cromatógrafos iónicos:

* CI 1: Los ácidos orgánicos de cadena corta en la degradación del fenol, y los aniones cloruro, nitrato o nitrito correspondientes a la mezcla de pesticidas se han determinado mediante un cromatógrafo iónico (IC) con supresor de Metrohm (modelo 790 Personal IC). Se ha utilizado como fase estacionaria una columna modelo Metrosep A Supp 7. La fase móvil estaba constituida por una disolución de Na_2CO_3 de concentración 3.2 mM. Se emplea un caudal de $0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y la supresión se lleva a cabo con H_2SO_4 diluido. La detección de los compuestos se realiza mediante medidas de conductividad, mientras que la concentración se determinó previo calibrado teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y concentración.

* CI 2: La concentración de ácido dicloroacético y cloruros en disolución fue determinada mediante un Cromatógrafo iónico Dionex DX-600 perteneciente a la Plataforma Solar de Almería (PSA). El equipo está formado de un inyector automático, una bomba cuaternaria de gradiente, un horno termostaticado y un detector de conductividad. En primer lugar la fase móvil pasa a través de una trampa de aniones, para fluir a continuación a través de la columna cromatográfica (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 250 mm). El flujo fue $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y como fase móvil se utilizó una disolución $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 100 mM con gradiente. La concentración se determinó previo calibrado teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y concentración.

2.3.4.3 Electrodo selectivo de NH_4^+

La concentración de iones amonio durante los estudios de fotodegradación de pesticidas, se midió empleando un electrodo selectivo de amonio (CRISON GLP 22). Para la cuantificación, se llevó a cabo previamente una calibración con disoluciones estándar de NH_4Cl .

2.3.4.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC)

La concentración de carbono orgánico total (TOC) en disolución fue determinada mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC-V de Shimadzu (modelos CSH o TOC-5050^a) que mide la concentración de carbono total, carbono inorgánico y de carbono orgánico total por diferencia con los dos anteriores.

El TOC se determina oxidando la muestra a analizar con aire a 680°C en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El CO_2 formado en el proceso es cuantificado mediante un analizador de IR no dispersivo. Por otro lado, para la determinación de la concentración de carbono inorgánico, se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico al 25%, todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos se desprenden en forma de CO_2 , cuya concentración es de nuevo cuantificada en el detector de IR. Por diferencia se obtiene la concentración final de carbono orgánico total. Se han realizado calibrados para el carbono total con ftalato ácido de potasio, mientras que para el carbono inorgánico se utilizó carbonato y bicarbonato sódico anhidro.

2.4 Sedimentación

Los ensayos de sedimentación realizados en esta memoria se basan en la metodología propuestas por Fernández-Ibáñez *et al.* [26].

En este sentido, el dispositivo experimental preparado para realizar el estudio se muestra en la figura 2.11. Con anterioridad a la sedimentación, se preparó en una probeta de 1 L de capacidad la suspensión con la concentración de catalizador estudiada. Las suspensiones se mantuvieron en agitación durante 12 h hasta alcanzar la estabilización del pH. Una vez estabilizado se ajustaron las suspensiones al pH de estudio y comenzó el ensayo suprimiendo la agitación del sistema. El muestreo se realizó a través de una jeringa de 10 mL fijada a un tubo de silicona cuyo extremo se dispuso a la altura, que corresponden al llenado de 200 mL en la probeta de 1000 mL ($h = 7\text{ cm}$).

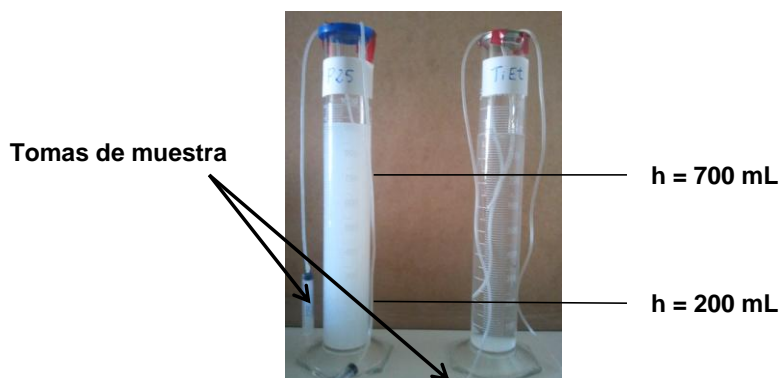


Figura 2.11 Ensayo de sedimentación, toma de muestras a dos alturas ($h=700$ mL; $h=200$ mL)

Finalmente, se estimó la velocidad de sedimentación, a través de la variación de la extinción luminosa a lo largo del tiempo de sedimentación. Para ello, se analizaron los muestras mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, UV2100 de doble haz) midiendo la absorbancia a 800 nm, longitud de onda en la que la extinción de la luz sólo se debe, en el caso de un suspensión de TiO_2 , a la dispersión (no hay absorción del sólido catalítico).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Technical information TI 1243 Titanium Dioxide P25 as Photocatalyst. <http://corporate.evonik.com> (Consultado : 05/2010)
- [2] M.J.Schwuger, K.Stickdorn, R. Schomacker. *Chemical Reviews* 95 (1995) 849-864
- [3] M. Sig Lee, G-D. Lee, S-S. Hong. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 4 (2003) 412-418
- [4] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 207-219
- [5] J.Klier, C.J.Tucker, T.H.Kalantar, D.P.Green, *Advanced Materials* 12 (2000) 1751-1757
- [6] J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 270-271 (2005) 329-334
- [7] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret. *Chemistry of Materials* 16 (2004) 6-11
- [8] N. Lakshminarasimhan, E. Bae, W. Choi. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 15244-15250
- [9] H.Y. Zhu, Y. Ian, X.P. Gao, S.P. Ringer, Z.F. Zheng, D.Y. Song, J.C. Zhao. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 6730–6736.
- [10] W. W. So, S. B. Park, S. J. Moon. *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998) 1219-1222
- [11] M. A. Anderson, M. J. Giesemann, Q. Xu. *Journal of Membrane Science* 39 (1988) 243-258
- [12] C.T. Dinh, T.D. Nguyen, F. Kleitz, T.O. Do. *ACS Nano* 3 (2009) 3737-3743
- [13] M. Faraldos, S. Pérez “*Difracción de Rayos X*” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna. Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 12
- [14] H. Zhang, J. F. Banfield. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481-3487
- [15] I. Díaz, L. Pascual “*Microscopía electrónica de materiales*” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna. Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 13

-
- [16] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez *Chemical Reviews* 104 (2004) 4063-4104
- [17] F. Fresno García “*Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocrystalino dopado con Sn*” Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [18] A. Martínez-Arias “*Espectroscopía de Resonancia Paramagnética electrónica (EPR)*” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna. Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 8
- [19] T. Berger, O. Diwald, E. Knözinger, M. Sterrer, J. T. Yates Jr. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 1822-1826
- [20] M. Yates “Área superficial, textura y distribución porosa” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna. Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 15
- [21] J. Habber. *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991) 1227-1246
- [22] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. J. Teller. *Journal of the American Chemistry Society* 60 (1938) 309-319
- [23] E. P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *Journal of the American Chemistry Society* 73 (1951) 373-380.
- [24] E. W. Washburn. *Proceedings of the National Academy of Science (USA)* 7 (1921) 115-116
- [25] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson. *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 647-653
- [26] P. Fernández-Ibáñez, F. Javier de las Nieves López, S. Malato Rodríguez “*Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico Solar de aguas*” Ediciones CIEMAT (2004).
- [27] S. Wang, G.Q. Lu. *Carbon* 36 (1998) 283-292
- [28] C. Márquez “*Espectroscopía Infrarroja (IR)*” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna. Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 4
- [29] M. D. Hernández Alonso “*Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocrystalino modificado con Zr*” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2006)

[30] J. Blanco, S. Malato (Eds.) “*Solar Detoxification*” UNESCO Publishing, Renewable Energies Series. (2003).

[31] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak. *Catalysis Today* 122 (2007) 137–149

[32] I. Oller “*Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica*” Tesis Doctoral. Universidad de Almería (2008)

Capítulo 3.

Estudio de la influencia de los parámetros operacionales

El proceso fotocatalítico está gobernado por distintos parámetros que afectan a la velocidad de foto-oxidación entre los que cabe destacar: la distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, concentración y tipo de agente oxidante, concentración de catalizador, pH del medio y temperatura. En este capítulo se analizarán todos estos parámetros de manera independiente y se definirán unas condiciones de operación estándar en las que poder llevar a cabo un estudio comparativo de los catalizadores preparados en esta memoria. Finalmente, se ha estudiado el papel que juega el tamaño de partícula hidrodinámico en la actividad fotocatalítica empleando dos catalizadores comerciales con la misma composición química e idénticas propiedades estructurales, pero con distinto tamaño de agregado morfológico.

En el proceso fotocatalítico el rendimiento cuántico (3.1) es relativamente bajo, ello es debido a que la mayoría de los pares e^-/h^+ foto-generados se recombinan rápidamente (~90%) [1,2].

$$\text{rendimiento cuántico } (\phi) = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas convertidas}}{n^{\circ} \text{ fotones absorbidos}} \quad (3.1)$$

Asimismo, se debe tener en cuenta que la eficiencia fotónica (3.2) es aún menor, pues del total de la radiación que llega al sistema, una parte es dispersada sin llegar a ser absorbida por el TiO_2 .

$$\text{eficiencia fotónica } (\xi) = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas convertidas}}{n^{\circ} \text{ fotones incidentes en el sistema}} \quad (3.2)$$

Por tanto, parece evidente que para el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea como una tecnología competitiva es preciso alcanzar un aumento de la eficiencia fotónica. Entre los estudios científicos que persiguen el aumento de la eficiencia fotónica, se pueden distinguir dos tipos de estrategias; la primera aborda la obtención de materiales basados en TiO_2 más foto-eficientes a través del estudio de la influencia de las propiedades físico-químicas del TiO_2 en el proceso, mientras que la segunda contempla el aumento de la eficiencia a través del diseño de los reactores fotocatalíticos, y de la optimización de los parámetros relativos a las condiciones de operación.

En este capítulo se analizarán los parámetros extrínsecos al catalizador, es decir, aquellos que no están estrictamente relacionados con las propiedades físico-químicas del TiO_2 . Con este objetivo, se estudiará el papel que juega cada uno de estos parámetros fundamentales en la eficiencia del proceso (distribución espectral e intensidad de la radiación, concentración y tipo de agente oxidante, concentración de catalizador, pH del medio o temperatura de reacción).

Asimismo, se ha analizado el efecto que tiene el tamaño de partícula en suspensión en el proceso fotocatalítico, en este contexto, aunque el estado de agregación del TiO_2 en fase acuosa puede considerarse una propiedad inherente (o intrínseca) al catalizador, está relacionada con los parámetros de operación. En este sentido, la agregación de las partículas en la fase acuosa, condicionada por el pH del medio, afecta fundamentalmente a la absorción y a la dispersión de la luz, a la adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador, e incluso, a la dinámica de las cargas foto-generadas en el fotocatalizador [1]. Para evaluar el efecto que tiene el tamaño de partícula en suspensión, se han estudiado dos catalizadores comerciales (TiO_2 P25 Aeroxide y TiO_2 P25/20 Aeroperl) que

poseen idénticas propiedades físico-químicas pero distinto tamaño de partícula morfológico. Su estudio ha permitido analizar la relación existente entre la concentración óptima del catalizador, su estado de agregación, y su eficiencia fotocatalítica.

El TiO₂ comercial P25 de la compañía Evonik-Degussa es utilizado como catalizador de referencia en los estudios científicos sobre fotocátalisis heterogénea debido a su elevada eficiencia en la oxidación fotocatalítica de distintos sustratos [3]. Las propiedades físico-químicas del TiO₂ P25, resumidas en la tabla 3.1, han sido determinadas a partir de estudios de caracterización que dieron lugar a una relación anatasa/rutilo de ~85/15, *band-gap* de 3.2 eV, diámetro medio de cristal de ~20 y 30 nm para la fase anatasa y rutilo, respectivamente, y un área superficial de ~55 m²·g⁻¹. Por otra parte, el catalizador comercial TiO₂ P25/20 Aeroperl corresponde al mismo material sometido a un proceso de granulación (agregación), y está caracterizado por un aumento del tamaño de partícula morfológico y un aumento de la densidad aparente (de ~130 g·L⁻¹ para el P25 a ~700 g·L⁻¹ para el P25/20) [4], sus principales propiedades físico-químicas vienen resumidas en la tabla 3.1. En el catalizador de TiO₂ P25/20 se detectó un tamaño de partícula hidrodinámico mucho mayor (~16 μm) en comparación con el P25 (~1 μm) como consecuencia de una mayor agregación, mientras que, como se puede comprobar en la tabla 3.1, el resto de las propiedades físico-químicas analizadas son prácticamente idénticas en ambos catalizadores.

Tabla 3.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores comerciales P25 y P25/20

TiO ₂	<i>Band-gap</i> (eV)	d _{cristal} A/R ^a (nm)	A/R (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Acidez ^b (mmolH ⁺ ·g ⁻¹)	pH <i>slurry</i>	Ø _{partícula hidrod.} ^c (μm)
P25	3.2	20.4/29.4	85/15	54	0.23	3.4	~1
P25/20	3.2	20.9/29.4	86/14	55	0.28	3.7	~16

^a Diámetro medio de cristal para la fase anatasa (A) y rutilo (R) determinado a partir de la ec. Scherrer

^b Determinada a partir de adsorción de NH₃

^c Tamaño medio de partícula en suspensión determinado a partir de difracción láser.

Asimismo, con el objetivo de analizar con mayor detalle el estado de agregación, ambos catalizadores comerciales se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran las micrografías SEM de los catalizadores comerciales P25 y P25/20, respectivamente. Se puede observar que mientras que el TiO₂ P25 forma agregados poco compactos y de pequeño tamaño, por el contrario, el catalizador P25/20 presenta agregados mucho más compactos y de un tamaño considerablemente mayor, distinguiéndose dos tipos de agregados, unos de ~20-40 μm, y otros de menor tamaño de ~1-5 μm. Esto hace suponer que, durante el proceso

de granulación, se consigue agregar únicamente una fracción de mayor tamaño mientras que otra, aparentemente minoritaria, queda en un estado más disperso dando lugar a tamaños similares a los observados en el catalizador P25.

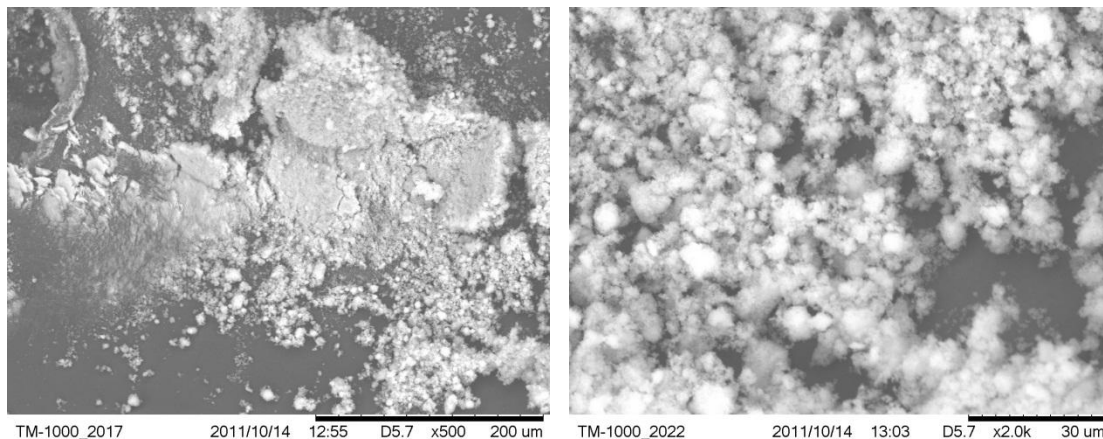


Figura 3.1 Micrografías SEM del catalizador P25

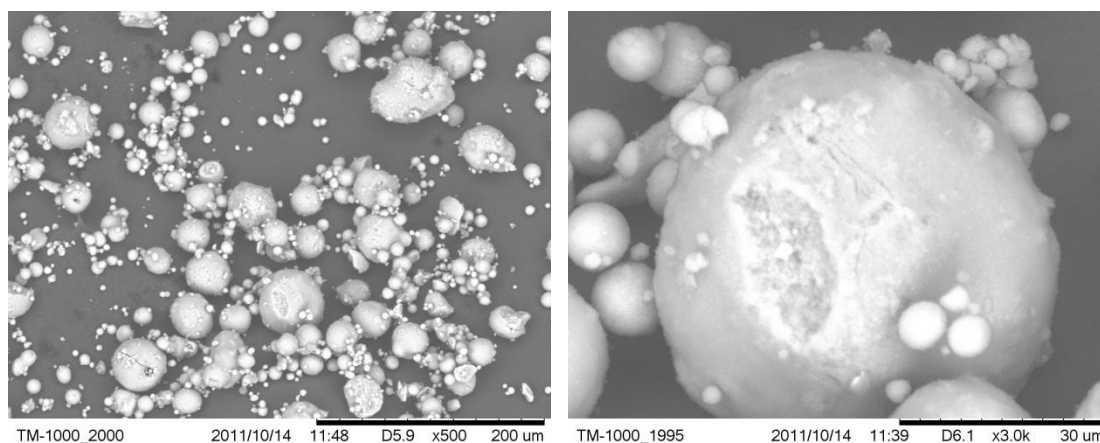


Figura 3.2 Micrografías SEM del catalizador P25/20

Se debe señalar, que en todos los experimentos de fotoactividad se empleó el fenol como contaminante modelo, y fueron realizados en el fotorreactor tipo slurry semicontinuo sin recirculación a escala de laboratorio, descrito en el apartado 2.3.2.1 de esta memoria. La temperatura de reacción medida durante los experimentos se mantuvo en torno a ~25-30 °C, la agitación ~1000 rpm, y el volumen de reacción fue 1L.

3.1 Parámetros extrínsecos al catalizador

En este apartado se describirán los resultados relativos a la influencia que tienen en la velocidad de eliminación del fenol los parámetros extrínsecos: Intensidad y longitud de onda de la radiación, concentración y tipo de oxidante, concentración de sustrato, concentración de catalizador, pH del medio y temperatura [5].

3.1.1 Distribución espectral e intensidad de la radiación

El aprovechamiento del flujo fotónico incidente en el sistema es vital para la optimización del proceso fotocatalítico, en este apartado, se analizará el efecto que tiene la intensidad y la distribución espectral de la radiación en la fotodegradación de fenol.

❖ Distribución espectral

En los procesos fotocatalíticos, la dependencia de la velocidad de reacción con la longitud de onda (λ) viene determinada por el espectro de absorción del semiconductor empleado como catalizador [6,7]. En el caso del TiO_2 , la absorción se produce cuando la radiación empleada posee energías mayores que las del *band-gap* del TiO_2 (3.0-3.2 eV), que corresponden a $\lambda < \sim 387\text{-}410$ nm. Por tanto, la foto-generación de los pares e^-/h^+ , está limitada a la absorción de la radiación en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

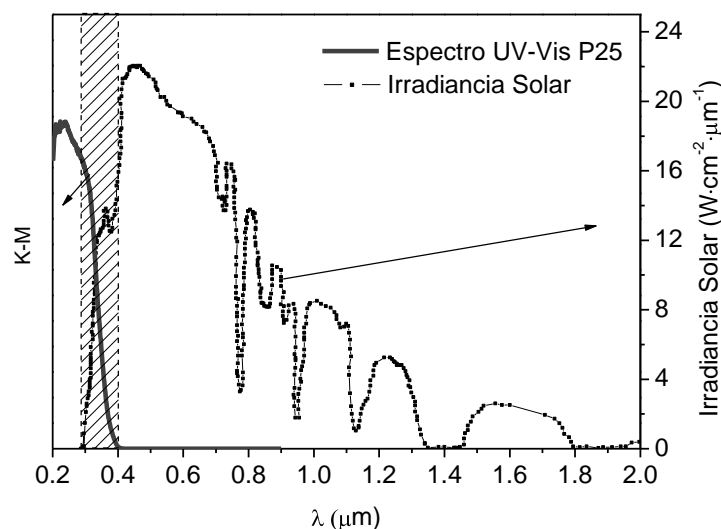


Figura 3.3 Espectro de absorción UV-Vis del TiO_2 P25 y distribución del espectro solar en la superficie terrestre

En la figura 3.3 se compara el espectro de absorción obtenido del TiO₂ P25 y la distribución del espectro solar que llega a la superficie de la tierra en un día sin nubosidad. El valor del *band-gap* del TiO₂ P25, calculado a partir de la función de reflectancia difusa [8], fue de 3.21 eV, mientras que el borde de absorción se localiza en torno a 386 nm, por lo tanto, sólo los fotones de mayor energía del espectro solar serán capaces de producir la separación de cargas induciendo el proceso fotocatalítico. Como se puede apreciar en la figura 3.3, el solapamiento entre el espectro de absorción del TiO₂ y el espectro solar es muy limitado ($0.3 \leq \lambda \leq 0.4 \mu\text{m}$). Este intervalo, que corresponde al ~3-5% de la energía total proveniente del sol (trama rallada de la figura 3.3), constituye la fracción UV del espectro solar [5].

Generalmente, en los estudios fotocatalíticos se emplean radiaciones electromagnéticas de la región del ultravioleta cercano UV-A (320-380 nm), y del UV-B (280-320 nm), rango del espectro solar que llega a la superficie de la tierra [9]. Sin embargo, algunos trabajos que emplean UV-A-B-C (200-380 nm) han demostrado que el empleo de radiación más energética es más efectiva [10] (debido al efecto sinérgico o asociativo entre el proceso fotocatalítico heterogéneo y la fotólisis de las moléculas contaminantes). No obstante, puesto que este estudio se ha enfocado al tratamiento de contaminantes orgánicos en fase acuosa mediante fotocatalisis solar, se han utilizado lámparas con espectros de emisión centrados en región del ultravioleta cercano (UV-A).

❖ Intensidad de la radiación

Para evaluar la influencia de la intensidad de la radiación se han empleado dos tipos de lámparas fluorescentes de igual potencia (15 W cada una), *Black Blue Lamp* (BBL) y *Day Light* (DL). Las lámparas BBL emiten en la región UV cercana (UV-A) y presentan un máximo de intensidad a 360 nm, mientras que las lámparas DL presentan una distribución muy similar a la franja visible del espectro solar.

El parámetro operacional que se ha empleado para estudiar la dependencia entre la velocidad de fotodegradación y la intensidad de la radiación ha sido la irradiancia (E , definida como potencia por unidad de superficie, expresada en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). Con el fin de analizar dicha relación se ha llevado a cabo un estudio de la actividad fotocatalítica empleando distintas disposiciones de las lámparas BBL y DL. Teniendo en cuenta que el fotorreactor utilizado dispone de un número total de 10 lámparas (ver apartado 2.3.2.1), se han escogido y evaluado 4 disposiciones diferentes: 10 BBL, 6 BBL + 4 DL, 4 BBL + 6DL y

10 DL, respectivamente, y se ha determinado la intensidad de la energía radiante en la banda 306-383 nm con un radiómetro de banda ancha (Modelo CUV-4, Kipp&Zonen). En la tabla 3.2 se resumen las 4 disposiciones de las lámparas estudiadas junto al valor correspondiente de irradiancia en el rango UV-A.

Tabla 3.2 Valores de la irradiancia UV-A de las distintas disposiciones de lámparas estudiadas y valores de las constantes cinéticas de velocidad de desaparición de TOC

Disposición Lámparas	Potencia (W)	Nº lámparas (BBL/DL)	E_{UV-A} ($W \cdot m^{-2}$)	k_{TOC} ($mmolC \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)	r^2
10 BBL	150	10-0	63.5	0.0172	0.999
6 BBL + 4 DL	150	6-4	38.4	0.0131	0.998
4 BBL + 6 DL	150	4-6	25.0	0.0105	0.995
10 DDL	150	0-10	2.0	0.0014	0.994

^a Medidas con un radiómetro CUV-4. UV-A: $306 \leq \lambda \leq 383$ nm

La evolución de la concentración de Carbono Orgánico Total (TOC) en función del tiempo de irradiación se ha representado en la figura 3.4 para las 4 disposiciones de estudiadas, (10 BBL; 6 BBL+ 4 DL; 4 BBL+ 6 DL; 10 DL). Se observa que a medida que aumenta el número de lámparas BBL aumenta la velocidad de desaparición de TOC. Es decir, como cabía esperar, cuanto mayor es la irradiancia en la región UV-A mayor es la velocidad de fotodegradación.

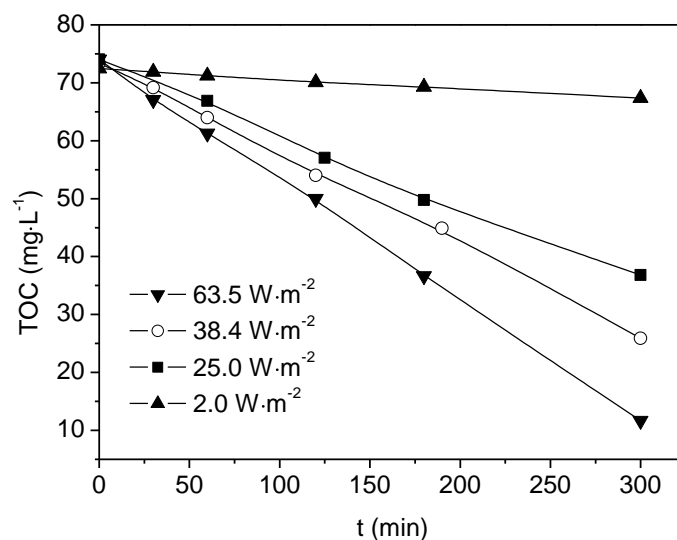


Figura 3.4 Evolución de la concentración de TOC para las 4 disposiciones de lámparas analizadas (10 BBL / 6 BBL-4DL / 4 BBL-6 DL / 10 DL) Condiciones de operación: $[Fenol]_0 = 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[TiO_2] = 500 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $pH_0 = 6$, $Q_{aire} = 50 \text{ mLN} \cdot \text{min}^{-1}$, $E_{UV-A} = \text{Variable}$

Para un análisis más detallado, la evolución del TOC a lo largo del tiempo de irradiación fue ajustada a un modelo cinético de orden cero, ya que en las condiciones de operación estudiadas, y teniendo en cuenta la bibliografía científica [7,9] se observó que la evolución del TOC a lo largo del tiempo de irradiación fue constante hasta, al menos, concentraciones de TOC relativamente bajas. En base a este modelo, la velocidad de fotodegradación de TOC resulta:

$$(-r_{TOC}) = -\frac{d TOC}{dt} = k[TOC]^0 = k_{TOC} \quad (3.3)$$

donde $(-r_{TOC})$ es la velocidad de desaparición de carbono orgánico total (TOC), k_{TOC} es una constante cinética aparente de orden cero y $[TOC]$ es la concentración de carbono orgánico total en disolución en un instante cualquiera, t . A partir de la integración de esta ecuación, se han obtenido los valores de las constantes de velocidad, k_{TOC} , mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales de concentración y tiempo de irradiación.

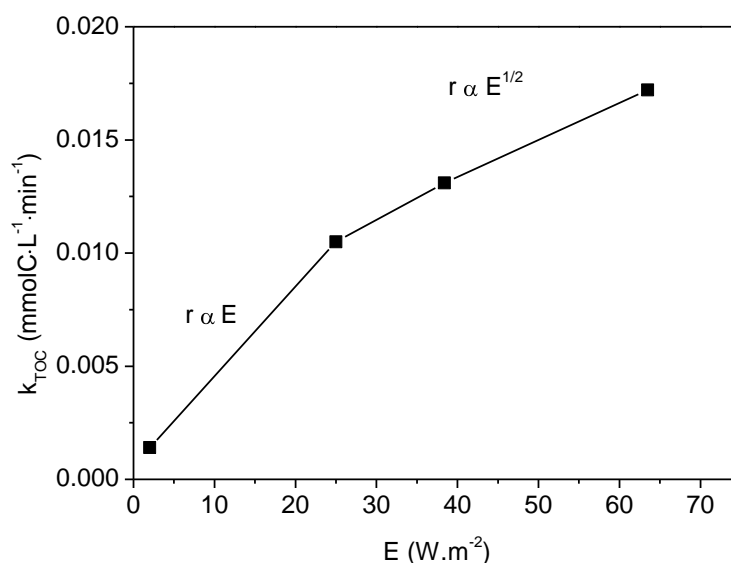
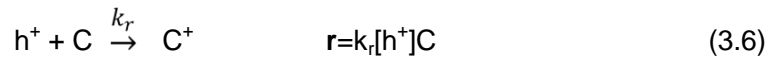
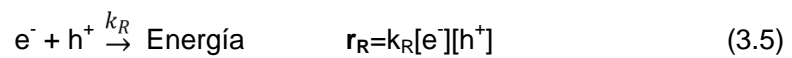
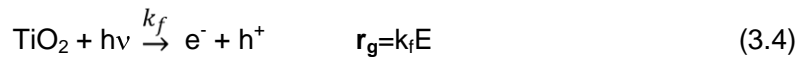


Figura 3.5 Influencia de la irradiancia UV en la constante cinética de desaparición de TOC para cada una de las disposiciones de las lámparas estudiadas. Condiciones de operación: $[Fenol]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[TiO_2] = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH_0 = 6$, $Q_{aire} = 50 \text{ mLN} \cdot \text{min}^{-1}$, $E_{UV-A} = \text{Variable}$

En la figura 3.5 se ha representado la velocidad aparente de desaparición de TOC en función de la irradiancia correspondiente para cada una de las cuatro disposiciones de lámparas estudiadas. Como se puede apreciar, a medida que aumenta el valor de la irradiancia, aumenta el valor de la pseudo-constante cinética, lo que indica la naturaleza

foto-inducida de la actividad en el proceso fotocatalítico, y la participación de las cargas foto-generadas (pares e^-/h^+) en el mecanismo de reacción [5]. No obstante, aunque inicialmente la relación entre la irradiancia y la velocidad de mineralización es aparentemente lineal ($r \propto E$), a valores de irradiancia elevados ($> \sim 30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), se produce una transición en la que la velocidad de reacción se vuelve proporcional a la raíz cuadrada de la irradiancia ($r \propto E^{0.5}$). Esta transición parece estar relacionada con un exceso de cargas foto-generadas [5,3,11], situación que, como señalan Herrmann [7] y Malato *et al.* [3] es explicada según el siguiente mecanismo:



donde E es la irradiancia y C es la concentración del contaminante; r_g es la velocidad de generación de los pares e^-/h^+ (Ec. 3.4); r_R es la velocidad de recombinación (Ec. 3.5) y r es la velocidad de reacción fotocatalítica (Ec. 3.6). De manera que a cada instante se cumplirá que:

$$d[h^+]/dt = r_g - r_R - r \approx 0 \quad (3.7)$$

$$k_f E = k_R [e^-][h^+] + k_r [h^+]C \quad (3.8)$$

Cuando un semiconductor tipo-n, como es el caso del TiO_2 , es utilizado como catalizador con valores bajos de radiación incidente, el número de huecos foto-inducidos es mucho menor que los e^- disponibles en la banda de conducción $[h^+] \ll [e^-]$. En este caso los huecos foto-generados son las especies limitantes en el proceso fotocatalítico, y la velocidad de reacción, r , será directamente proporcional a $[h^+]$ (Ec. 3.6). Por tanto, la velocidad de reacción será proporcional a la irradiancia (Ec.3.9):

$$k_f E \approx k_r [h^+]C \rightarrow [h^+] \approx k_{ap} E \quad r \propto E \quad (3.9)$$

Sin embargo, a medida que aumenta la intensidad de la radiación incidente, la concentración de e^- y h^+ se iguala, por lo que $[h^+][e^-] \approx [h^+]^2$, situación en la que la velocidad de recombinación se hace predominante ($k_R [h^+]^2 \gg k_r [h^+]C$) y la velocidad de reacción resulta ser proporcional a la raíz cuadrada de la irradiancia (Ec. 3.10):

$$k_f E \approx k_R [h^+]^2 \rightarrow [h^+] \approx k_{ap} E^{0.5} \quad r \propto E^{0.5} \quad (3.10)$$

Por lo tanto, los datos obtenidos experimentalmente representados en la figura 3.5, sugieren que a irradiancias elevadas ($\sim 30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) se produce una transición en la que la velocidad de reacción resulta ser proporcional a la raíz cuadrada. Probablemente, como se ha demostrado anteriormente, el incremento de la concentración de los pares e^-/h^+ favorece la velocidad recombinación dando lugar a una disminución de la eficiencia fotónica.

En base a los resultados obtenidos, en este trabajo se ha seleccionado una disposición de lámparas 6 BBL-4 DL ($E_{UV-A} = 38.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), debido a que la dependencia de la velocidad de reacción se encuentra cerca del dominio en el que es proporcional a la irradiancia (figura 3.5). En este sentido, el empleo de una irradiancia mayor conllevaría una disminución importante de la eficiencia fotónica. Por otra parte, cualitativamente se obtiene una distribución espectral similar a la del espectro solar en la que se abarca la zona más interesante en fotocatalisis solar, es decir, la región UV-A y la zona del espectro visible (ver Figura 3.1).

3.1.2 Concentración del agente oxidante

Aunque el oxidante empleado más habitualmente es el oxígeno, el empleo de oxidantes químicos adicionales, como BrO_3^- [12], $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ o H_2O_2 [13], puede mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico facilitando el atrapamiento de electrones y disminuyendo, por tanto, la probabilidad de recombinación del par e^-/h^+ . No obstante, en este trabajo, se ha empleado únicamente el O_2 , proveniente de una mezcla de aire sintético, como oxidante debido a que, además de poseer una buena eficiencia como aceptor de e^- , su disponibilidad es muy elevada y tiene un bajo coste dado que puede ser obtenido directamente del aire atmosférico, factores que en definitiva mejoran la economía del proceso fotocatalítico.

La concentración de oxígeno en la foto-oxidación catalítica de fenol, debe garantizar una cantidad suficiente de aceptores de electrones en el medio de reacción para, de este modo, favorecer el atrapamiento de los electrones foto-generados en la banda de conducción. Por otro lado, el oxígeno no compite con las moléculas de contaminante durante la etapa de adsorción en la superficie del TiO_2 , ya que los centros activos superficiales en los que se produce la reducción y la oxidación son distintos [14], y por

tanto, la velocidad de reacción aumentará inicialmente a medida que lo haga la presión parcial de oxígeno [6,7,15]. Si el oxígeno es suministrado de forma continua con un caudal suficiente para mantener saturada de O₂ la disolución a lo largo del tiempo (según la Ley de Henry), se puede asumir que el oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador es constante y puede ser integrado en la constante aparente de velocidad de reacción [3].

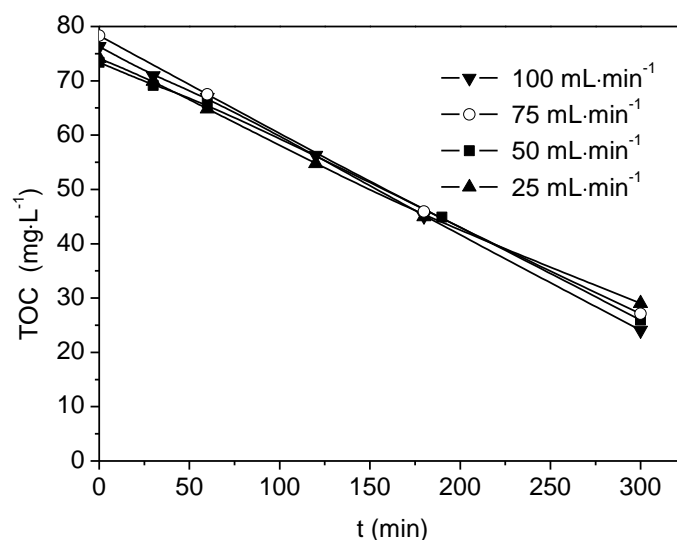


Figura 3.6 Evolución de la concentración de TOC para distintos caudales de aire en condiciones normales. Condiciones de operación: $[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 6$, $E_{\text{UV-A}} = 38.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, $Q_{\text{aire}} = \text{Variable}$

En el reactor fotocatalítico, el objetivo ha consistido en seleccionar un caudal de aire suficientemente elevado como para que la mezcla de reacción esté saturada de oxígeno, de modo que la velocidad de reacción fuera independiente del caudal de oxígeno empleado. Para ello, se probaron distintos caudales de aire en el reactor con el fin de determinar si la velocidad de eliminación del TOC era constante.

En la figura 3.6 se ha representado la evolución de la concentración de TOC en función del caudal de aire introducido en el reactor fotocatalítico. Como se puede observar, para los cuatro caudales de aire estudiados (25 mL·min⁻¹, 50 mL·min⁻¹, 75 mL·min⁻¹ y 100 mL·min⁻¹), no se aprecian diferencias significativas en la evolución de la concentración de TOC. Por tanto, se seleccionó un caudal de 75 mL·min⁻¹ en C.N. garantizando, de este modo, el empleo de un caudal de oxígeno del aire en exceso que sature la mezcla de reacción.

3.1.3 Concentración de contaminante

Para analizar la influencia de la concentración del contaminante, se han realizado experimentos con tres concentraciones iniciales de Fenol (50, 100 y 200 mg·L⁻¹).

La evolución del TOC se ha empleado como parámetro más representativo del grado de mineralización alcanzado en la reacción. En la figura 3.7 se representa la evolución de la concentración de TOC para cada una de las concentraciones iniciales de fenol estudiadas en función del tiempo de irradiación. Como se puede observar, la velocidad aparente de desaparición de TOC es muy similar para las tres concentraciones iniciales de fenol, lo que parece apuntar a que, en las condiciones de operación estudiadas, la velocidad de fotodegradación de TOC es independiente de la concentración inicial de contaminante.

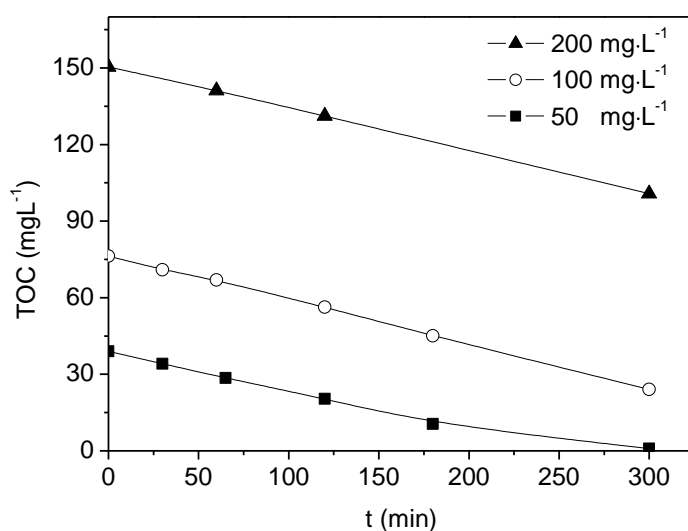


Figura 3.7 Evolución de la concentración de TOC para distintas concentraciones iniciales de Fenol ($[\text{Fenol}]_0=200, 100, 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Condiciones de operación: $[\text{TiO}_2]= 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0= 6$, $E_{\text{UV-A}}= 38.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, $Q_{\text{aire C.N.}}= 75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $[\text{Fenol}]_0= \text{Variable}$

En fotocatalisis heterogénea, la mayoría de los autores coinciden al indicar que la velocidad de reacción es proporcional a la fracción de la superficie del catalizador recubierta por el sustrato [16], por lo que habitualmente se utiliza un modelo cinético del tipo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Ecuación 3.11) para describir el proceso, si bien, las constantes y los órdenes de reacción deben ser considerados en este caso como “aparentes” [17,18]. En dicha ecuación, la velocidad de reacción (r) es proporcional a la

superficie catalítica cubierta por el sustrato (θ), donde k_r es la constante de velocidad de reacción, C la concentración del reactante, y K la constante de adsorción del reactante.

$$(-r_{TOC}) = -\frac{d TOC}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r K [TOC]}{1 + K [TOC]} \quad (3.11)$$

Como cabe esperar, a medida que avanza la reacción y disminuye el grado de recubrimiento, la velocidad de degradación del TOC disminuirá hasta ser cero cuando la materia orgánica ya ha sido totalmente mineralizada. Sin embargo, cuando la concentración inicial de fenol sea lo suficientemente elevada como para saturar la superficie del semiconductor ($K[TOC] \gg 1$), la velocidad de fotodegradación será independiente de la concentración inicial de fenol ($r = k_{TOC}$) [3,7], y alcanzará el valor máximo de la velocidad de reacción. En estas condiciones la velocidad de degradación es, por tanto, máxima e igual a la constante aparente de velocidad de degradación del TOC según la siguiente ecuación:

$$Si K TOC \gg 1 \quad (-r_{TOC}) = -\frac{d TOC}{dt} = k [TOC]^0 = k_{TOC} \quad (3.12)$$

De manera que a partir de los resultados obtenidos (figura 3.7), parece que la velocidad de fotodegradación no varía significativamente, siendo prácticamente constante al aumentar la concentración de fenol. Por tanto, se ha calculado la velocidad de desaparición de TOC para un orden cero aparente ajustando por mínimos cuadrados los datos experimentales de concentración-tiempo en el rango en el que la velocidad es aparentemente constante ($[TOC] > 15-20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [3,9]. La regresión lineal permitió obtener una constante aparente para el TOC ($-r_{0,TOC}$), que corresponde a la velocidad inicial máxima. En todos los casos los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente dando lugar a buenos coeficientes de correlación ($r^2 \geq 0.998$).

Para seleccionar la concentración inicial más adecuada para las condiciones de operación estudiadas, se ha representado en la figura 3.8 la velocidad de reacción ($-r_{0,TOC} = k_{TOC}$) frente a la concentración inicial de TOC. Como puede apreciarse, la velocidad de fotodegradación de TOC no varía significativamente al aumentar la concentración inicial de contaminante. Por tanto, se puede concluir que el rango de concentraciones iniciales de fenol estudiado (200, 100 y 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es óptimo en la eficiencia del proceso fotocatalítico. Finalmente, se ha seleccionado una concentración inicial de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol ($\approx 39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TOC) para realizar los estudios comparativos a escala de laboratorio de los distintos catalizadores basados en TiO_2 .

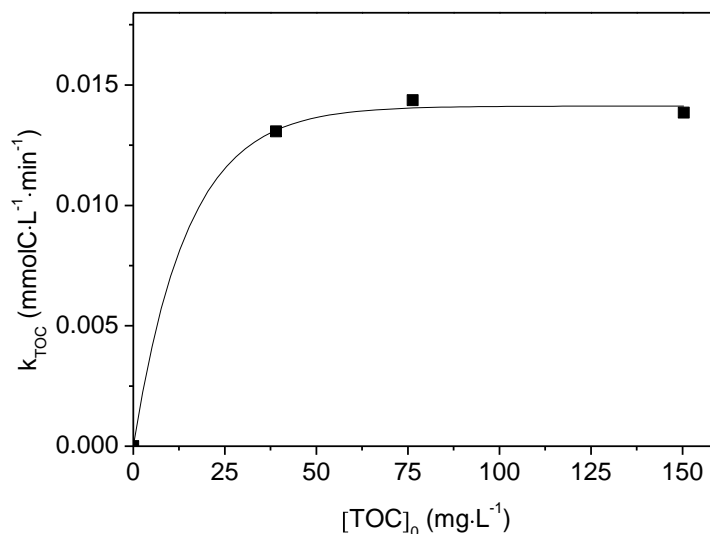


Figura 3.8 Velocidad de fotodegradación de TOC en función de la concentración inicial de TOC que corresponde a $[\text{Fenol}]_0 = 200, 100, 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condiciones de operación: $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 6$, $E_{\text{UV-A}} = 38.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, $Q_{\text{aire C.N.}} = 75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $[\text{Fenol}]_0 = \text{Variable}$

3.1.4 Concentración de catalizador

En los procesos catalíticos heterogéneos la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de catalizador empleada. Sin embargo, en fotocatalisis heterogénea, a un cierto valor de carga de catalizador, la velocidad de reacción disminuye y se hace constante e independiente de la concentración de TiO_2 [1,3,7,15,19], como consecuencia de la disminución del grado de iluminación alcanzado en el interior del reactor.

En la figura 3.9 se muestra la velocidad de desaparición de TOC ($r_{0,\text{TOC}} = k_{\text{TOC}}$; $r^2 \geq 0.994$) para distintas concentraciones del catalizador comercial P25 (0.10, 0.25, 0.50, 0.70 y $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Como cabría esperar, a medida que aumenta la concentración de catalizador se observa un aumento de la velocidad de fotodegradación. No obstante, al incrementar la carga de catalizador a valores $\sim 0.5\text{-}0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la velocidad de desaparición de TOC es independiente de la concentración de catalizador. Este límite coincide con la concentración de catalizador para la cual todas las partículas están iluminadas, y es función de la geometría del reactor y de las condiciones de operación seleccionadas [5,16]. En este contexto, una concentración muy elevada de sólido catalítico, creará un grado de turbidez que provocará que la radiación penetre sólo hasta una cierta distancia (paso óptico) inferior a la profundidad del reactor por efecto de la dispersión de la luz (*“light scattering”*). En estas condiciones, el exceso de concentración de catalizador provoca un

efecto “pantalla” que da lugar a una disminución de la eficiencia fotónica del proceso. Aunque la concentración óptima de catalizador podría llegar a ser estimada, debido a la complejidad que entraña la determinación del coeficiente de dispersión y el coeficiente de absorción, debe ser estimada experimentalmente para cada fotorreactor [20].

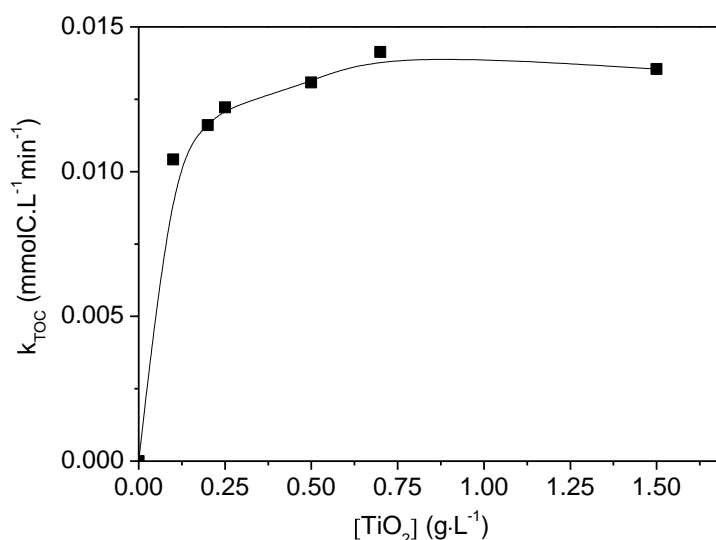


Figura 3.9 Evolución de la velocidad de desaparición de TOC para distintas concentraciones de catalizador comercial P25 ([Catalizador]= 0.10, 0.25, 0.50, 0.7 y 1.5 g·L⁻¹). Condiciones de operación: [Fenol]₀= 50 mg·L⁻¹, pH₀= 6, E_{UV-A}= 38.4 W·m⁻², Q_{aire}C.N.= 75 mL·min⁻¹
[TiO₂]= Variable

Por tanto, de acuerdo con la bibliografía científica y a los resultados obtenidos en este estudio (figura 3.9), se ha escogido una concentración de 0.5 g·L⁻¹ de TiO₂ tratando de buscar un compromiso adecuado entre la eficiencia fotónica y la cantidad de fotocatalizador utilizada. En este sentido, en la figura 3.9, se puede observar cómo, concentraciones mayores de 0.5 g·L⁻¹ de TiO₂, no dan lugar a un aumento significativo de la velocidad de desaparición del TOC, mientras que concentraciones menores, conducen a una pérdida de la eficiencia fotónica.

3.1.5 pH del medio

La variación del pH de la suspensión acuosa introduce cambios significativos en la superficie catalítica del TiO₂ que afectan a la carga superficial de las partículas, y por tanto al tamaño de los agregados formados [3,21]. Asimismo, el pH del medio determina la especiación del contaminante determinando la interacción de éste con la superficie del TiO₂ [19]. Para analizar este efecto se han estudiado dos valores de pH inicial, pH₀=3 y

$\text{pH}_0 = 6$. La evolución de la concentración de TOC en función del pH, viene reflejada en la figura 3.10, donde se han representado los dos pH iniciales empleando el catalizador comercial P25.

El análisis de la influencia del pH inicial muestra una mayor eficiencia fotocatalítica cuando el pH inicial es 6, el cual corresponde al pH natural de la disolución acuosa de la concentración de fenol estudiada.

El valor del pH en el que la superficie de un óxido metálico tiene carga neutra, es el punto de carga cero o punto isoeléctrico (pH_{pzc}). En el caso del dióxido de titanio, el valor del PZC se encuentra en el rango entre 5.6 y 6.8 [21,22]. De manera que cuando el pH sea inferior al punto de carga cero ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), la superficie catalítica estará cargada positivamente:



mientras que cuando el pH de la disolución sea superior al valor del punto isoeléctrico ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), la superficie del TiO_2 estará cargada negativamente:



Estos dos estados afectarán a la adsorción y desorción de los reactantes e intermedios de reacción sobre la superficie del catalizador y al estado de agregación del catalizador, y por tanto a la eficiencia fotocatalítica.

A $\text{pH}_0 = 3$ la superficie del TiO_2 está cargada positivamente, lo que podría favorecer una menor agregación de las partículas de TiO_2 . Sin embargo, el hecho de que en el estudio de la influencia del pH inicial de reacción se observe una menor velocidad de desaparición de TOC a valores de $\text{pH}_0 = 3$ (figura 3.10), podría estar relacionado con que a valores bajos de pH el fenol en disolución no se encuentra disociado ($\text{pK}_a = 9.95$) [23], por lo que la interacción entre la superficie del fenol y el TiO_2 no se ve favorecida. Además, para acidificar el medio de reacción se empleó HCl, y, como señalan Grawobska *et al.* [24], los aniones Cl^- podrían llegar a competir con el fenol durante la adsorción en la superficie del catalizador reduciendo su fotoeficiencia. Por otro lado, no se ha planteado el empleo de un pH básico, debido que en esta situación, tanto la superficie del TiO_2 y como el fenol (anión fenolato) estarían cargados negativamente, inhibiendo la interacción entre el TiO_2 y el fenol, y por tanto reduciendo la fotodegradación [25].

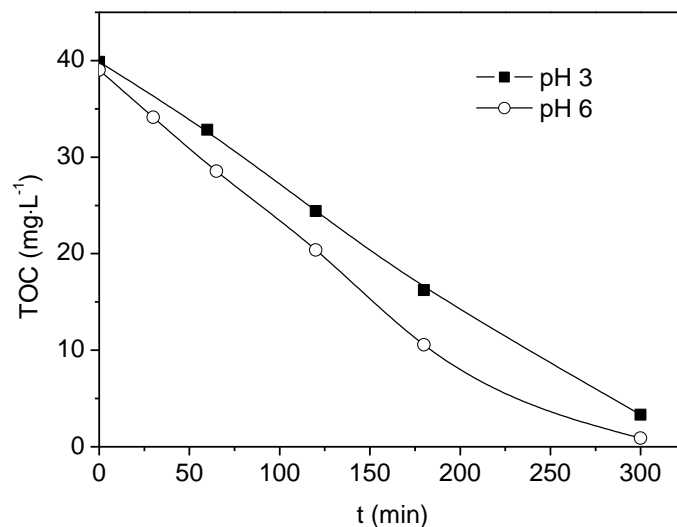


Figura 3.10 Evolución de la concentración de TOC para distintos pH iniciales ($\text{pH}_0=3$ y 6) con el catalizador comercial P25. Condiciones de operación: $[\text{Fenol}]_0=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0=\text{Variable}$, $E_{\text{UV-A}}=38.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, $Q_{\text{aire C.N.}}=75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $[\text{TiO}_2]=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Si bien puede existir una dependencia importante con el pH en el medio de reacción, a pH no muy alejados del punto de carga cero, en el rango entre 4 y 9, la mayoría de los autores concluyen que no existen apenas diferencias significativas en la velocidad de foto-reacción [3,25,26]. En este sentido, los resultados obtenidos indican que es más eficiente trabajar a valores de pH inicial en torno a ~ 6 . Por tanto, se ha seleccionado este valor de pH, que es el valor del pH resultante al preparar una disolución acuosa de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol. Además ajustar el pH supondría un coste adicional, sin olvidar que la aparición de ciertos intermedios de reacción modifican el pH a medida que avanza la reacción [17].

3.1.6 Temperatura

Una ventaja de la fotocatalisis heterogénea es que, debido al mecanismo fotónico, no se requieren elevadas temperaturas y se opera habitualmente a temperatura ambiente. Operar a temperaturas elevadas ($> 80 \text{ }^\circ\text{C}$) resulta negativo para el proceso fotocatalítico al promover la recombinación de cargas y desfavorecer la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 . Por el contrario, al trabajar con temperaturas muy bajas ($\leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$) la etapa limitante del proceso será la desorción de los distintos productos intermedios y finales de reacción [7,16]. Como consecuencia, el rango óptimo de temperaturas se localiza entre los 20 y los $80 \text{ }^\circ\text{C}$. [5]. El hecho de trabajar a temperatura ambiente resulta

muy atractivo para la aplicación de procesos fotocatalíticos en fase acuosa al no requerir un aporte energético adicional, lo que mejora considerablemente la economía del proceso.

En el sistema experimental empleado en este trabajo, se ha mantenido la temperatura en el foto-reactor en rango acotado, comprobándose que se mantenían valores cercanos a la temperatura ambiental ($\sim 25\text{-}35\text{ }^{\circ}\text{C}$), que están en el rango óptimo de temperaturas de operación del proceso fotocatalítico.

3.1.7 Condiciones de operación seleccionadas (Condiciones estándar)

A modo de resumen, en la tabla 3.3, se muestran las condiciones de operación seleccionadas a partir del estudio de los parámetros operacionales extrínsecos al catalizador. Estas condiciones, denominadas estándar en esta memoria, serán las empleadas para llevar a cabo el estudio comparativo de todos los catalizadores de TiO_2 preparados en el capítulo 4.1 de la presente memoria.

Tabla 3.3 Condiciones de operación seleccionadas; Condiciones estándar

$E_{\text{UV-A}} (308\text{Å} \leq \lambda \leq 386\text{ nm})$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	$Q_{\text{aire C.N.}}$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$[\text{Fenol}]_0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{TiO}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH_0	T ($^{\circ}\text{C}$)
38.4	75	50	500	~ 6	25-35

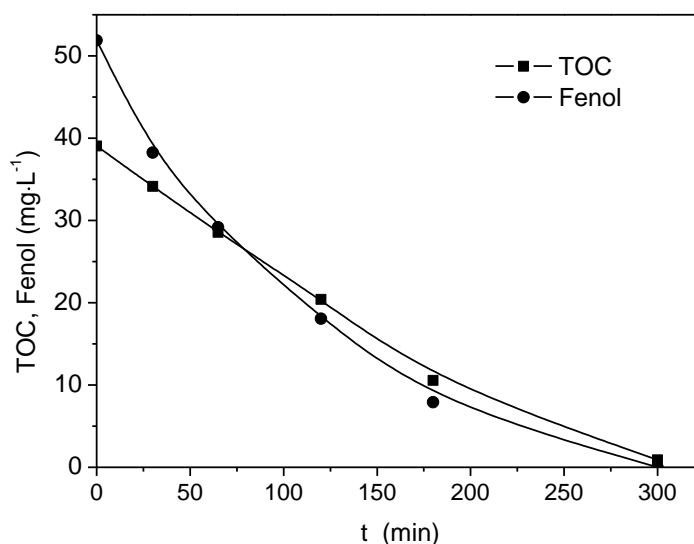


Figura 3.11 Evolución de la concentración del TOC y del fenol a lo largo del tiempo de irradiación para el TiO_2 P25

En la figura 3.11 se ha representado la evolución de las concentraciones de TOC y de fenol en la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol para las condiciones de operación estándar. Se puede observar cómo a los 300 minutos de irradiación se ha eliminado prácticamente todo el fenol del medio de reacción. Asimismo, las medidas de TOC demuestran que a dicho tiempo de irradiación, se ha alcanzado la oxidación total del fenol a CO_2 y H_2O , lo que indica la eficacia del proceso fotocatalítico en la mineralización completa de compuestos aromáticos diluidos.

Teniendo en cuenta que no se consigue la mineralización total de fenol en una única etapa, el proceso global de foto-degradación de la materia orgánica tiene lugar a partir de distintas rutas de oxidación o etapas que conllevan a la formación de diferentes especies en el transcurso de la reacción. Por tanto, se ha analizado la evolución de la concentración de TOC, fenol, intermedios aromáticos y ácidos orgánicos de cadena corta a lo largo del tiempo de irradiación, con el fin de estudiar detalladamente el transcurso de la reacción.

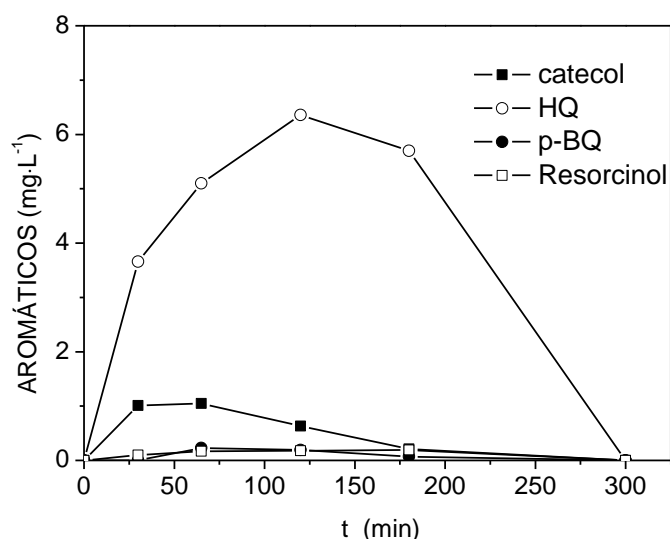


Figura 3.12 Evolución de la concentración de los intermedios aromáticos detectados a lo largo del tiempo de irradiación para el TiO_2 P25

En primer lugar, se identificaron y detectaron dos de los intermedios característicos de la hidroxilación del fenol, hidroquinona y catecol, junto a la p-benzoquinona y resorcinol en menor proporción, que vienen representados en la figura 3.12. La hidroquinona es el intermedio que se forma en mayor cantidad, alcanzando $\sim 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración máxima a los 120 minutos de irradiación, y el catecol, $\sim 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración máxima a los 60 minutos de tiempo de irradiación. Asimismo se han detectado resorcinol y p-

benzoquinona en concentraciones muy pequeñas, inferiores a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que parece indicar que el equilibrio cetónico entre la hidroquinona/p-benzoquinona está desplazado hacia la primera. La baja concentración de p-benzoquinona detectada resulta muy interesante desde el punto de vista medioambiental, dado que es uno de los intermedios más tóxicos producidos en la ruta de oxidación del fenol [27].

No obstante, todos los intermedios aromáticos detectados son eliminados del medio mediante posterior foto-oxidación, formando los correspondientes ácidos de cadena corta. De este modo, se han detectado a lo largo del tiempo de irradiación trazas de ácidos carboxílicos de cadena corta, fundamentalmente ácido maleico, oxálico, acético y fórmico. El hecho de que se alcance conversión total de TOC al final de proceso fotocatalítico es indicativo de que ninguno de los intermedios de reacción resulta refractario al tratamiento.

3.2 Influencia del estado de agregación del catalizador en la fotodegradación

El estado de agregación del TiO_2 afecta determinadamente a la actividad fotocatalítica fase acuosa y, aunque se trata de una propiedad inherente al material, está íntimamente relacionada con el pH del medio, y afecta tanto al área disponible del catalizador en la fase acuosa, como a la absorción y dispersión de la radiación [1].

Por tanto, para profundizar en el comportamiento del catalizador en la fase acuosa, se ha analizado cómo afecta el tamaño de partícula hidrodinámico a la foto-degradación de fenol. Para ello se han estudiado dos catalizadores comerciales que presentan propiedades físico-químicas prácticamente idénticas (ver tabla 3.1) pero distinto tamaño de partícula morfológico, el TiO_2 P25 Aeroxide y el TiO_2 P25/20 VP Aeroperl. En este sentido, el TiO_2 P25/20 corresponde a un TiO_2 P25 granulado, y por tanto, se caracteriza por un mayor tamaño de partícula morfológico.

Para conocer el estado de agregación en la fase acuosa se determinó el tamaño en suspensión de los catalizadores a partir de medidas de difracción láser, medidas que permiten obtener una distribución aproximada del tamaño real de partícula (o agregado) que presenta el sólido catalítico en suspensión acuosa, denominado tamaño de partícula hidrodinámico [28]. La distribución del tamaño de partícula hidrodinámico de ambos catalizadores se muestra en la figura 3.13 y, como se puede apreciar, el P25 presenta un tamaño en suspensión centrado en $\sim 1 \mu\text{m}$, mientras que el P25/20 posee una distribución

bimodal de tamaños, uno mayor centrado en $\sim 16 \mu\text{m}$ y una pequeña contribución centrada en $\sim 1 \mu\text{m}$ que corresponde, probablemente, a una fracción del catalizador menos agregada.

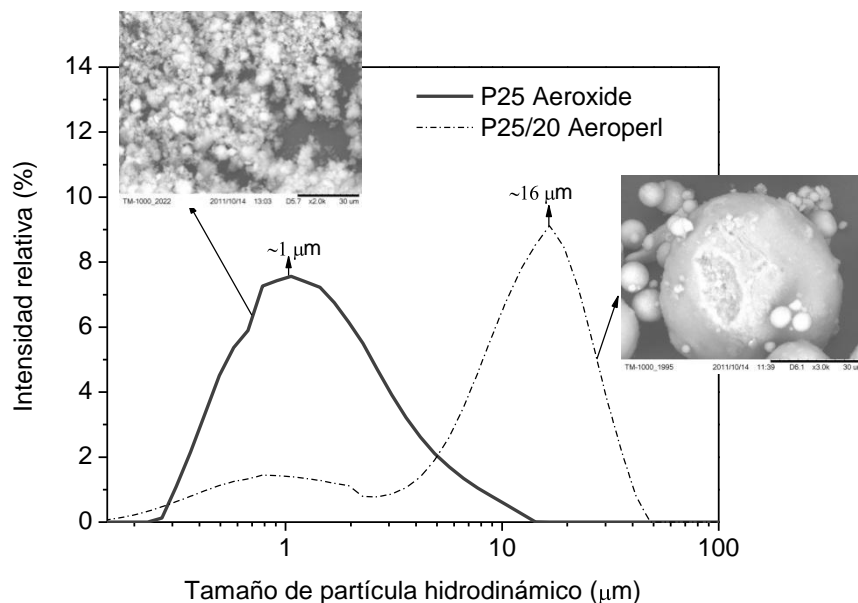


Figura 3.13 Distribución del tamaño de partícula hidrodinámico del P25 Aeroxide y del P25/20 Aeroperl y sus correspondientes micrografías SEM

En la figura 3.14, se ha representado la variación de la constante cinética de desaparición de TOC (k_{TOC}) en función de la carga de catalizador para el TiO_2 P25 y el P25/20, respectivamente. Como se puede observar, a bajas concentraciones de catalizador ($[\text{TiO}_2] < 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), la k_{TOC} es considerablemente mayor para el P25, es decir, el catalizador con un menor tamaño de partícula en suspensión es claramente más eficiente en la degradación de fenol. Este hecho podría ser explicado porque:

1) El menor tamaño de partícula en suspensión en el P25 permite que la superficie expuesta del TiO_2 sea considerablemente mayor en la fase acuosa, lo que facilita el acceso de los reactantes a la superficie catalítica [28].

2) Se puede prever que para una misma concentración de catalizador, en el TiO_2 P25/20 presentará un menor número de agregados de partícula morfológico en suspensión de mayor tamaño que el TiO_2 P25. Estos agregados en suspensión de mayor tamaño limitarán en mayor medida la difusión y la absorción de la radiación en las partículas cristalinas.

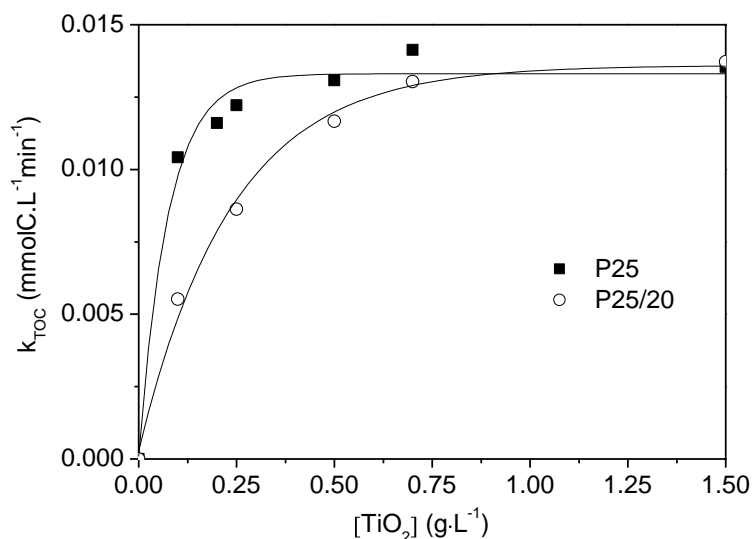


Figura 3.14 Variación de la constante cinética de desaparición de TOC para distintas concentraciones del catalizador P25 y P25/20

Asimismo, como se evidencia en la figura 3.14, el aumento de la concentración de catalizador ($[\text{TiO}_2] \geq 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) conlleva un aumento de la k_{TOC} con el TiO_2 P25/20, alcanzando valores similares a las k_{TOC} obtenidas con el TiO_2 P25. En este sentido, parece lógico pensar que para que el TiO_2 P25/20 alcance la misma eficiencia que el P25, será preciso una mayor concentración de catalizador que compense una menor superficie expuesta, y la menor absorción de la luz en los agregados de mayor tamaño.

Sin embargo, en la figura 3.14, también se puede observar que la concentración óptima de catalizador es mucho menor para el TiO_2 P25, $\sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, que para el TiO_2 P25/20, $\sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Es decir, la situación en la que la interceptación de los fotones es óptima se produce a una concentración de catalizador claramente superior para el sistema más agregado (P25/20). Este hecho, como señalan Plantard *et al.* [29], puede ser explicado por la relación existente entre la extinción (atenuación) de la radiación y el tamaño/forma de las partículas en suspensión, lo que explicaría un comportamiento óptico distinto en los catalizadores P25 y P25/20.

En este sentido, como señalan Fernández-Ibáñez *et al.* [28], un exceso de la concentración de TiO_2 creará una cierta turbidez que provocará que la radiación penetre sólo hasta una determinada distancia (paso óptico) inferior a la profundidad del reactor por efecto de la extinción de la luz, bien porque los fotones son absorbidos o dispersados por las partículas.

Para analizar la relación entre la dispersión de la luz, el tamaño de partícula hidrodinámico y la concentración de catalizador en los dos sistemas estudiados (P25 y P25/20), se ha planteado el estudio del comportamiento óptico de ambos catalizadores mediante medidas de reflectancia difusa de los sólidos en suspensión. Para ello se ha utilizado un espectrofotómetro UV-Vis (apartado 2.2.2.1), cuyo diseño experimental se muestra en la figura 3.15. La celda de medida (cuarzo, 1 cm espesor) se ubicó en un soporte a la salida de la esfera integradora, manteniendo la suspensión de TiO_2 en agitación constante mediante una pequeña placa agitadora. Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados en el rango UV-Vis.

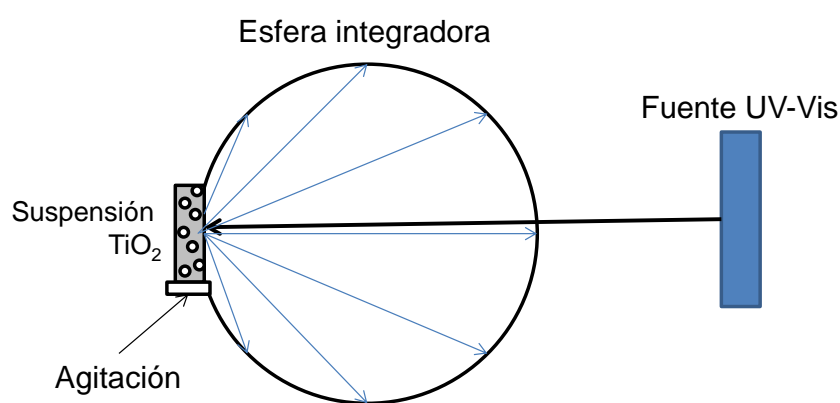


Figura 3.15 Dispositivo experimental utilizado en las medida de reflectancia difusa con el catalizador en suspensión

La determinación de la contribución de la absorción y la dispersión a la extinción es compleja [30,28], por ello, una buena solución para determinar la extinción es medir la dispersión de la radiación en longitudes de onda donde no se produzca absorción (en el caso del TiO_2 , $\lambda \geq \sim 387\text{-}410$ nm) [31]. Por este motivo, en la figura 3.16 se ha representado el porcentaje de la radiación reflejada o dispersada (% R) a 420 nm en función de la concentración de catalizador para los catalizadores P25 y P25/20. En definitiva, la medida del % R a 420 nm es análoga a la atenuación de la radiación debida a la dispersión de la luz provocada por las partículas de TiO_2 .

Los resultados obtenidos, mostrados en la figura 3.16, evidencian que a cargas de catalizador bajas, la dispersión en el TiO_2 P25/20 es mucho menor que en el TiO_2 P25, es decir, el sistema con un mayor tamaño de partícula en suspensión dispersa en menor medida la luz y permite ópticamente una mayor carga del catalizador. A partir de estos resultados, se puede concluir que la variación de la constante cinética de desaparición de

TOC para distintas concentraciones del catalizador P25 y P25/20 (figura 3.14) son consecuencia del comportamiento óptico de las suspensiones (figura 3.16), y explican por qué la concentración óptima de catalizador es más pequeña en el caso del sistema menos agregado, TiO_2 P25, que se posee un menor tamaño de partícula hidrodinámico.

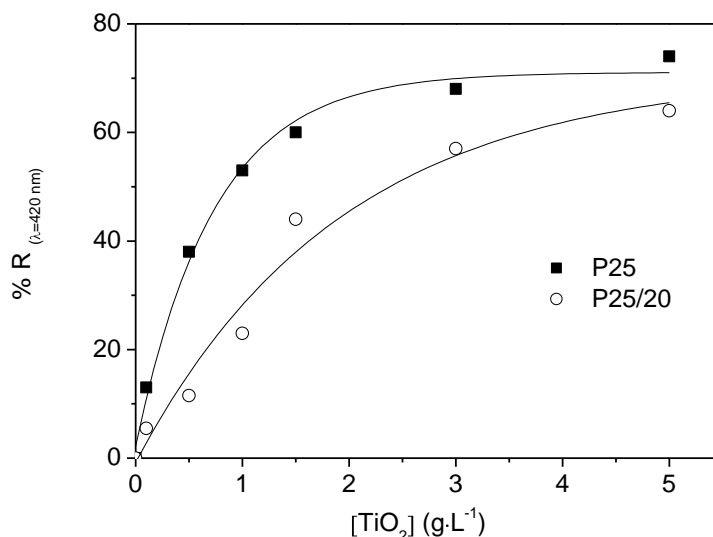


Figura 3.16 Variación del porcentaje de reflexión (% R) a 420 nm para distintas concentraciones del catalizador P25 y P25/20

En este sentido, en relación a la influencia que ejerce el tamaño de partícula hidrodinámica en la actividad fotocatalítica y en la concentración óptima de catalizador se puede concluir que:

1) El hecho de que la concentración máxima que admite la suspensión sea menor en el caso del catalizador con un menor estado de agregación (TiO_2 P25), puede ser explicado por una mayor dispersión de la radiación producida por las partículas de menor tamaño.

2) El sistema de TiO_2 más agregado (P25/20), presenta una menor extinción de la a cargas bajas de catalizador; esto permite aumentar la concentración de catalizador hasta alcanzar un óptimo en la fotodegradación de fenol con concentraciones de TiO_2 más elevadas.

3) El relación a la optimización de los procesos fotocatalíticos, los resultados obtenidos podrían ser extrapolables a otros catalizadores, en este sentido, es previsible que los TiO_2 con un mayor estado de agregación (mayor tamaño de partícula

hidrodinámico) posean un óptimo de la concentración de catalizador mayor que los TiO_2 menos agregados. Este hecho ha sido observado en diferentes estudios bibliográficos [29,32,33] que analizan la influencia de la concentración de TiO_2 en la actividad fotocatalítica, en los que se demuestra que los catalizadores más agregados (caracterizados por un mayor tamaño de partícula hidrodinámico) alcanzan la mayor eficiencia fotocatalítica para concentraciones de catalizador más elevadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 398-406
- [2] A. Emeline, A. Salinaro, N. Serpone. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 11202-11210
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59
- [4] Información Técnica : *TI 1243 Titanium Dioxide P25 as Photocatalyst*. <http://www.aerosil.com> (11/2012)
- [5] J.M. Hermann. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468
- [6] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027
- [7] J.M. Herrmann. *Topics in Catalysis* 34 (2005) 49-65
- [8] F. Fresno. "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO_2 nanocristalino dopado con Sn". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [9] B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas. *Catalysis Today* 129 (2007) 231-239
- [10] G. L. Puma, P.L. Yue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 5594-5600
- [11] C. S. Turchi, D. F. Ollis. *Journal of Catalysis* 122 (1990) 178-192
- [12] H. K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneera, D. W. Bahnemann. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264 (2007) 66-72
- [13] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 154-160
- [14] H. Gerischer, A. Heller. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 113-118
- [15] J-M. Herrmann. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129
- [16] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernández-Alba. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 349-357
- [17] C. Minero. *Catalysis Today* 54 (1999) 205-216
- [18] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador. *Catalysis Today* 129 (2007) 247-255

- [19] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A Hashib. *Desalination* 261 (2010) 3-18
- [20] J. Blanco, S. Malato (Ed). “*Solar detoxification*” Publicaciones Unesco, Serie: Energías Renovables (2003)
- [21] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curco, S. Esplugas. *Catalysis Today* 101 (2005) 227-236
- [22] R. Terzian, N. Serpone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 89 (1995) 163–175
- [23] R. Enríquez, A. G. Agrios, P. Pichat. *Catalysis Today* 120 (2007) 196-202
- [24] E. Grawoska, J. Reszczyńska, A. Zaleska. *Water Research* 46 (2012) 5453-5471
- [25] S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. Hadj Salah Meghalaoui. *Desalination* 166 (2004) 335-362
- [26] F. Akbal, N. Onar. *Environmental Monitoring and Assessment* 83 (2003) 295-302
- [27] A. Santos, P. Yustos, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 269-281
- [28] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F.J. de las Nieves. *Catalysis Today* 54 (1999) 195-204
- [29] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon. *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 (2012) 38-44
- [30] A. E. Cassano, O. M. Alfano. *Catalysis Today* 58 (2000) 167-197
- [31] S. Malato, J. Banco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, D. Alarcón, M. Collares, J. Farinha, J. Correia. *Solar Energy* 77 (2004) 513-524
- [32] D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M. E. Carlotti, T. Picatotto, E. Pelizzetti. *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 79-88
- [33] P. Saravanan, K. Pakshirajan, P. Saha. *Journal of Hydro-environment Research* 3 (2009) 45-50

Capítulo 4. Estudio comparativo de catalizadores basados en TiO₂

Una vez definidos los parámetros extrínsecos que gobiernan el proceso fotocatalítico, en este capítulo se abordará la relación entre las propiedades físico-químicas del TiO₂ y su actividad fotocatalítica. En un primer apartado, la caracterización de distintos TiO₂ preparados a partir de diversos métodos sol-gel, permitirá interpretar el efecto de las propiedades intrínsecas al TiO₂ en la oxidación del fenol mediante fotocatalisis heterogénea. Más específicamente, en un segundo apartado, se empleará una síntesis solvotermal para la obtención de anatasa con control de la morfología estructural, con el fin de analizar el papel que juegan las caras expuestas en los cristales de TiO₂ en la estabilización de las cargas foto-generadas, y por tanto, en su actividad fotocatalítica.

4.1 Síntesis sol-gel

Numerosos estudios han demostrado que la actividad fotocatalítica es función de diversas propiedades físico-químicas como la composición de la fase cristalina, el tamaño y la morfología del cristal, el área superficial, el tamaño hidrodinámico, las propiedades texturales, la concentración de grupos hidroxilo o el *band-gap* del semiconductor. No obstante, el papel que juegan algunas de estas propiedades sigue siendo desconocido en algunos casos, y en otros, ha dado lugar a resultados contradictorios.

Como señala Othani [1,2], el hecho de que no se conozca con exactitud el efecto que tienen las propiedades físico-químicas del TiO₂ en el comportamiento fotocatalítico, puede ser debido a la dificultad que entraña identificar qué propiedades son realmente determinantes para la actividad. En este sentido, la preparación y síntesis de materiales permite modular las características del TiO₂, sin embargo, modificar las condiciones de preparación conlleva normalmente cambios estructurales o superficiales que modifican varias propiedades al mismo tiempo, lo que dificulta evaluar el papel que juega cada una de ellas de manera aislada en el rendimiento fotocatalítico.

Por otro lado, otra de las causas que sin duda dificulta la interpretación de los resultados, radica en que la bibliografía científica relaciona habitualmente las propiedades físico-químicas del TiO₂ con la degradación de distintos sustratos o contaminantes de naturaleza química muy diferente. En este sentido, el trabajo de Ryu *et al.* [3] analiza de una manera sistemática la actividad fotocatalítica de 8 materiales comerciales de TiO₂ empleando 19 sustratos distintos, y concluye que la fotoactividad de cada catalizador es función de la estructura y naturaleza química del contaminante estudiado, y que posee por tanto un carácter multidimensional, es decir, la actividad viene relacionada con varias propiedades del catalizador que son específicas para cada familia de contaminantes. Además, Ryu *et al.* [3] proponen una estandarización de las medidas de la actividad, y establecen cuatro sustratos modelo que representan la especificidad sustrato-actividad: fenol, ácido dicloroacético, tetrametilamonio y tetracloroetileno que determinan la capacidad de eliminación de compuestos aromáticos, aniónicos, catiónicos e hidrocarburos clorados, respectivamente, en procesos de fotocatalisis heterogénea.

El objetivo de este estudio es, por tanto, llegar a determinar qué propiedades físico-químicas del TiO₂ gobiernan la fotodegradación de contaminantes aromáticos empleando O₂ como especie oxidante. Para este estudio, el fenol ha sido escogido como

contaminante modelo representativo de los compuestos aromáticos en fase acuosa. Por otro lado, el fenol ha sido empleado habitualmente en muchas publicaciones como contaminante, por lo que su ruta de oxidación es bien conocida.

Con este objetivo, se han empleado tres métodos de síntesis sol-gel, que junto a los diferentes tratamientos térmicos darán lugar a un conjunto de catalizadores, y por tanto, de propiedades físico-químicas distintas que permitirán extraer el efecto intrínseco que ejercen algunas de las propiedades estructurales, texturales o superficiales del TiO_2 en el proceso fotocatalítico aplicado al tratamiento de degradación de fenol en fase acuosa.

Para el estudio de actividad fotocatalítica, se han definido unas condiciones de operación (estudiadas en el capítulo 3 de esta memoria) manteniendo invariables los parámetros extrínsecos al catalizador, que gobiernan la velocidad y la eficiencia del proceso (flujo fotónico, pH, masa de catalizador, tipo y concentración de contaminante, geometría del reactor, concentración de oxidante,...etc) [3,4].

Esta primera parte del capítulo, a su vez, ha sido dividida en distintos apartados en los que se describirán los catalizadores sintetizados, se analizarán sus propiedades físico-químicas, se evaluará la actividad fotocatalítica, y finalmente, se discutirá la relación entre las propiedades más relevantes del TiO_2 y la actividad en la fotodegradación de fenol como contaminante aromático modelo empleando oxígeno como agente oxidante.

4.1.1 Catalizadores de TiO_2 sintetizados mediante métodos sol-gel

Teniendo en cuenta que a partir de distintos métodos de síntesis de TiO_2 es posible obtener una gran variedad de formas y estructuras del dióxido de titanio, en este estudio, se han elegido diferentes métodos, sencillos y versátiles de preparación de materiales de TiO_2 , que están basados en la precipitación de alcóxidos de titanio a partir de su hidrólisis vía sol-gel. De este modo, se han sintetizado doce catalizadores de TiO_2 a partir de tres métodos distintos de preparación (descritos detalladamente en el capítulo 2). Además se han aplicado diferentes tratamientos térmicos con el fin de obtener cambios estructurales, texturales y superficiales que permitan discernir los efectos que tienen dichos cambios en la actividad fotocatalítica. A continuación, y para mayor claridad a la hora de seguir los resultados, se detalla la nomenclatura de cada una de las series de los óxidos de titanio sintetizados en función de su método de preparación:

- **TiEt**: Método sol-gel con etanol en presencia de una disolución acuosa de KCl para la obtención de partículas de TiO₂ secundarias homogéneas.
- **TiMI**: Método sol-gel modificado empleando microemulsiones inversas.
- **TiHNO₃**: Síntesis sol-gel mediante peptización en medio acuoso ácido (HNO₃)

Tabla 4.1.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados en función del método de preparación y del tratamiento térmico aplicado

T (°C)	TiEt	TiMI	TiHNO ₃
400	TiEt-400	TiMI-400	TiHNO ₃ -400
450	TiEt-450	TiMI-450	TiHNO ₃ -450
500	TiEt-500	TiMI-500	TiHNO ₃ -500
600	TiEt-600	TiMI-600	TiHNO ₃ -600

Para cristalizar los materiales obtenidos durante la síntesis (mayoritariamente amorfos a temperatura ambiente), se aplicó un tratamiento térmico en atmósfera de aire a distintas temperaturas durante dos horas empleando una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹. Con el fin de identificar los catalizadores preparados, en la tabla 4.1.1 se describen todos los TiO₂ estudiados en este capítulo y la nomenclatura empleada en función de la temperatura del tratamiento térmico para cada una de las series preparadas.

4.1.2 Caracterización físico-química

En este apartado se analizan y describen los distintos estudios de caracterización químico-física de todos los catalizadores sintetizados. El análisis de las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y superficiales de los materiales, permitirá determinar qué papel juegan dichas propiedades en el proceso de oxidación fotocatalítica con fenol a escala de laboratorio.

4.1.2.1 Propiedades estructurales

La estructura cristalina del TiO₂ depende de muchos factores, como por ejemplo del método de preparación o de la temperatura de calcinación aplicada durante el tratamiento del sólido amorfo. Por este motivo, se ha llevado a cabo el análisis estructural a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de todos los catalizadores preparados.

❖ Análisis de la estructura cristalina mediante Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de los catalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) permite obtener información sobre la estructura atómica del material, el tamaño de cristal, las tensiones de la red cristalina, así como identificar las fases que pueden componer las muestras polifásicas (aunque no permiten descartar la presencia de alguna fracción amorfa). En este sentido, el grado de cristalinidad de los óxidos de titanio, los defectos o la composición de las fases cristalinas influyen determinantemente en la actividad fotocatalítica, y aunque en general se considera a la anatasa como la fase cristalina más activa [5,6], no existe un consenso general en la bibliografía a este respecto [7,8], y algunos autores apuntan a que también el rutilo o mezclas de anatasa-rutilo dan lugar a mejores resultados de actividad fotocatalítica [9,10].

Los distintos picos que se observan en los difractogramas de rayos X, que aparecen a distintos valores de 2θ , han sido contrastados con las fichas patrón de la base de datos del *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) correspondientes a las fases cristalinas del dióxido de titanio anatasa, rutilo y brookita [11].

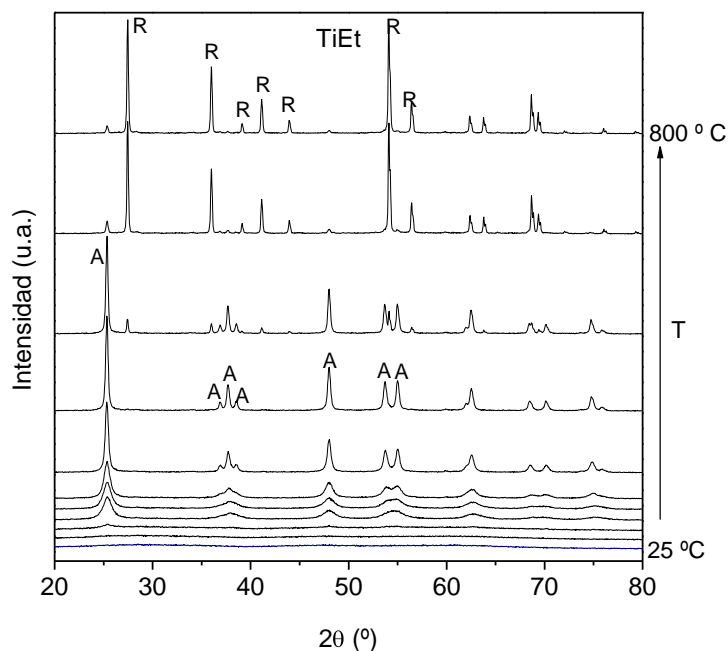


Figura 4.1.1 Cristalización y transición de la fase anatasa a rutilo en la serie TiEt. Experimento realizado en la cámara de reacción del equipo de difracción de Rayos X. (Rango de $T= 25-800$ °C Rampa de T en atmósfera de aire). (A: Anatasa, R: Rutilo)

En la figura 4.1.1, se puede observar la evolución de la estructura cristalina en la serie TiEt con la temperatura de calcinación, el ensayo fue realizado *in situ* en una cámara de reacción acoplada al difractómetro de rayos X, que permitió la adquisición de los difractogramas correspondientes a distintas temperaturas de calcinación entre 25 y 800 °C. Se pudo observar que el proceso de cristalización del sólido amorfo comienza a detectarse en torno a los 300 °C, mientras que la transición de la fase anatasa a rutilo se produce alrededor de los 600 °C. Asimismo, y con el fin de evaluar los cambios estructurales inducidos por el tratamiento térmico en cada una de las series, se estudiaron también en la cámara de reacción las series TiMI y TiHNO₃ (difractogramas no mostrados), y en base a estos resultados se seleccionaron 4 temperaturas de calcinación (400, 450, 500 y 600 °C) como las más significativas respecto a la estructura cristalina de las series de TiO₂ estudiadas.

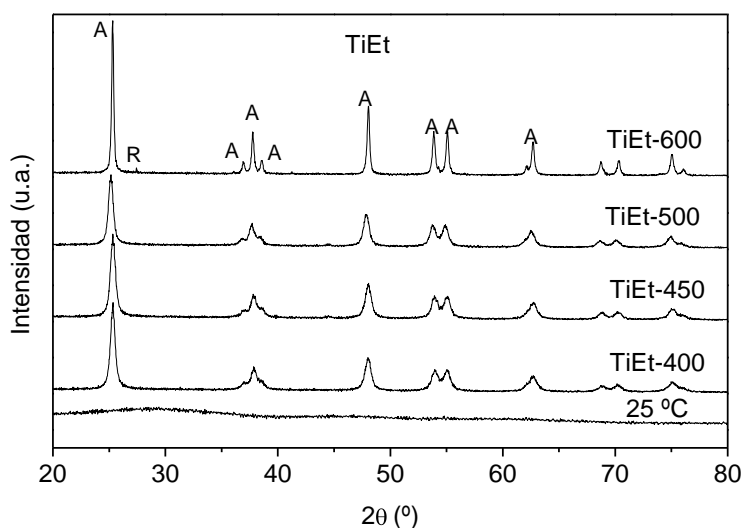


Figura 4.1.2 Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de la serie TiEt. (A: Anatasa, R: Rutilo)

En la figura 4.1.2 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie TiEt. Se observó que el tratamiento térmico del material amorfo, dio lugar a un material cristalino que puede ser asignado al patrón de difracción de la estructura cristalina anatasa del TiO₂, cuyo pico más intenso, $2\theta \approx 25.3^\circ$, corresponde al plano (101) (ICSD: 01-071-1166), sin llegar a apreciarse rutilo ni brookita en los catalizadores TiEt-400, TiEt-450 y TiEt-500. Sin embargo, el aumento de la temperatura de calcinación en la muestra TiEt-600, dio lugar a la aparición de un pico de muy baja intensidad a $2\theta \approx 27.4^\circ$ (110) indicativo del inicio de la transición de anatasa a rutilo, aunque la contribución de esta

última fase es en cualquier caso minoritaria. Por otra parte, el estrechamiento de los picos de difracción debido al aumento del tamaño de partícula cristalina asociado al aumento de la temperatura es especialmente visible en el catalizador TiEt-600.

En la serie TiMI, figura 4.1.3, se produce un menor efecto de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina del TiO_2 . Este hecho, podría estar relacionado con el método de preparación de esta serie en el que se emplean microemulsiones inversas, donde el control de la hidrólisis dentro de las micelas podría restringir el crecimiento de los cristales, y en consecuencia, limitar la transición de la fase anatasa a la fase rutilo a mayores temperaturas.

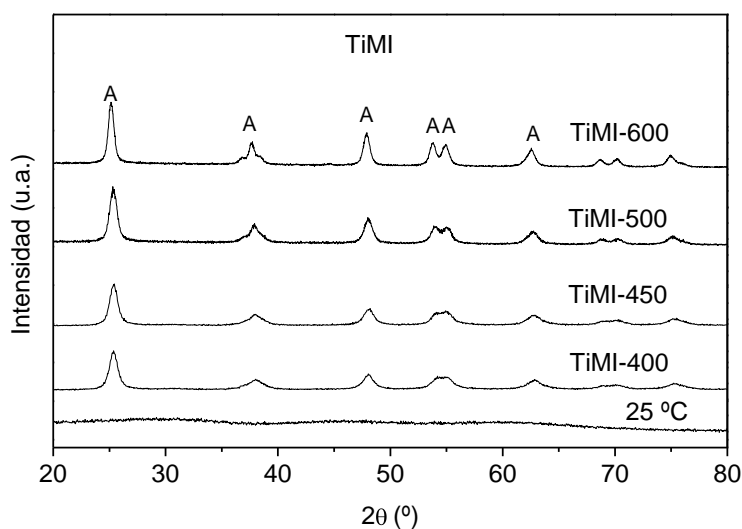


Figura 4.1.3 Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de la serie TiMI. (A: Anatasa)

En los difractogramas de rayos X de la serie TiMI se observó que todos los catalizadores presentaban únicamente una estructura cristalina tipo anatasa de acuerdo con el patrón de difracción de la anatasa (ICSD 01-071-1166). La temperatura de calcinación da lugar a un ligero estrechamiento de los picos de difracción especialmente distinguible en la muestra TiMI-600, a pesar de ello, no se observa en ningún caso la formación de la fase rutilo.

Los difractogramas de la serie TiHNO_3 , representados en la figura 4.1.4, muestran en el material sin calcinar (25 °C), una estructura cristalina polifásica, fundamentalmente constituida por anatasa y por una pequeña fracción de brookita. Este hecho ha sido también observado por otros autores en la síntesis sol-gel mediante la peptización en medio ácido en ausencia de tratamiento térmico [12,13]. No obstante, en el catalizador

TiHNO_3 -400 aparece una importante contribución de un pico asignable a la fase cristalina rutilo, claramente distinguible por la aparición del pico más intenso de dicha fase a $2\theta \approx 27.4^\circ$ (110) (ICSD: 01-076-1940). En esta muestra, TiHNO_3 -400, se puede observar además la presencia de un pico mucho menos intenso a $2\theta \approx 30.95^\circ$, atribuible a una contribución muy pequeña a la fase cristalina brookita (ICSD: 01-076-1934). El aumento de la temperatura de calcinación provoca la desaparición de la brookita en el catalizador TiHNO_3 -500, al mismo tiempo que se produce una disminución muy relevante de la relación anatasa/rutilo, convirtiéndose el rutilo en la fase mayoritaria en el catalizador TiHNO_3 -600. También se puede observar en esta serie el estrechamiento de los picos más representativos de ambas fases (anatasa y rutilo), indicando un aumento de los tamaños de partícula cristalina asociados al aumento de la temperatura de calcinación.

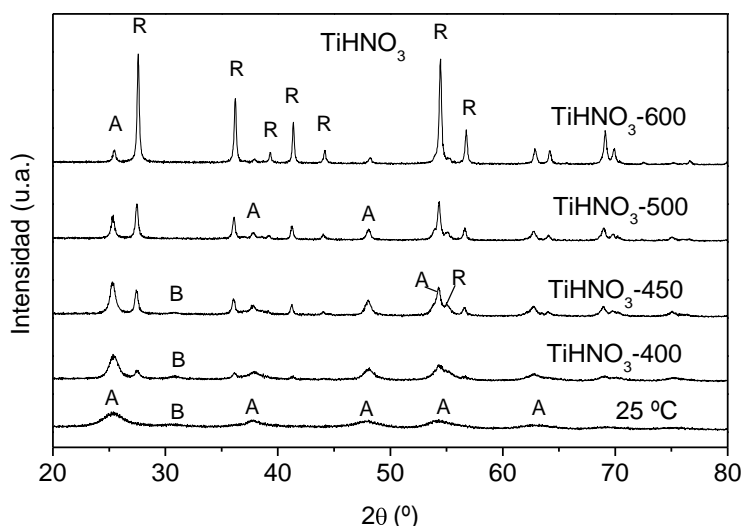


Figura 4.1.4 Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de TiHNO_3 (A: Anatasa, R: Rutilo, B: Brookita)

El hecho de que la transición de la fase anatasa a rutilo se produzca a temperaturas muy bajas en la serie TiHNO_3 puede estar relacionado con la acidificación de la fase acuosa con HNO_3 durante la síntesis [14]. Algunos autores han analizado el papel que juegan los iones H^+ durante el proceso, proponiendo que éstos modifican el estado de los agregados amorfos que conducen a la formación de las correspondientes fases cristalinas. So *et al.* [15] observaron que las estructuras cristalinas anatasa y rutilo, podrían incluso llegar a formarse a temperatura ambiente al emplear HNO_3 en un método sol-gel. En esta misma línea, otros autores señalan que el tamaño crítico de cristal, y la transición de fase

anatasa-rutilo es dependiente de la acidez del medio viéndose favorecida en medio muy ácido [16,17,18].

A partir de los difractogramas de rayos X se ha calculado el tamaño medio de los cristales aplicando la ecuación de Debye-Scherrer [19]. Del mismo modo, se ha cuantificado la proporción de las dos fases cristalinas, anatasa y rutilo, en los materiales policristalinos empleando el método descrito por Spurr y Myers [20] mediante la relación de los picos característicos en los difractogramas de rayos X, considerando los planos cristalográficos (101) y (110) para la anatasa y el rutilo, respectivamente (ver capítulo 2). En este sentido, el tamaño medio de cristal es un parámetro crítico que influye determinantemente en la actividad fotocatalítica [8,21,22,23], y en general, un aumento del tamaño de cristal conlleva un mayor grado de cristalinidad y, por tanto, a una disminución del número de defectos, asociados a un aumento del número de centros de recombinación del par e^-/h^+ [8,24,25], mejorando la eficiencia del proceso fotocatalítico.

A pesar de que el tamaño medio de partícula cristalina puede ser estimado mediante la ecuación de Scherrer, este método no discrimina el efecto del ensanchamiento de los picos de difracción producido por los defectos en la estructura que provocan micro-tensiones (*microstrain* o *strain*). El método de los ajustes Williamson-Hall [26] permite discriminar las contribuciones al ensanchamiento de los picos de difracción tanto del tamaño de cristal como de las micro-tensiones (*strain*) mediante la siguiente ecuación:

$$\beta_{total} = \beta_{tamaño} + \beta_{strain} = \frac{0,9\lambda}{t\cos\theta} + \frac{4}{\cos\theta} \frac{\Delta d}{d} \sin\theta \quad (4.1.1)$$

donde β_{total} es la anchura a mitad de altura del pico de difracción, $\beta_{tamaño}$ la anchura por efecto del tamaño de cristal, β_{strain} la anchura por efecto del *strain*, λ la longitud de onda de la radiación empleada, t es el tamaño de cristal, θ el ángulo de difracción, y $(\Delta d/d)$ corresponde al parámetro de *microstrain* (ϵ). La representación de $\beta_{total}\cos\theta$ frente a $4\sin\theta$, permite estimar el tamaño de cristal, t , a partir de la ordenada en el origen, y el parámetro del *strain* se calcula a partir de la pendiente.

Las microtensiones de la red cristalina pueden ser causadas por tensiones no uniformes que modifiquen los espacios interplanares. Estas micro-tensiones podrían ser debidas a imperfecciones en los cristales como, por ejemplo, vacantes de oxígeno [27]. Este punto posee mucho interés debido a la relación que tienen el tamaño de partícula cristalina y los defectos en el proceso fotocatalítico [28]. En este sentido los sistemas nanoparticulados presentan un elevado número de defectos, y estos defectos están

estrechamente relacionados con la generación de las cargas foto-generadas y la recombinación de las mismas [24,25].

En la tabla 4.1.2 se resumen todos los parámetros estructurales calculados para cada uno de los catalizadores estudiados.

La aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer para los catalizadores de la serie TiMI revelaron los menores tamaños de cristal de anatasa, asimismo, el aumento del tamaño de cristal al incrementar la temperatura de calcinación fue muy poco significativo, como se ha visto anteriormente. Este hecho podría estar relacionado con el método de preparación de los catalizadores (sol-gel mediante microemulsiones inversas) en el que se produce una restricción espacial en las micelas durante la síntesis [29].

Por otro lado, se obtuvo un mayor tamaño de cristal de anatasa en los TiO₂ de la serie TiEt, donde el aumento de la temperatura de calcinación a 600 °C, catalizador TiEt-600, dio lugar a un incremento muy importante del tamaño de cristal de anatasa (~39 nm) y a la formación de la fase rutilo, si bien, la contribución de dicha fase es muy pequeña y cercana al límite de detección mediante DRX, por lo que el tamaño de cristal asociado a los cristales de rutilo no pudo ser estimado.

Tabla 4.1.2 Propiedades estructurales estimadas a partir de la difracción de rayos X

Catalizador	d _{cristal} A ^a (101) (nm)	d _{cristal} R ^a (110) (nm)	A ^b (%)	R ^b (%)	Strain ^c (Δd/d)	d _{cristal} A W-H ^c (nm)
TiEt-400	14.8	-	100	0	0.0027	17.1
TiEt-450	15.1	-	100	0	0.0015	18.0
TiEt-500	16.0	-	100	0	0.0022	22.0
TiEt-600	39.1	n.e.	97	3	0.0006	44.7
TiMI-400	9.3	-	100	0	0.0042	12.7
TiMI-450	9.6	-	100	0	0.0024	11.7
TiMI-500	10.2	-	100	0	0.0017	12.8
TiMI-600	13.6	-	100	0	0.0009	13.9
TiHNO ₃ -400	8.5	16.0	72	28	0.0058	9.2
TiHNO ₃ -450	14.6	22.2	55	45	0.0040	16.1
TiHNO ₃ -500	22.7	28.4	36	64	0.0007	23.7
TiHNO ₃ -600	27.3	37.5	9	91	0.0005	31.5

^a Diámetro medio de cristal de anatasa (A) y rutilo (R) calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^b % de Anatasa y Rutilo a partir del método de Spurr y Mayers [20].

^c Parámetro de *strain* para la anatasa y diámetro medio de cristal de anatasa calculados a partir del método Williamson-Hall.

n.e.: No estimando;

Por el contrario, los catalizadores de la serie TiHNO_3 presentan una contribución muy importante de la fase cristalina rutilo en todas las temperaturas estudiadas, que varía entre un 28 % en el TiHNO_3 -400, hasta un 91 % en el caso del catalizador TiHNO_3 -600. Además, a medida que aumenta la temperatura de calcinación se observa un aumento del tamaño medio de cristal en ambas fases cristalinas.

A pesar de que el rutilo es más estable termodinámicamente que la anatasa [16], en la serie TiMI y en la mayoría de los catalizadores de la serie TiEt, se detectó únicamente la fase cristalina anatasa. En este sentido, muchos autores apuntan a que la anatasa es la fase más estable para cristales de tamaños de pocos nanómetros, y en esta misma dirección Zhang *et al.* [30] estiman que el tamaño crítico por debajo del cual la anatasa es más estable se encuentra entre los 10 y 16 nm, lo cual resulta consistente con los resultados obtenidos. Finalmente, la importante contribución de la fase rutilo observada en la serie TiHNO_3 parece estar más relacionada con la peptización en medio ácido durante la etapa de síntesis, que con la temperatura de calcinación [16,17,18].

Aunque los parámetros estructurales obtenidos mediante el método de los ajustes Williamson-Hall (W-H) dieron lugar en algunos casos a coeficientes de correlación bajos, permitieron plantear una estimación de las contribuciones del *strain* en los catalizadores preparados. Los tamaños de cristal calculados por este método ($t_{\text{cristal}}^{\text{W-H}}$), son apreciablemente mayores que los calculados mediante la ecuación de Scherrer debido, muy probablemente, a que la contribución del *strain* al ensanchamiento de los picos de los difractogramas se corrige mediante los ajustes W-H. Asimismo, es destacable que el parámetro de *strain*, calculado mediante ajustes W-H, disminuye sensiblemente al aumentar la temperatura de calcinación en las tres series de catalizadores estudiadas. Este hecho podría sugerir una disminución de los defectos cristalinos en dichos materiales (por ejemplo, vacantes de oxígeno) [37] con el tratamiento térmico, que podría apuntar a que la menor probabilidad de recombinación de los pares de cargas foto-generadas en las muestras calcinadas a mayor temperatura favorezca su actividad fotocatalítica [24,25].

❖ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Con el fin de apoyar los resultados obtenidos con los estudios de difracción de rayos X y obtener la distribución del tamaño de cristal, se realizaron análisis de los catalizadores preparados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). El objetivo principal fue observar la morfología y la estructura de los catalizadores

sintetizados, confirmar la existencia de las fases cristalinas detectadas mediante DRX, así como analizar y determinar la distribución de los tamaños de partícula cristalina.

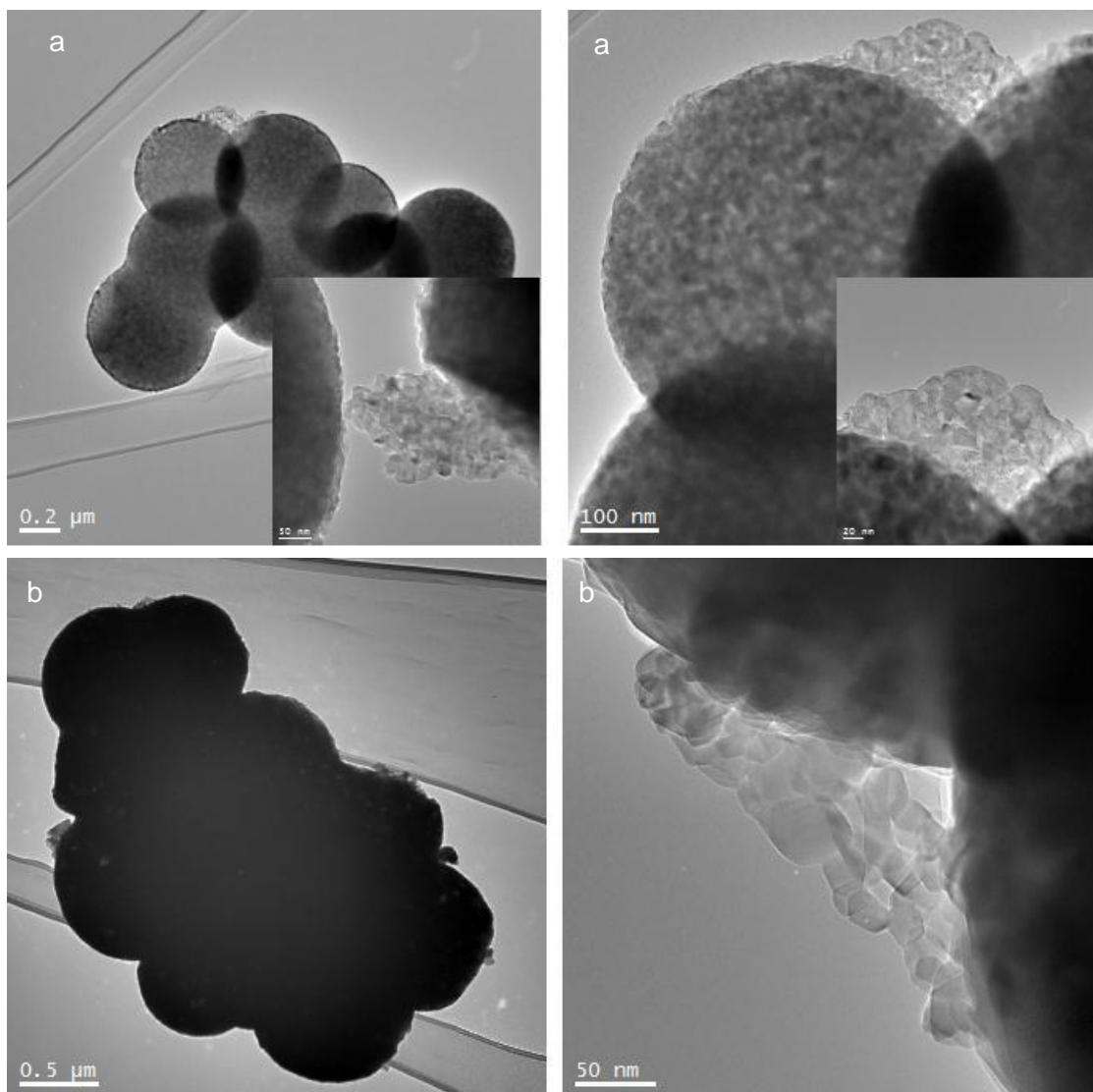


Figura 4.1.5 Micrografías TEM de las muestras TiEt-450 (a) y TiEt-600 (b)

Como se puede observar en la figura 4.1.5, correspondiente a las micrografías de los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C de la serie TiEt, este método de preparación dio lugar a la formación de partículas secundarias de tamaño muy uniforme ($\sim 0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$) que están constituidas a su vez por agregados densamente compactos de cristales nanométricos. Al comparar las micrografías de la figura 4.1.5 (a) y 4.1.5 (b), correspondientes a los catalizadores TiEt-450 y TiEt-600 respectivamente, se puede observar como el incremento de la temperatura de calcinación condujo a un aumento muy significativo del tamaño de cristal, pudiéndose distinguir en el TiEt-600 algún cristal aislado

de mayor tamaño, muy probablemente, correspondiente a la fase rutilo. Por otro lado, se obtuvo el análisis de la distribución del tamaño de cristal a través del recuento de partículas de las correspondientes micrografías TEM. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.6, donde se puede observar el histograma de distribución de tamaño medio de cristal de los catalizadores TiEt-450 y TiEt-600, respectivamente.

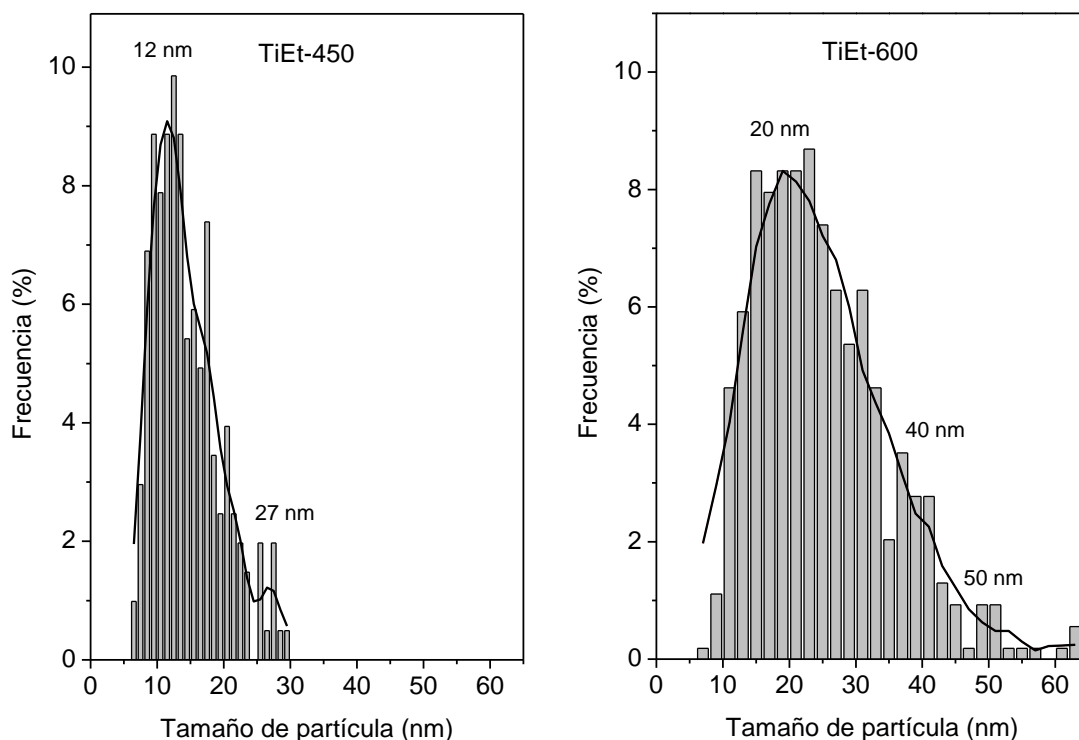


Figura 4.1.6 Histogramas de distribución de tamaño de cristal para los catalizadores TiEt-450 y TiEt-600

El análisis de la distribución del tamaño de cristal del TiEt-450 mediante TEM, ha dado lugar a una distribución relativamente homogénea centrada en torno a partículas de ~12-13 nm, y algunos cristales de mayor tamaño de ~27 nm, datos consistente con los valores de tamaño de cristal estimados mediante DRX. Sin embargo, en el caso de la muestra calcinada a 600 °C, TiEt-600, el análisis de las micrografías TEM dio lugar a una distribución del tamaño de cristal (centrada en ~20 nm) más ancha y heterogénea si se compara con la distribución correspondiente al TiEt-450, además, es interesante la aparición de algunas partículas de ~50-65 nm, que corresponde probablemente a cristales de rutilo, y que podría indicar la presencia minoritaria de dicha fase a la que apuntaba el difractograma de DRX del catalizador TiEt-600, analizado en el apartado anterior.

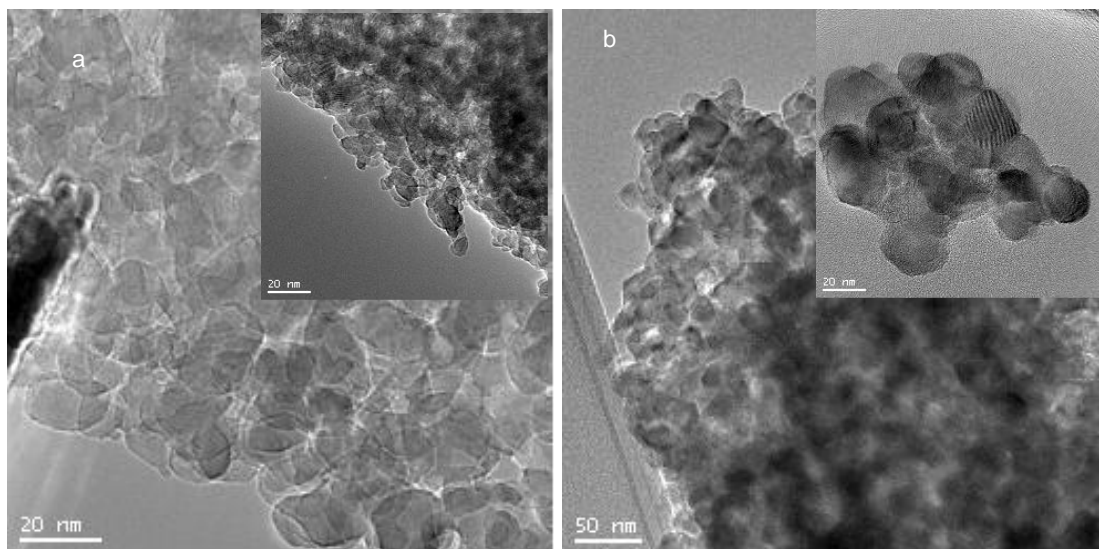


Figura 4.1.7 Micrográficas TEM de la muestra TiMI-450 (a) y de la muestra TiMI-600 (b)

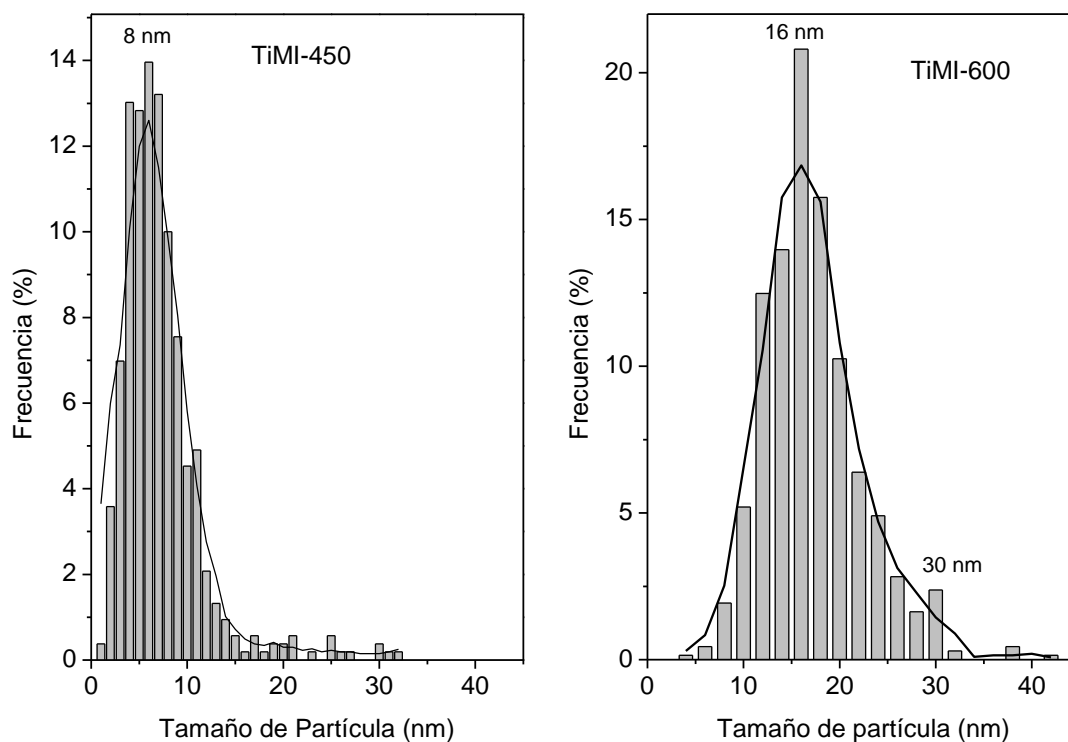


Figura 4.1.8 Histogramas de distribución TiMI-450 (a) y de la muestra TiMI-600 (b)

En relación a la serie TiMI, en la figura 4.1.7 (a) y (b) se pueden observar las micrográficas correspondientes a los catalizadores TiMI-450 y TiMI-600, respectivamente. El tamaño de los cristales es considerablemente homogéneo, y a diferencia de la serie TiEt, en la serie TiMI no se aprecian diferencias tan significativas entre las muestras calcinadas a 450 y 600 °C.

En la figura 4.1.8, se ha representado el análisis de la distribución del tamaño de partícula cristalina de los catalizadores TiMI-450 y TiMI-600 obtenida a partir de TEM. El análisis de las micrografías dio lugar a muy distribuciones homogéneas y centradas en un tamaño de cristal de $\sim 8\text{-}9$ nm para el catalizador TiMI-450, y ~ 16 nm en el caso del catalizador TiMI-600, valores consistentes con los del tamaño medio de partícula cristalina estimado mediante DRX. Como se ha apuntado previamente, el hecho de que la distribución observada sea muy homogénea confirma, como señalan Eriksson *et al.* [29], que el método de las microemulsiones inversas permite la obtención de sistemas nanoparticulados con una distribución muy estrecha del tamaño de partícula cristalina.

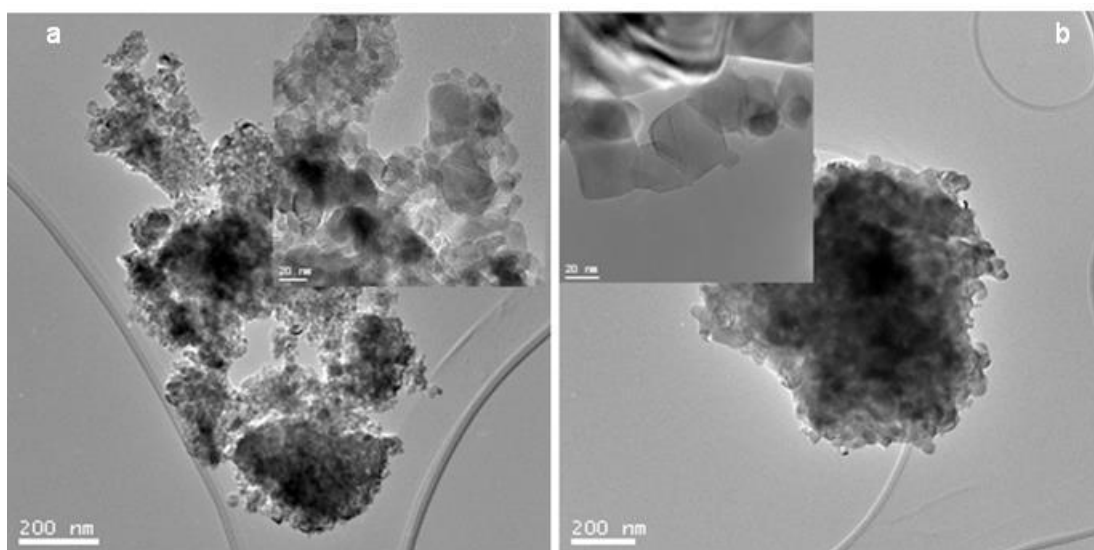


Figura 4.1.9 Micrografías TEM de los catalizadores $\text{TiHNO}_3\text{-}450$ (a) y $\text{TiHNO}_3\text{-}600$ (b)

Análogamente se analizaron los catalizadores calcinados a 450 $^\circ\text{C}$ y 600 $^\circ\text{C}$ de la serie TiHNO_3 mediante TEM. Las micrografías, figura 4.1.9, muestran una composición polifásica, en la que se pueden distinguir partículas de la fase anatasa y rutilo. En este sentido, si se comparan las micrografías TEM 4.1.9 (a) y 4.1.9 (b), correspondientes a los catalizadores calcinados a 450 y 600 $^\circ\text{C}$ respectivamente, se puede observar que la proporción de partículas de mayor tamaño es mucho más apreciable en el caso del catalizador $\text{TiHNO}_3\text{-}600$, lo que corrobora los análisis de cuantificación de fases mediante DRX, en los que se obtuvo una proporción de la fase rutilo del 45% y del 91% para los catalizadores $\text{TiHNO}_3\text{-}450$ y $\text{TiHNO}_3\text{-}600$, respectivamente.

El análisis de la distribución de tamaño de partícula mostrado en la figura 4.1.10, evidencia que las distribuciones son relativamente dispersas (muestras polifásicas). No

obstante, el catalizador TiHNO₃-450, posee una distribución mucho más homogénea, asignable a la fase anatasa, y que está centrada en torno a los ~12-14 nm, y otra fracción centrada ~23-32 nm que podría identificarse como la contribución de la fase cristalina rutilo. En la muestra calcinada a 600 °C, TiHNO₃-600, la distribución de tamaños de partícula está centrada en un tamaño considerablemente mayor (~30 nm) y posee una distribución muy heterogénea a mayores tamaños (~40-70 nm) que podría corresponder a la fase cristalina rutilo. No obstante, a pesar de la dispersión en los tamaños de cristal observados mediante el análisis TEM, los valores medios del tamaño de cristal fueron consistentes con los parámetros estructurales obtenidos a partir del análisis mediante DRX.

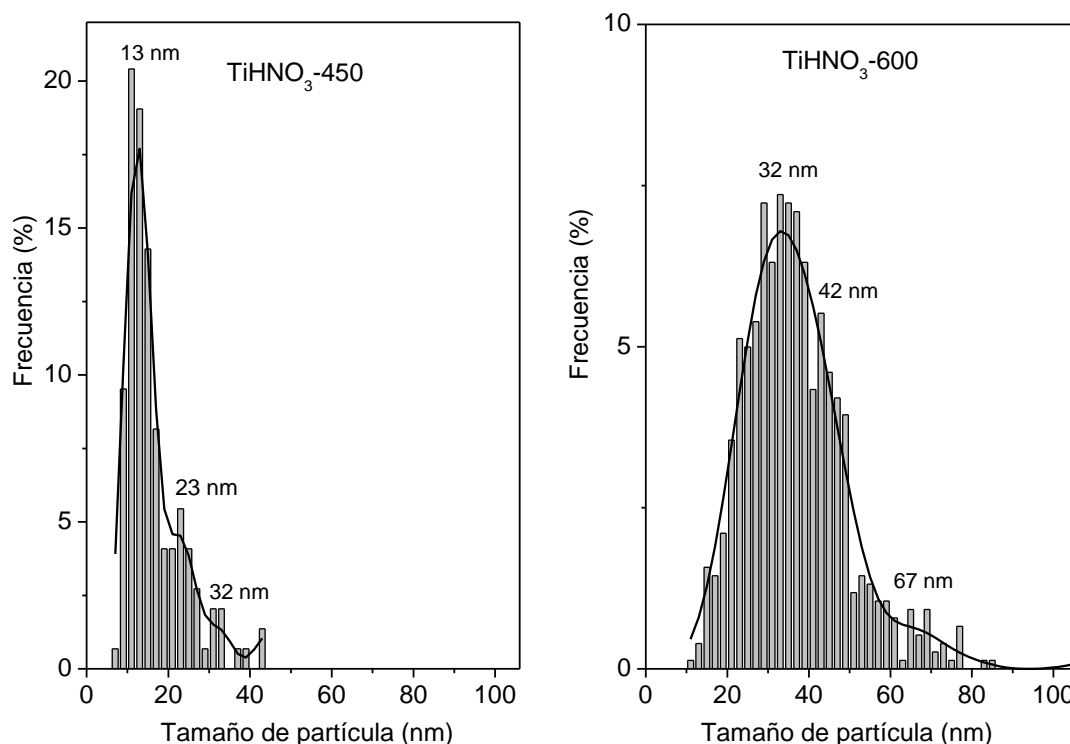


Figura 4.1.10 Histogramas de distribución de tamaño de cristal para los catalizadores TiHNO₃-450 (a) y TiHNO₃-600 (b)

4.1.2.2 Propiedades electrónicas

Las propiedades ópticas determinan los posibles usos y aplicaciones de un semiconductor, en el caso del TiO₂, las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción permiten la absorción en la región UV del espectro electromagnético, hecho que ha potenciado el uso y la aplicación del TiO₂ en procesos de fotocatalisis heterogénea con empleo directo de la luz solar, esto es debido a que la energía del *band-gap* es menor que la de los fotones del rango UV-A ($E_g \leq 3.5$ eV) que llegan a la superficie terrestre [31,32]. En el caso del TiO₂, la transición electrónica se produce entre la banda de

valencia, orbitales 2p del O, y la banda de conducción, que surge de los estados no ocupados 3d del Ti, dando lugar a la transición del *band gap* ($O^{2-} (2p) \rightarrow Ti^{4+} (3d)$) [33].

Por otro lado, a partir de los espectros UV-Visible puede estimarse cuantitativamente la energía del *band-gap* de un material semiconductor. Para ello, se emplea la relación que existe entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del *band-gap* (E_g):

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (4.1.2)$$

donde B es la constante de absorción, $h\nu$ la energía del fotón, y n es un índice que toma valores $n= 1/2$ ó $n= 2$ según se trate de una transición directa o indirecta respectivamente, y α , es el coeficiente de absorción.

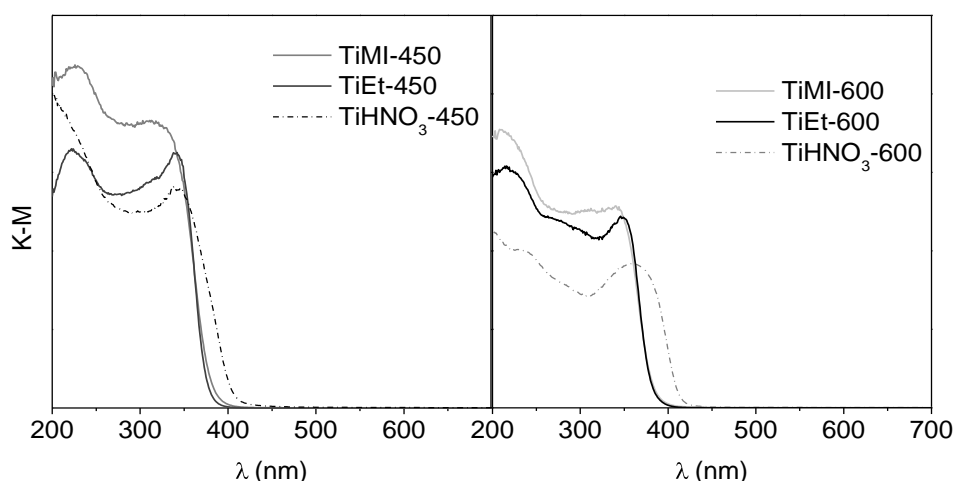


Figura 4.1.11 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C

La estimación óptica del *band-gap* de las muestras sintetizadas, se obtuvo a partir de la representación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ para las transiciones indirectas, y $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ para las directas (método descrito en el capítulo 2). En este sentido, las transiciones directas son transiciones permitidas, mientras que en el caso de las indirectas sólo están permitidas por la interacción de estados electrónicos y vibracionales [34,35], pudiendo tener consecuencias perceptibles en las propiedades electrónicas del material. Aunque el TiO_2 es un semiconductor indirecto [36], en el caso de presentar tamaños de cristal nanométricos (materiales nanoestructurados), éste se comporta como un semiconductor directo, y por lo tanto, puede dar lugar a espectros con transiciones directas como las observadas [36,37].

Tabla 4.1.3 *Band-Gap* estimados y longitudes de onda del borde de absorción correspondientes a los catalizadores tratados a 450 y 600 °C

Catalizador	Transición Directa		Transición Indirecta	
	<i>Band-gap</i> (eV)	λ (nm)	<i>Band-gap</i> (eV)	λ (nm)
TiEt-450	3.22	385	2.99	415
TiEt-600	3.21	386	2.94	422
TiMI-450	3.22	385	2.87	432
TiMI-600	3.21	386	2.87	432
TiHNO₃-450	3.02	411	2.81	441
TiHNO₃-600	2.97	417	2.80	443

En la figura 4.1.11, se muestran los espectros UV-Vis de los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C. Asimismo, en la tabla 4.1.3 se muestran los valores estimados de *band-gap* para las transiciones directas e indirectas y los bordes de absorción (λ) asociados a estas transiciones. Como se puede observar, en el caso de los catalizadores de las series TiMI y TiEt, el borde de absorción de la transición directa se encuentra en torno a los 385 nm, y el *band-gap* en torno a 3.2 eV, valores esperados para la anatasa de un TiO₂ nanocrystalino [31,38]. Los catalizadores de la serie TiHNO₃ presentan un ligero desplazamiento de la banda de absorción hacia una zona más cercana al visible dando lugar, consecuentemente, a un menor valor del *band gap*, 3.0 eV, (el *band-gap* teórico del rutilo es ~3.0 eV [38]) que parece estar relacionado con la contribución de la fase rutilo detectada mediante DRX en esta serie. No obstante, más allá de las transiciones características de cada fase, los espectros UV-Vis no revelan diferencias especialmente significativas, y en todos los casos se observa una fuerte absorción en la región UV-A del espectro electromagnético.

4.1.2.3 Propiedades texturales y morfológicas

El acceso de los distintos sustratos y reactivos a la superficie del TiO₂ viene fundamentalmente gobernado por sus características texturales. En fotocatalisis heterogénea es preciso que los reactantes se adsorban en la superficie del catalizador en el momento de la absorción del fotón, evitando la recombinación de las cargas foto-generadas [39].

❖ Análisis Textural

Para el análisis e interpretación de las propiedades texturales de los materiales preparados, se han tenido en cuenta los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de la porosimetría de mercurio. Estas dos técnicas son complementarias, y a partir del análisis e interpretación de sus resultados se obtienen el área superficial, S_{BET} (m^2g^{-1}), el volumen total de poros, V_T (cm^3g^{-1}), y la distribución completa del tamaño de poros (micro, meso y macroporos).

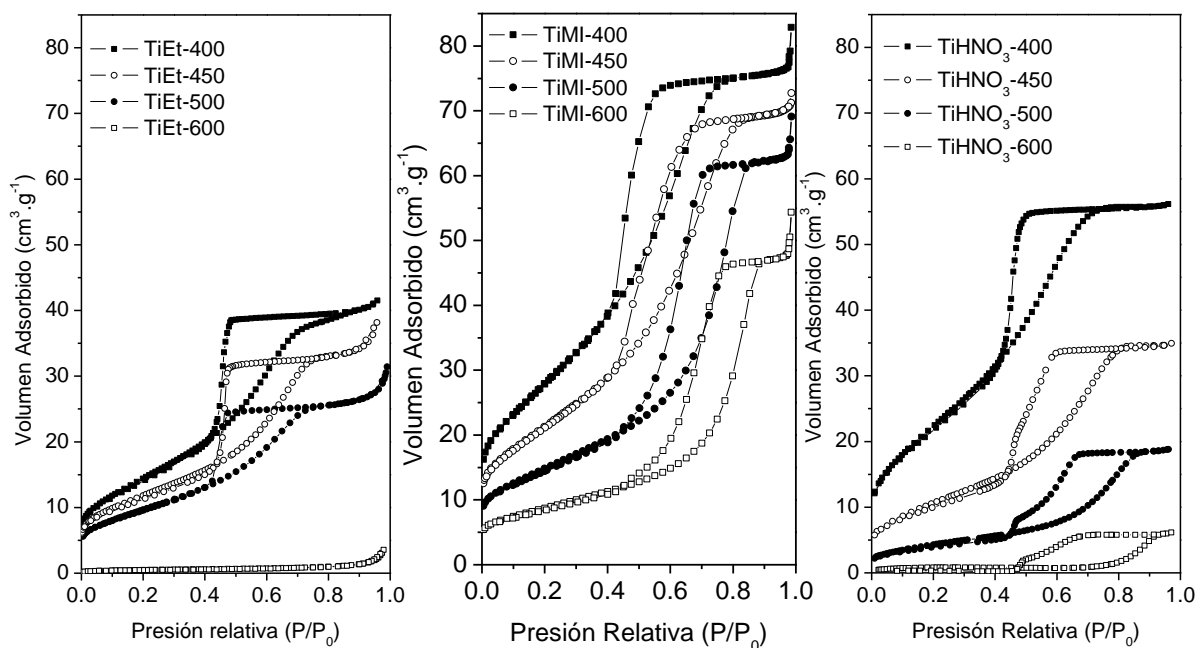


Figura 4.1.12 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las series TiEt, TiMI y $TiHNO_3$

En la figura 4.1.12 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de todos los TiO_2 sintetizados. Asimismo, en la tabla 4.1.4 vienen resumidos los principales parámetros de las propiedades texturales calculadas a partir de las isothermas y de los datos de la porosimetría de Hg para los catalizadores más representativos de todas las series. La estimación de las áreas superficiales se llevó a cabo por medio de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller [40] (ver capítulo 2).

La adsorción-desorción de N_2 ha dado lugar a de isothermas Tipo IV en todas las series estudiadas, que según la clasificación de la IUPAC son características de sólidos mesoporosos (2-50 nm) [35]. La formación de una estructura mesoporosa en el TiO_2 se atribuye a la presencia de espacios intercrystalinos debido a la agregación de los cristales primarios durante la etapa de calcinación, que conforman las partículas secundarias morfológicas de mayor tamaño [41,42]. El bucle de histéresis que aparece en las isothermas

se asocia a la condensación capilar, que ocurre en los mesoporos que se llenan a P/P_0 elevadas [35]. En la figura 4.1.12 se puede observar el desplazamiento del ciclo de histéresis hacia mayores valores de P/P_0 a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

Tabla 4.1.4 Parámetros texturales de los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C

Catalizador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$A_{Externa}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{macro}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$d_{mesoporo}$ (nm)	$d_{macroporo}$ (nm)
TiEt-450	42.8	42.0	0.059	0.590	0.649	5.7	670
TiEt-600	1.7	1.7	0.004	0.337	0.341	-	940
TiMI-450	76.5	74.9	0.106	0.096	0.202	5.5	-
TiMI-600	35.4	34.5	0.072	0.097	0.169	10.5	-
TiHNO₃-450	40.3	40.0	0.054	0.061	0.115	6.6	-
TiHNO₃-600	3.1	3.0	0.009	0.050	0.059	16.4	-

En todas las isotermas de los TiO₂ analizados, se observa un ciclo de histéresis correspondiente al tipo H2, propio de materiales mesoporosos caracterizados por presentar una meseta a presiones relativas altas, y una rama de desorción de pendiente más pronunciada que la de adsorción. La porosidad de estos materiales mesoporosos con ciclo de histéresis tipo H2 es generalmente muy compleja y tienden a presentar estructuras de poros interconectados entre sí. Estos tipos de mesoporos tienen, en general, una distribución relativamente amplia en su tamaño medio de poro y una forma, descrita como poros del tipo “*cuello de botella*” [43], que como su nombre indica están formados por cuerpos anchos y cuellos estrechos. En el caso de los catalizadores de la serie TiMI y TiHNO₃ la evolución del bucle de histéresis con la temperatura de calcinación no es tan ordenada como en el caso de la serie TiEt, a la vez que se observa un desplazamiento de su bucle de histéresis a P/P_0 mayores. En este sentido, la morfología y el tamaño de los bucles de histéresis aportan información sobre la distribución y forma de los poros, por lo que parece que la síntesis sol-gel en la serie TiEt da lugar a materiales de mesoporos más homogéneos que las otras dos series estudiadas.

Por otro lado, la influencia de la temperatura de calcinación sobre el área superficial, representada en la figura 4.1.13 para todas las series analizadas, establece una reducción importante del área BET al aumentar el tratamiento térmico en todos los catalizadores, especialmente significativa en el caso de las series TiEt y TiHNO₃ donde se observa un colapso del área superficial en los catalizadores calcinados a 600 °C.

La pérdida de área superficial por efecto de la temperatura de calcinación detectada en la serie TiHNO_3 es muy significativa, especialmente si se comparan los catalizadores tratados a 400 °C y 600 °C, respectivamente. Esta drástica disminución podría estar relacionada con el importante aumento de la proporción de la fase rutilo y de los tamaños de cristal asociados (ver apartado 4.1.2.1), de este modo, el colapso de los parámetros texturales encontrados en el catalizador TiHNO_3 -600, puede venir originado por la presencia mayoritaria de la fase rutilo (91% rutilo) en su estructura cristalina.

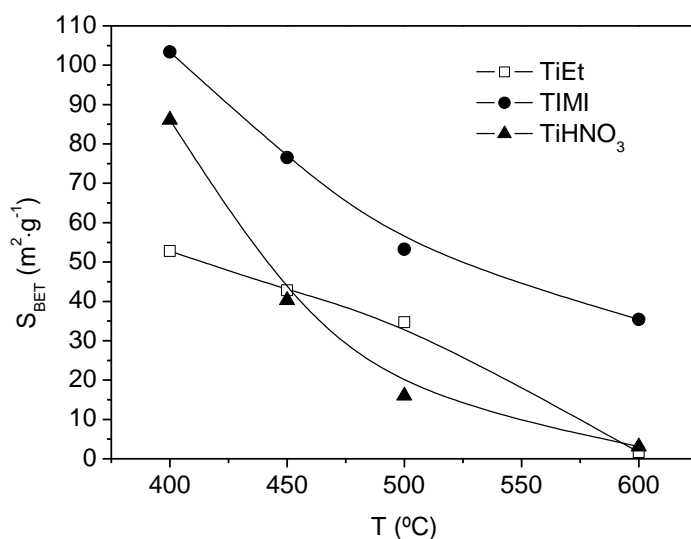


Figura 4.1.13 Área superficial en función de la temperatura de calcinación para cada una de las series preparadas (TiEt, TiMI, TiHNO_3)

A partir de los parámetros de las propiedades texturales de los catalizadores más representativos de todas las series, resumidos en la tabla 4.1.4, puede concluirse que las áreas superficiales, determinadas mediante el método BET, son significativamente más elevadas para los catalizadores en los que se ha empleado el método de las micromulsiones inversas que dieron lugar a los mayores volúmenes de mesoporos detectado, especialmente en el caso del catalizador TiMI-450.

Además, los valores relativamente bajos de las áreas superficiales están fundamentalmente relacionados con el nulo volumen de microporos encontrado en todas las series analizadas. De este modo, los valores del área externa, área no asociada a microporos, prácticamente corresponden al 97 % del valor final de la S_{BET} , lo que corrobora que la porosidad existente en este tipo de materiales de dióxido de titanio es debida fundamentalmente a la presencia de una cierta mesoporosidad, con una importante contribución de la macroporosidad a su textura final.

De este modo, los materiales sintetizados a partir del método sol-gel de micromulsiones inversas la mesoporosidad rige fundamentalmente sus propiedades texturales. No obstante, en el caso de los catalizadores de las series TiEt y TiHNO_3 la contribución del volumen de macroporos a las propiedades texturales representa un valor muy superior al 50 %, especialmente en el caso de la serie TiEt donde la macroporosidad constituye una aportación muy superior al 91 % en el conjunto de su textura. Este importante volumen asociado a la macroporosidad puede observarse también en la figura 4.1.14, donde viene representado el volumen total de poros en función del diámetro de medio poro para los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C. A partir de los resultados de esta figura se corrobora la existencia de la textura bimodal de todos los catalizadores analizados en el rango de meso y macroporos. Mención aparte merece la muestra TiEt-600, en la que el colapso de su porosidad puede ser explicado por efecto de la sinterización, el aumento del tamaño de partícula cristalina y la agregación de las partículas secundarias, que conllevan a una pérdida muy significativa del área superficial (tabla 4.1.4).

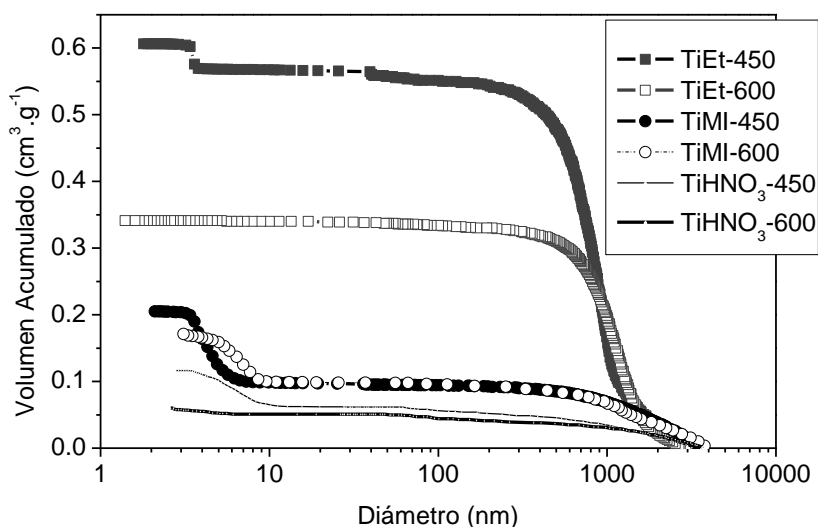


Figura 4.1.14 Volumen acumulado en función del diámetro de poro para los TiO_2 calcinados a 450 y 600 °C

Por otra parte, en las series TiMI y TiHNO_3 no se han detectado diámetros de macroporo bien definidos, lo que podría determinar la existencia de una distribución muy heterogénea del tamaño asociado a la macroporodidad. Sin embargo, cabe destacar la estructura bimodal del catalizador TiEt-450, con diámetros medios de poro muy bien definidos a 5.7 (mesoporo) y 670 nm (macroporo), respectivamente, y con una importante

contribución del volumen de macroporos (93 %) a su textura. Esta distribución parece estar relacionada con el empleo de KCl durante su síntesis, que controla la agregación de las partículas primarias dando lugar a estructuras con poros muy ordenados [44]. El KCl en fase acuosa reduce la fuerza de repulsión electrostática y favorece la formación de esferas constituidas por agregados densamente compactos de partículas cristalinas primarias [45,46], que fueron observadas por microscopía TEM (apartado 4.1.2.1), siendo los espacios entre estos agregados los que conforman una distribución de macroporos muy homogénea centrada en ~670 nm.

❖ **Análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Finalmente, para apoyar los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades texturales, se realizaron algunas micrografías SEM con el fin de determinar la morfología completa de los TiO₂ preparados.

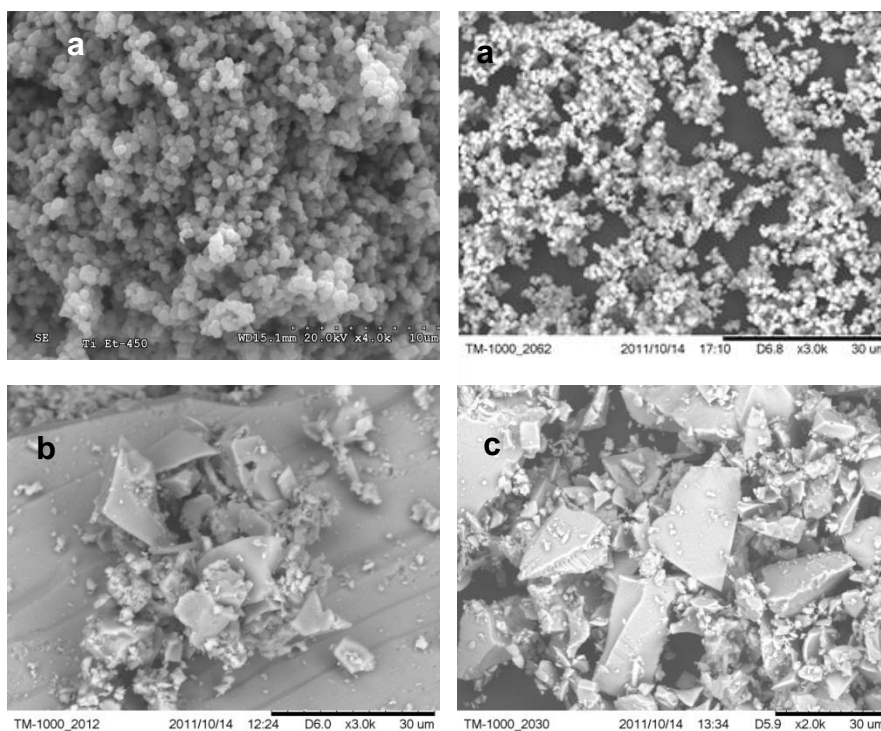


Figura 4.1.15 Micrografías SEM de los catalizadores TiEt-450 (a), TiMI-450 (b) y TiHNO₃-600 (c)

En la figura 4.1.15 se muestran las micrografías SEM correspondientes a los catalizadores TiEt-450, TiMI-450 y TiHNO₃-450. Los catalizadores de la serie TiMI y TiHNO₃ presentan un tamaño de partícula muy heterogéneo y mucho mayor al compararlo con la serie TiEt. Por el contrario, en el catalizador TiEt-450, parece que las partículas

esféricas formadas por agregados compactos de nanocristales (observadas por TEM) presentan un tamaño muy homogéneo, que resulta consistente con la distribución porosa observada en el apartado anterior. En este sentido, el tamaño de macroporo del catalizador TiEt-450 (~670 nm) parece corresponder los espacios entre los agregados esféricos de ~1 μm claramente distinguibles en la figura 4.1.15 (a) y (b).

Por otro lado, en la micrografía 4.1.15 (a) donde se muestra el catalizador TiEt-450, es interesante observar la aparente sinterización de algunas partículas secundarias esféricas con un aumento de la agregación, que podría explicar el colapso de la textura en el catalizador calcinado a mayor temperatura de la serie TiEt (TiEt-600).

4.1.2.4 Propiedades Superficiales

Un factor muy importante a tener en cuenta en el comportamiento catalítico de los TiO₂ sintetizados son sus propiedades químicas superficiales. Existen varias técnicas experimentales para llevar a cabo la caracterización superficial de catalizadores, sin embargo, ninguna de ellas por sí sola proporciona resultados definitivos y concluyentes, por ello, en este apartado se evaluará la acidez superficial y el grado de hidratación de los catalizadores estudiados.

* Determinación del pH de *slurry* y de la acidez mediante adsorción de NH₃

En el caso de reacciones químicas en fase líquida, una buena medida indicativa del carácter ácido o básico de la superficie del catalizador es la determinación del pH de la suspensión acuosa del sólido, este pH es lo que la bibliografía anglosajona define como “*pH slurry*”. Este parámetro puede estar relacionado con la medida del punto isoeléctrico del material, o punto de carga zero (PZC) [47,48], así como con la acidez de la superficie, en la que un pH de *slurry* ácido de la suspensión acuosa medirá la existencia de una superficie con carácter ácido. Cuando un dióxido de titanio se dispersa en un medio acuoso, las moléculas de agua pueden ser adsorbidas sobre la superficie del catalizador. El proceso de solvatación de la superficie del TiO₂ precede al de transferencia de protones, y por lo tanto, los grupos hidroxilo se transforman tras la hidratación en grupos Ti-OH. Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ o H⁺, según el siguiente esquema [49]:





En este sentido, la acidez superficial es muy relevante y puede determinar e influir directamente en las propiedades del sólido, y algunos autores han obtenido una relación entre la actividad fotocatalítica y la acidez superficial debido a la influencia que pueda tener esta propiedad en la adsorción de los distintos sustratos o en la estabilización de las cargas fotogeneradas, y como consecuencia, en la actividad fotocatalítica [50,51].

El carácter ácido o básico de la superficie de los catalizadores heterogéneos, se puede analizar a través de la adsorción de moléculas básicas. En este caso se empleó la adsorción de NH_3 como molécula sonda para la caracterización de la acidez de la superficie en el TiO_2 , de este, a partir de la interpretación de las isothermas de adsorción de NH_3 se obtuvo el valor total de la acidez superficial del sólido catalítico. En términos generales, la molécula de NH_3 puede interaccionar con la superficie del TiO_2 mediante un enlace de hidrógeno con algún átomo de oxígeno de la superficie del óxido o de los de los grupos hidroxilo superficiales, con sitios aceptores de electrones como los centros Ti^{4+} (acidez tipo Lewis), o con grupos hidroxilo mediante la transferencia de un H^+ al NH_3 (acidez tipo Brönsted) [27,52]. En este sentido, la formación de los grupos hidroxilo en el TiO_2 da lugar a centros ácidos tipo Brönsted, normalmente asociados a sitios o centros captadores de huecos que limitan, por tanto, los procesos de recombinación. Por todo ello, es esperable que una mayor concentración de grupos hidroxilo superficiales dé lugar a un aumento de la actividad fotocatalítica [27,51].

Tabla 4.1.5 Centros ácidos determinados a partir de las isothermas de adsorción de NH_3 , y valores de pH de *slurry* de los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C

Catalizador	Acidez ($\text{mmolH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$)	pH <i>slurry</i>
TiEt-450	0.21	6.5
TiEt-600	0.03	-
TiMI-450	0.20	7.8
TiMI-600	0.11	-
TiHNO3-450	0.25	5.5
TiHNO3-600	0.04	-

En la tabla 4.1.5 vienen resumidos los valores del pH de *slurry* de los TiO_2 calcinados a 450 °C, asimismo se muestran los valores de acidez para los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C. Al comparar los valores del pH de *slurry* y de acidez superficial en los catalizadores tratados a 450 °C puede intuirse una cierta relación, a

mayor pH slurry, menor acidez superficial. A pesar de que los valores de acidez no son muy distintos en los catalizadores tratados a 450 °C, sí parece significativa la mayor adsorción de NH₃ por gramo obtenida en el catalizador TiHNO₃-450 que, a su vez, dio lugar al valor del pH de *slurry* más ácido de todas las series, hecho que puede explicarse por el método de preparación en medio ácido empleado en este catalizador.

Por otro lado, el efecto de la temperatura de calcinación es mucho más evidente en los datos de acidez. En este sentido, el aumento de la temperatura de calcinación en los catalizadores tratados a 600 °C de la series TiEt y TiHNO₃, dio lugar a una disminución drástica de la acidez, mientras que en el caso del catalizador TiMI-600 la disminución de centros ácidos, aunque muy relevante, fue menos acusada. Esta evolución, parece tener una estrecha relación con el colapso de la textura en los catalizadores TiEt-600 y TiHNO₃-600 (apartado 4.1.2.3) y la pérdida significativa del área superficial en el TiMI-600 si se compara con el TiMI-450. Por tanto, la acidez determinada a partir de la adsorción de NH₃ parece muy dependiente del área superficial, hecho que explica la ausencia, prácticamente, de centros ácidos en el caso las muestras TiEt-600 y TiHNO₃-600.

* Análisis mediante Espectroscopía Infrarroja (DRIFTS)

El menor estado de coordinación de los iones en la superficie del TiO₂, da lugar a la formación de grupos hidroxilo (-OH) a partir de la adsorción disociativa de las moléculas de H₂O [27]. En este sentido, la Espectroscopía Infrarroja (DRIFTS), a través de las frecuencias de vibración proporciona una valiosa información del tipo de interacción del agua con la superficie del catalizador, lo que permitirá determinar el grado de hidratación de los catalizadores, así como de la capacidad de generar grupos hidroxilo en la superficie que, como se ha visto anteriormente, algunos autores relacionan con un aumento de la actividad fotocatalítica [51].

Con el objetivo de determinar el grado de hidratación de los TiO₂, se han analizado mediante DRIFTS la región comprendida entre 4000 y 2500 cm⁻¹ en los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C (figura 4.1.16). En primer lugar, cabe destacar la presencia de una banda ancha distinguible entre 3800 cm⁻¹ y 2600 cm⁻¹, correspondiente a un modo de estiramiento vibracional de grupos O-H libres en la superficie o de agua fisisorbida [53], que está centrada en 3400 cm⁻¹ y posee un hombro en 3210 cm⁻¹. Esta región proporciona información sobre las tensiones O-H del agua retenida en la superficie de los materiales [54].

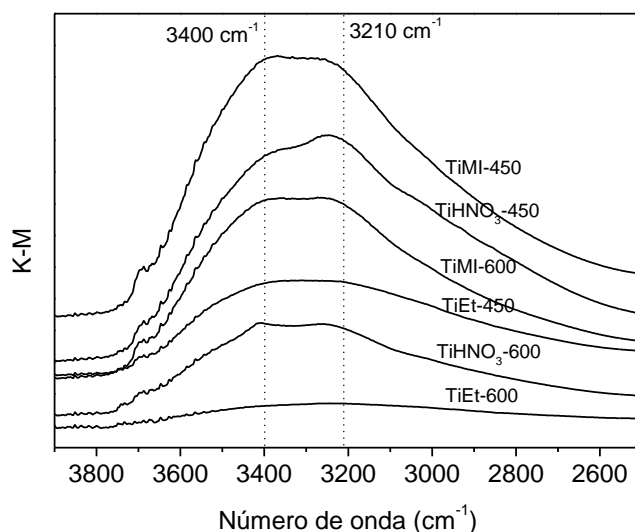


Figura 4.1.16 Espectros DRIFTS de los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C

Como se puede observar, el grado de hidratación en las series TiMI y TiHNO_3 es considerablemente mayor que el detectado en la serie TiEt, además, en los catalizadores calcinados a 600 °C (TiEt-600, TiMI-600 y TiHNO_3 -600) se observa una disminución muy notable del grado de hidratación respecto a los calcinados a 450 °C. Por otro lado, el hecho de que el catalizador TiMI-600 conserve un elevado grado de hidratación parece estar relacionado con que este catalizador dio lugar a un área superficial mayor que el resto de los catalizadores calcinados a 600 °C.

De los resultados de acidez y del grado de hidratación, se puede concluir que el aumento de la temperatura de calcinación provocó la pérdida de los centros ácidos, lo que explicaría, al menos en parte, la disminución de la concentración de grupos hidroxilo (asociados a centros Brönsted) detectada mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS). Asimismo, los datos de acidez y el grado de hidratación parecen tener una estrecha relación con la evolución del área superficial de los catalizadores.

Con el fin de establecer una comparación entre el nivel de hidratación, la acidez y el área superficial, en la figura 4.1.17 se ha representado la variación de la acidez superficial y del área comprendida en el intervalo 3900-2500 cm^{-1} obtenida mediante DRIFTS en función del área superficial para los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C, asimismo, se muestra la correlación entre el área superficial y la acidez (línea discontinua) y el área superficial y el grado de hidratación (línea continua) obtenida mediante regresión lineal de los datos experimentales.

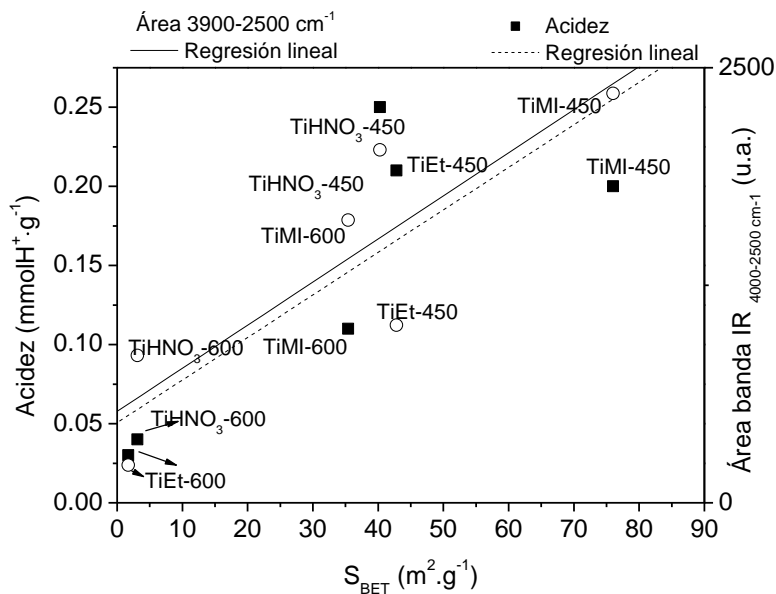


Figura 4.1.17 Variación de la acidez superficial y el grado de hidratación (Área de la banda IR 4000-2500 cm⁻¹) en función del área superficial para los catalizadores calcinados a 450 y 600 °C

Como se puede observar, los datos presentan una buena correlación, y aunque podrían apuntar a que la series TiHNO₃ y TiEt poseen una superficie ligeramente más ácida (consistente con los valores de pH de *slurry*), la tendencia indica que la acidez está dominada por la evolución del área superficial, que disminuye a altas temperaturas como consecuencia de la pérdida de las propiedades texturales.

4.1.2.5 Distribución del tamaño de partícula hidrodinámico en suspensión acuosa

La determinación de la distribución del tamaño de partícula hidrodinámico en los catalizadores estudiados se realizó mediante difracción láser sobre la muestra en suspensión acuosa. Esta técnica se fundamenta en el hecho de que las partículas en suspensión dan lugar a la dispersión (“*scattering*”) de la luz con distinta intensidad a ángulos distintos, que son función del tamaño de partícula (a menor tamaño de partícula, mayor ángulo de dispersión), lo que permite relacionar el tamaño y la dispersión de la luz por medio de la teoría de Mie [55] (ver capítulo 2).

El tamaño de las partículas cristalinas de los TiO₂ observados por TEM, no representa el tamaño que adquieren sus agregados en suspensión en el seno de una fase líquida. Estos agregados de mayor tamaño están constituidos por partículas secundarias

formadas a su vez por nanocristales. Por otro lado, la geometría de los agregados en suspensión no es uniforme y no se puede aproximar a una forma concreta, por lo que la información obtenida a partir de las medidas de difracción láser puede considerarse como una medida aproximada del tamaño real de partícula (o agregado) en suspensión acuosa, denominado “tamaño de partícula hidrodinámico”.

En las suspensiones de los catalizadores de los TiO_2 , el tamaño de partícula hidrodinámico adquiere especial relevancia en las aplicaciones en fase acuosa, y afectará a cada catalizador al área disponible y a la accesibilidad de los reactantes, así como al aprovechamiento de la radiación incidente en el medio acuoso de reacción, todo ello estará en definitiva vinculado a la eficiencia del proceso fotocatalítico [56,57,58]. Conviene señalar que el área superficial, S_{BET} , obtenida mediante adsorción de N_2 , por sí sola, no discrimina estrictamente el “área disponible” en fase acuosa, por lo que no es posible relacionar directamente el volumen adsorbido de N_2 durante la isoterma con la capacidad de adsorción del fenol en la fase acuosa. En este sentido, Maira *et al.* [59] observaron experimentalmente que el área superficial (S_{BET}) no variaba al modificar el tamaño de los agregados que dan lugar a las partículas secundarias. Parece claro, por tanto, que el tamaño de partícula hidrodinámico representa, junto a la acidez superficial o el S_{BET} , una medida muy relevante de la capacidad de adsorción de reactantes en la fase acuosa que, como se ha podido ver en el capítulo 3, juega un papel fundamental en el coeficiente de extinción de la luz [56].

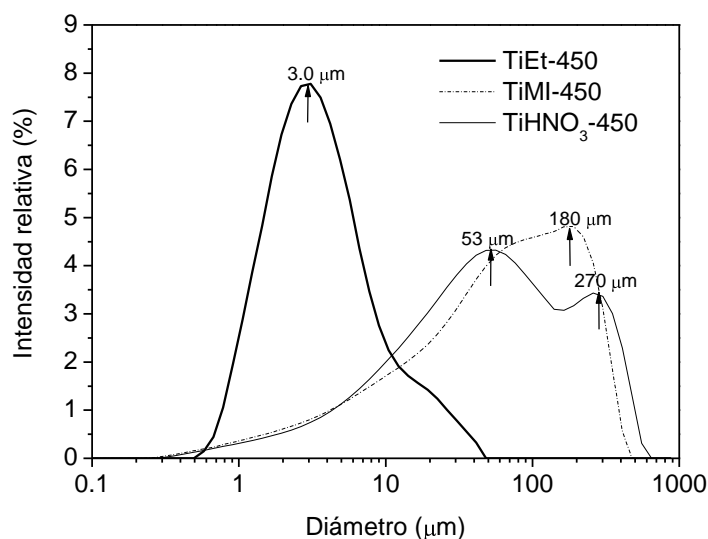


Figura 4.1.18 Distribución del tamaño hidrodinámico de los catalizadores calcinados a 450 °C

En la figura 4.1.18 se muestra la distribución del tamaño de partícula hidrodinámico obtenido para los catalizadores calcinados a 450 °C. En términos generales se puede observar cómo el tamaño en suspensión aumenta en varios órdenes de magnitud respecto del tamaño medio de partícula cristalina primaria. Además, como se aprecia en la figura 4.1.18, en el caso de los semiconductores TiMI-450 y TiHNO₃-450 se puede apreciar una distribución ancha del tamaño medio de partícula hidrodinámico, dando lugar a tamaños en suspensión muy elevados y centrados en ~180 μm y ~50/270 μm, respectivamente, y que resulta ser bimodal en la muestra TiHNO₃. Sin embargo, en el caso del TiEt-450, se obtuvo una distribución mucho más homogénea que dio lugar a un tamaño medio de partícula hidrodinámico mucho menor (~3 μm), apuntando a que las partículas observadas por TEM formadas por partículas cristalinas densamente compactas (ver apartado 4.1.2.1), mantienen una muy buena dispersión en fase acuosa.

Por otro lado, en la figura 4.1.19 se ha representado la distribución del tamaño de partícula hidrodinámico de los catalizadores calcinados a 600 °C. En la distribución se puede observar un aumento significativo en todos los casos en relación a los catalizadores de TiO₂ calcinados a 450 °C, debido probablemente a un mayor estado de agregación a causa del aumento de la temperatura de calcinación.

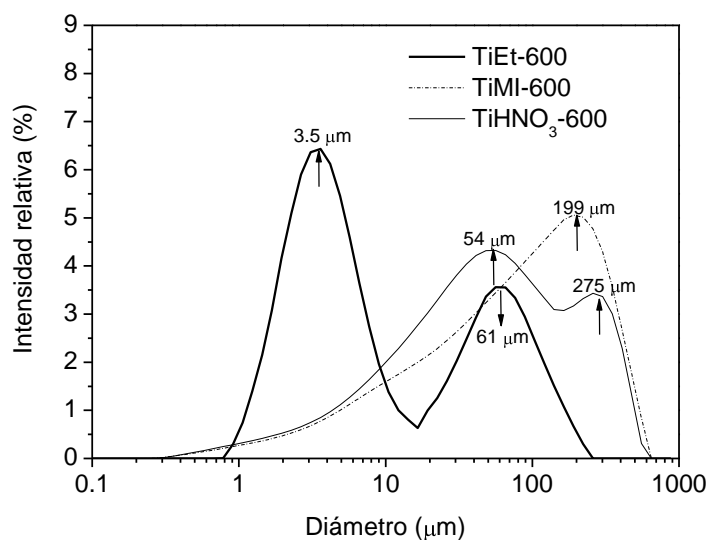


Figura 4.1.19 Distribución del tamaño hidrodinámico de los catalizadores calcinados a 600 °C

De este modo, en el catalizador TiMI-600 se observó un ligero aumento del tamaño de partícula en suspensión en relación al catalizador TiMI-450, y análogamente, en la serie TiHNO₃, la calcinación a alta temperatura dio lugar a un aumento del tamaño de partícula

en suspensión en el que la distribución centrada en valores $\sim 50/270 \mu\text{m}$ para el TiHNO_3 -450 dio lugar a velares centrados $\sim 54/275 \mu\text{m}$ en el caso del TiHNO_3 -600.

Por otro lado, en la serie TiEt, el cambio en la distribución del tamaño de partícula hidrodinámico con el aumento de la temperatura de calcinación es muy significativo. De manera que en el catalizador TiEt-600 la distribución homogénea que presentó el TiEt-450 (figura 4.1.18) cambia, dando lugar a una distribución bimodal con dos contribuciones, una centrada en $\sim 3 \mu\text{m}$ (idéntica a la del catalizador TiEt-450), y otra muy heterogénea a mayores tamaños de partícula hidrodinámico y centrada en torno a $\sim 60 \mu\text{m}$ (figura 4.1.19). Parece, por tanto, que la calcinación a alta temperatura en el semiconductor TiEt-600, produce una sinterización y agregación de parte de las partículas esféricas observadas en el catalizador TiEt-450, dando lugar a dos tamaños de partícula, el inicial encontrado a 450°C y otros agregados con un tamaño hidrodinámico mucho mayor que da lugar a la distribución bimodal observada.

4.1.3 Actividad fotocatalítica de los TiO_2 sintetizados mediante sol-gel

En este apartado se describe la actividad fotocatalítica observada en los catalizadores preparados con el objetivo de relacionar ésta con las propiedades físico-químicas de los TiO_2 que han sido analizadas en el apartado anterior.

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se ha escogido el fenol como contaminante modelo ya que se trata de un compuesto comúnmente presente en las aguas industriales, cuyo mecanismo de degradación es bien conocido [60,61,62,63]. Además, como señalan algunos autores, el fenol es representativo de la eliminación de otros compuestos orgánicos [3], y los estudios bibliográficos sugieren que, en la degradación fotocatalítica, prevalece la degradación vía radicales $\cdot\text{OH}$ sobre la transferencia directa de los huecos foto-generados [31,64].

Como se ha visto en el capítulo 3, la velocidad de la reacción en fotocátalisis heterogénea está gobernada por varios parámetros extrínsecos al catalizador que incluyen el pH inicial de la disolución, el flujo y la longitud de onda de la radiación aplicada, la masa de catalizador o la concentración de contaminante entre otros. Por ello, y con el fin de comparar de una manera sistemática la actividad fotocatalítica de todos los TiO_2 sintetizados en las mismas condiciones, se han empleado las condiciones de operación

recogidas en la tabla 4.1.6 para el estudio comparativo de la fotodegradación catalítica de fenol con aire. Estas condiciones han sido seleccionadas en base a los resultados obtenidos en el capítulo 3 de esta memoria.

Tabla 4.1.6 Condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad fotocatalítica

[TiO ₂] (mg·L ⁻¹)	[Fenol] ₀ (mg·L ⁻¹)	E _{UV-A (308≤λ≤400 nm)} (W·m ⁻²)	Q _{aire} (cm ³ N·min ⁻¹)	pH ₀	t irradiación (min)	T (°C)
500	50	38.4	75	6	300	25-35

Es preciso señalar aquí que, como protocolo habitual en las medidas de actividad fotocatalítica (descrito en el capítulo 2), la suspensión de TiO₂ con el fenol disuelto se mantuvo en oscuridad 30 minutos antes del comienzo de cada reacción, durante esta etapa no se observó una adsorción significativa de fenol. Asimismo, y como se ha probado en el capítulo 3, la fotólisis (luz en ausencia de catalizador) no dio lugar a ningún descenso significativo de la concentración inicial de fenol ni del Carbono Orgánico Total (TOC) medido, por lo que se puede considerar despreciable.

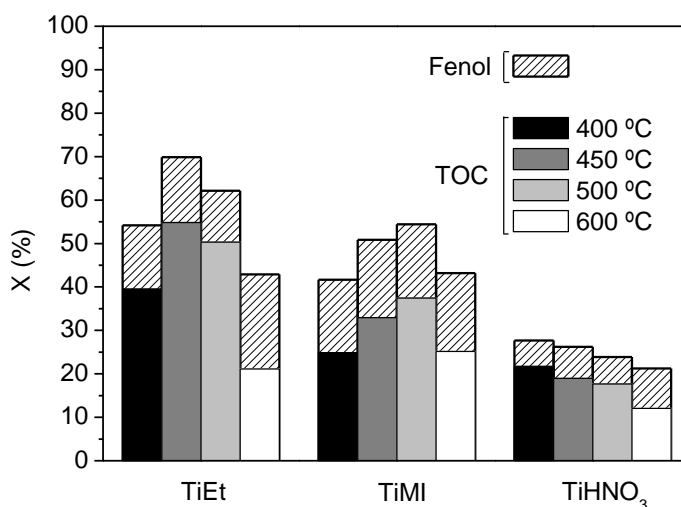


Figura 4.1.20 Conversión de TOC y de Fenol (trama: rallado) obtenida para los TiO₂ de las series TiEt, TiMI y TiHNO₃ tratados a 400, 450, 500 y 600 °C. (t_{irradiación}=300 min)

En la figura 4.1.20 se muestra la conversión de fenol y de TOC a los 300 minutos de irradiación para cada uno de los catalizadores sintetizados. Como se puede observar, la degradación de TOC y del fenol tiene comportamientos muy similares en todos los casos, y muestran la misma tendencia al comparar las series de catalizadores, este hecho podría apuntar a que el mecanismo de degradación es similar en todos los casos.

En general, se observan diferencias significativas en los resultados de fotoactividad según el método empleado en la síntesis de TiO_2 , obteniéndose las conversiones más altas en la serie TiEt, mientras que la serie TiHNO_3 dio lugar a los menores valores de conversión de fenol y TOC. En relación al efecto de la temperatura de calcinación, se puede constatar un óptimo para la series TiEt (450 °C) y TiMI (500 °C), mientras que en el caso de la serie TiHNO_3 se observó un efecto negativo al aumentar la temperatura de calcinación en el rango de temperaturas estudiado.

Por otra parte, el proceso fotocatalítico es descrito generalmente mediante un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [4,39] en el que la velocidad de eliminación de TOC ($-r_{\text{TOC}}$) se describe mediante la siguiente ecuación:

$$(-r_{\text{TOC}}) = -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = \frac{k_{\text{TOC}}K[\text{TOC}]}{1 + K_{\text{TOC}}[\text{TOC}]} \quad (4.1.5)$$

donde k_{TOC} es la constante cinética de la velocidad de reacción y K es la constante de adsorción. No obstante, y aunque el modelo cinético de L-H es empleado habitualmente, también hay cierto consenso en que las constantes y el orden de reacción son sólo aparentes.

Por otro lado, es esperable que a medida que avanza la reacción y disminuye la concentración de contaminante, la velocidad de degradación del TOC también disminuya hasta ser nula cuando la materia orgánica ha sido totalmente mineralizada. Por el contrario, cuando la concentración inicial de TOC es lo suficientemente elevada ($KC \gg 1$) como para alcanzar la saturación del contaminante-sustrato en la superficie del catalizador, la velocidad de degradación es máxima e igual al valor de la constante cinética de velocidad de degradación del TOC, según la siguiente expresión:

$$\text{si } K[\text{TOC}] \gg 1 \quad (-r_{\text{TOC}}) = -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k_{\text{TOC}} \quad (4.1.6)$$

En esta situación, la velocidad inicial coincide con la velocidad máxima de foto-degradación de TOC, que se mantiene constante hasta cierto grado de mineralización, y depende principalmente de la concentración inicial de sustrato-contaminante empleada. Del mismo modo, Malato *et al.* [4], han observado en el tratamiento de aguas residuales mediante fotocátalisis heterogénea, que la velocidad de desaparición de TOC es constante y máxima cuando se emplea una concentración inicial suficientemente elevada ($>20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Teniendo en cuenta que la evolución del TOC en todos los catalizadores estudiados ha dado lugar a velocidades iniciales de degradación para el TOC aparentemente constantes, se ha planteado un modelo cinético de orden cero para calcular las constantes para el TOC. A partir de la integración de la ecuación (4.1.6) se han obtenido las constantes cinéticas, k_{TOC} , mediante la regresión lineal de los valores experimentales de concentración de TOC y tiempo.

Por otro parte, a medida que avanza la reacción se observó una disminución de la velocidad de degradación del fenol a lo largo del tiempo de irradiación para todos los catalizadores estudiados. Este hecho es fácilmente explicable debido a que el inicio de la degradación conlleva a la aparición de distintos intermedios aromáticos que compiten con el propio fenol por los $\cdot\text{OH}$ en el medio de reacción. De este modo, asumiendo una cinética irreversible de pseudo-primer orden para el fenol, la velocidad de desaparición del fenol resulta:

$$(-r_{\text{Fenol}}) = -\frac{d \text{ Fenol}}{dt} = k_{\text{Fenol}}[\text{Fenol}] \quad (4.1.7)$$

Donde k_{Fenol} corresponde a la constante cinética aparente para el fenol. A partir de la integración y linealización de esta ecuación se han obtenido los valores de las constantes de velocidad, k_{Fenol} , mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales de la concentración y tiempo.

Tabla 4.1.7 Constantes cinéticas calculadas para la foto-degradación de fenol y coeficientes de correlación de los ajustes cinéticos

Catalizador	$k_{\text{TOC}} \times 10^3$ ($\text{mmolC} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	r^2	$k_{\text{Fenol}} \times 10^3$ (min^{-1})	r^2
TiEt-400	4.23	0.995	2.6	0.991
TiEt-450	5.86	0.999	4.1	0.982
TiEt-500	5.52	0.992	3.2	0.984
TiEt-600	2.13	0.991	1.5	0.984
TiMI-400	2.72	0.995	1.9	0.967
TiMI-450	3.53	0.995	2.4	0.988
TiMI-500	3.99	0.989	2.5	0.974
TiMI-600	2.89	0.973	2.0	0.984
TiHNO₃-400	2.18	0.993	1.0	0.995
TiHNO₃-450	2.02	0.999	0.9	0.959
TiHNO₃-500	1.94	0.995	0.9	0.992
TiHNO₃-600	1.26	0.998	0.8	0.959

Los valores de las constantes cinéticas para el TOC y el fenol se muestran en la tabla 4.1.7, junto a los coeficientes de correlación obtenidos (r^2) que confirman la bondad del ajuste en todos los casos.

En líneas generales se observan diferencias significativas de los valores las constantes cinéticas, en cada serie, al aumentar la temperatura de calcinación. No obstante, mientras que en las series TiEt y TiMI se observa un máximo de los valores de la k_{TOC} y k_{Fenol} a 450 y 500 °C, respectivamente, en la serie TiHNO₃ a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye la velocidad de desaparición de TOC y fenol, como cabía esperar a partir de los resultados obtenidos en la figura 4.1.20. Además, los mejores valores de las constantes cinéticas, k_{TOC} y k_{Fenol} , se alcanzaron con los catalizadores de la serie TiEt.

Finalmente, la bondad de los ajustes para los valores calculados de k_{TOC} en todas las series estudiadas permite suponer que, en las condiciones de reacción estudiadas, la concentración inicial de TOC es lo suficientemente elevada como para que la superficie del catalizador esté saturada, dando lugar a una velocidad de desaparición de TOC constante, al menos hasta el grado de conversión alcanzado en los estudios de foto-degradación de fenol.

4.1.3.1 Mecanismo de reacción y ruta de degradación del fenol

Aunque la conversión de TOC es la medida más representativa de la actividad, pues recoge el grado de mineralización del fenol a CO₂ y H₂O, como es bien sabido, la oxidación total del fenol transcurre a través de varias etapas que dan lugar a la aparición de los intermedios aromáticos y los ácidos de cadena corta que componen la ruta de degradación del fenol. Las diferencias entre la conversión de TOC y fenol, se deben a la aparición de estos subproductos de reacción que fueron detectados mediante técnicas cromatográficas. En la figura 4.1.21 se ha representado la evolución de la concentración de fenol, de los aromáticos y del TOC a lo largo del tiempo de irradiación. Habida cuenta de que en todos los catalizadores analizados, la degradación del fenol dio lugar siempre a los mismos intermedios de reacción, se muestran únicamente los catalizadores que mayor conversión de TOC y fenol alcanzaron en cada una de las series preparadas (TiEt-450, TiMI-500 y TiHNO₃-400).

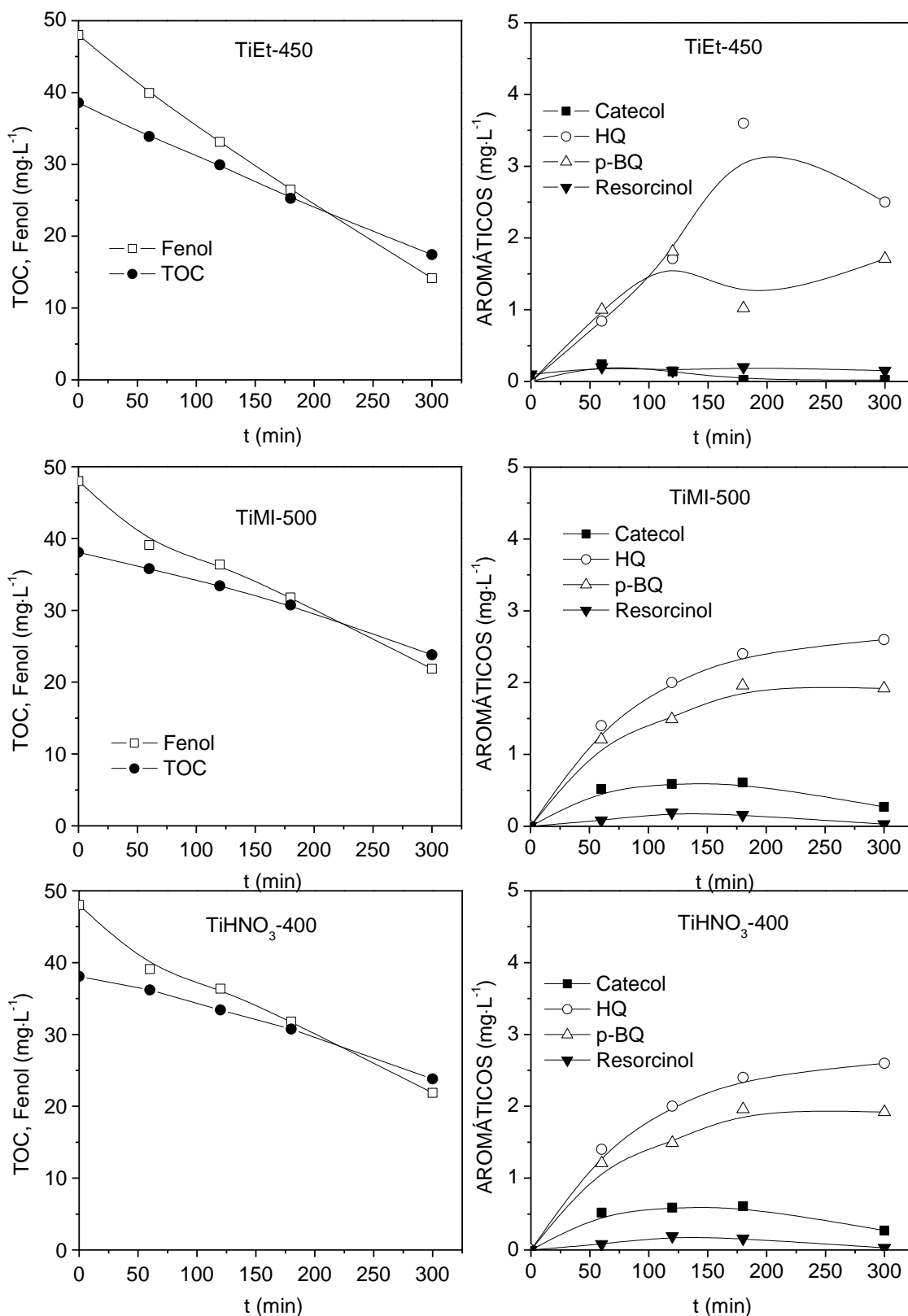
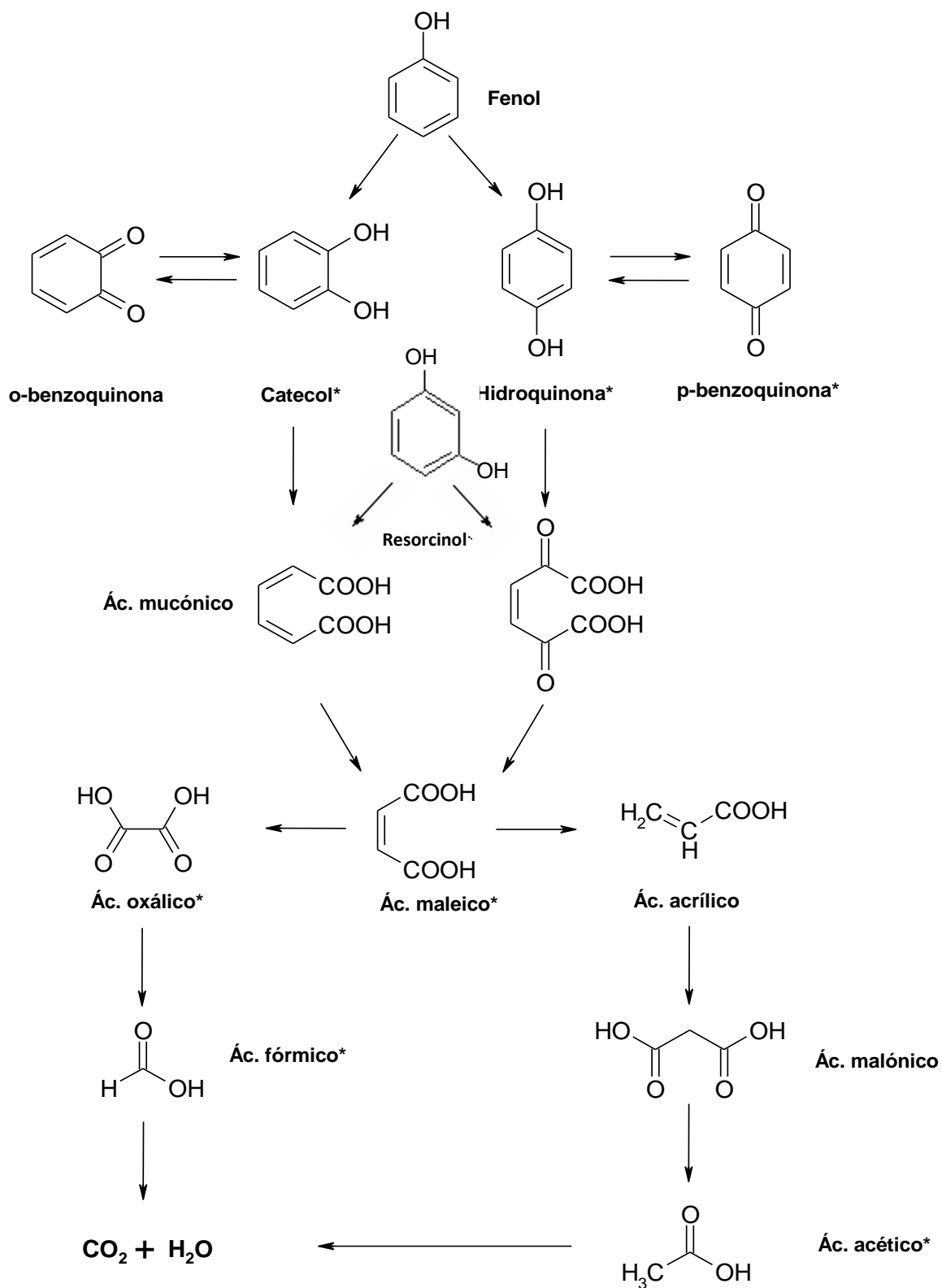


Figura 4.1.21 Evolución de la concentración de TOC, Fenol (izquierda) e intermedios aromáticos (derecha) a lo largo del tiempo de irradiación para los catalizadores TiEt-450, TiMI-500 y TiHNO₃-400. HQ: Hidroquinona; p-BQ: p-benzoquinona)

Como cabía esperar, a medida que surge la aparición de los intermedios de reacción, la degradación de fenol es mayor que el TOC eliminado, aunque cabe destacar que las concentraciones detectadas de intermedios aromáticos son relativamente bajas y representan una fracción moderada del total de TOC. La hidroquinona (HQ) y la p-benzoquinona (p-BQ), principalmente, y el catecol, en menor medida, fueron los principales intermedios aromáticos detectados cuantitativamente en todos los catalizadores estudiados, asimismo el 1,3-dihidroxibenzeno (resorcinol) fue detectado en la mayoría de los casos, si bien, generalmente en menor concentración que los anteriores ($< 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Por otra parte, con el fin de determinar la ruta de oxidación y comprobar el balance de materia, se midieron los ácidos de cadena corta mediante cromatografía iónica, y en este sentido, los principales ácidos de cadena corta detectados fueron maleico, malónico, oxálico y acético con concentraciones por debajo de $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en todos los casos (no mostrados).

En la figura 4.1.22 se muestra un esquema detallado de la ruta de oxidación del fenol sobre la base de los resultados obtenidos y de acuerdo con los modelos y la información encontrados en la bibliografía científica [65,68]. En el proceso fotocatalítico, la oxidación del sustrato orgánico se fundamenta principalmente en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el mecanismo de degradación comienza, por tanto, con el ataque de un radical hidroxilo al anillo aromático del fenol generando dihidroxibencenos como productos primarios, siendo para y orto las posiciones más afines, lo que da lugar a la aparición de la hidroquinona y el catecol respectivamente [65,66]. Por ello, no es de extrañar que el resorcinol se de en concentraciones mucho más bajas, y que no haya sido detectado en todos los casos. Estos compuestos hidroxilados (HQ y catecol) están siempre presentes con sus respectivas quinonas oxidadas, p-benzoquinona (p-BQ) y o-benzoquinona (o-BQ). En el caso de la p-BQ, parece que el equilibrio hidroquinona/p-benzoquinona se encuentra desplazado hacia la HQ. Por otro lado la o-benzoquinona no pudo ser cuantificada debido a que se trata de un compuesto muy inestable que tiende a transformarse rápidamente en compuestos alifáticos [66,67], no obstante, se pudo observar en algunos cromatogramas (HPLC) un pico desconocido cuyo espectro de absorción coincidía con este compuesto. Aunque es posible que la ruta continúe con la formación de algún intermedio aromático distinto a los detectados, como el 1,2,3-benzenotriol (pirogarol), o algún alifático como el ácido mucónico [66], parece que la ruta de degradación converge en la formación del ácido maleico, generando otros ácidos de cadena corta, entre los que han podido ser detectados



4.1.22 Esquema propuesto para la ruta de degradación del fenol durante la oxidación fotocatalítica para los catalizadores estudiados [63,68]. Los compuestos indicados con asterisco han sido detectados mediante HPLC o cromatografía iónica

los ácidos malónico, acético, y oxálico que finalmente se mineralizan a los productos finales, CO₂ y H₂O.

Por otro lado, con el objetivo de valorar si la detección de todos los intermedios en la ruta de degradación es correcta y conocer si el balance de materia orgánica se cumple, se comparó la evolución del Carbono Orgánico Total (TOC) medido con la suma de las concentraciones de TOC correspondientes al fenol, los compuestos intermedios y los ácidos de cadena corta detectados mediante las distintas técnicas cromatográficas utilizadas.

En este sentido y a modo de ejemplo, en el caso del catalizador TiEt-450 con el que se alcanzaron los mejores resultados de fotodegradación de fenol, las diferencias encontradas entre los valores de TOC detectado y el TOC correspondiente al fenol y a los distintos intermedios determinados mediante cromatografía fueron pequeñas, 3.2 mg·L⁻¹ a los 300 minutos de irradiación. Estos datos sugieren que el balance de TOC se cumple razonablemente bien y que la detección de los intermedios de reacción es correcta. Además, parece lógico pensar que estas pequeñas diferencias se deban fundamentalmente a la posible existencia de algunos intermedios aromáticos que no han sido detectados, y a otros como la o-benzoquinona, que aunque pudo ser detectada, no pudo ser cuantificada correctamente debido a su inestabilidad. Además, también podrían contribuir la presencia de algunos ácidos de cadena corta no detectados, que en cualquier caso corresponden a sub-productos menos tóxicos que el fenol y susceptibles de ser tratados mediante un proceso biológico convencional [69]. Asimismo, a los 300 minutos de irradiación para el caso del catalizador TiEt-450, se pudo observar que la contribución al TOC de los ácidos de cadena corta era muy baja, y prácticamente despreciable frente al balance total de carbono orgánico (4% del TOC detectado), mientras que, los compuestos aromáticos representaron una fracción más relevante (21% del TOC detectado), aunque muy por debajo de la del fenol (75% del TOC detectado).

Finalmente, es preciso mencionar que, en cuanto a la ruta de degradación y en relación a las concentraciones máximas de intermedios detectadas, no fueron observadas diferencias sustanciales entre los catalizadores de las distintas series ni entre los distintos tratamientos térmicos. Por último, y a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que, en las condiciones operacionales estudiadas, la evolución del TOC parece ser el parámetro más representativo de la actividad fotocatalítica en la degradación de fenol mediante fotocatalisis heterogénea.

4.1.4 Estudio comparativo: Relación entre la actividad fotocatalítica y las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados mediante Sol-Gel

En este capítulo se ha puesto de manifiesto que tanto el método de preparación como el tratamiento térmico aplicado, han producido cambios muy relevantes en las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los distintos catalizadores. En este último apartado, se relacionarán las propiedades discutidas en el apartado 4.1.2, referente a la caracterización físico-química de los TiO₂ sintetizados con el apartado 4.1.3 con el estudio de la degradación fotocatalítica de fenol empleando aire como oxidante.

Para facilitar el seguimiento de la discusión, en la tabla 4.1.8 se resumen los parámetros físico-químicos más relevantes de los estudios de caracterización físico-química de los TiO₂ preparados, mientras que en la figura 4.1.23 se han representado la variación de las constantes aparentes de desaparición para el TOC en función de la temperatura de calcinación de todas las series preparadas. Como se puede observar en esta figura, las diferencias son muy significativas al comparar las distintas series. Análogamente a la conversión de TOC, en la serie TiEt se han alcanzado los valores más altos de las k_{TOC} , mientras que la serie TiHNO₃ se observaron los menores valores de k_{TOC} . Asimismo, en relación al efecto de la temperatura de calcinación, se puede constatar un óptimo para la series TiEt (450 °C) y TiMI (500 °C), mientras que en el caso de la serie TiHNO₃ se observó un efecto negativo en la velocidad aparente de desaparición del TOC al aumentar la temperatura de calcinación.

Son varios los aspectos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de analizar cómo contribuyen las propiedades físico-químicas al comportamiento fotocatalítico (tabla 4.1.8). En lo que se refiere a las propiedades estructurales del TiO₂, y en relación a los TiO₂ aquí estudiados, los mayores valores del parámetro de *strain*, observados en las muestras calcinadas a menor temperatura (TiMI-400, TiEt-400 o TiHNO₃-400), coinciden con los menores tamaños de cristal, lo que permite prever un mayor número de defectos que pudieran favorecer la recombinación de las cargas fotogeneradas [8,24,25]. Por tanto, parece lógico que exista un valor óptimo en el tamaño de cristal, por debajo del cual un mayor número de defectos cristalinos no sea compensado con un área superficial mayor. En este sentido, el hecho de que la temperatura de calcinación óptima (para la que se ha alcanzado las mayores velocidades de mineralización) sea 450 y 500 °C para las series

TiEt y TiMI respectivamente, parece estar relacionado con un balance adecuado entre las propiedades estructurales y las propiedades texturales en estas dos series. Sin embargo, este comportamiento no se pudo observar en la serie TiHNO₃, en la que la actividad fotocatalítica podría estar más relacionada con el aumento de la contribución de la fase cristalina rutilo.

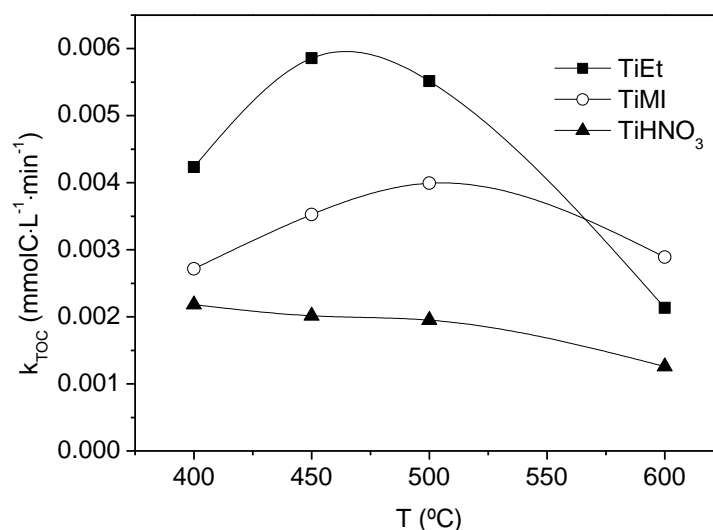


Figura 4.1.23 Constantes aparentes de degradación del TOC para cada una de las series preparadas (TiEt, TiEt y TiHNO₃) en función del tratamiento térmico aplicado

A pesar de que habitualmente la fase anatasa es más activa que el rutilo [5,6], algunas publicaciones apuntan a que mezclas de anatasa-rutilo dan lugar a mejores resultados de actividad fotocatalítica [9,10]. En este sentido, Bickley *et al.* [70] y otros autores [71,72,73] han propuesto que las diferencias en las posiciones relativas de la banda de conducción y valencia entre la anatasa y el rutilo, permiten la transferencia de las cargas foto-generadas a través de la interfase anatasa-rutilo facilitando la separación del par e⁻/h⁺ y por tanto, limitando e inhibiendo el proceso de recombinación.

Sin embargo, los resultados de otros autores [74,75] no han podido corroborar este efecto sinérgico. A este respecto, y en relación a la serie TiHNO₃, los datos de actividad fotocatalítica indican que la presencia de la fase cristalina rutilo en esta serie provoca una disminución de la velocidad de degradación del TOC, lo que parece evidenciar la ausencia de un efecto sinérgico asociado a la coexistencia de las fases cristalinas anatasa y rutilo. En este contexto, se puede estimar aisladamente el efecto que tiene la contribución de la fase rutilo al comparar la actividad fotocatalítica de los catalizadores TiHNO₃-400 y TiMI-400 ya

Tabla 4.1.8 Resumen de las propiedades físico-químicas de los catalizadores basados en TiO₂ preparados mediante distintos métodos Sol-Gel

Catalizador	d _{cristal} A/R ^a (nm)	A/R ^b (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Acidez ^c (mmolH ⁺ ·g ⁻¹)	[-OH/-H ₂ O] ^d (u.a)	Tamaño hidrodinámico ^e (μm)
TiEt-400	14.8/-	100/0	52.8	-	-	-
TiEt-450	15.1/-	100/0	42.8	0.21	1020	3.0
TiEt-500	16.0/-	100/0	34.7	-	-	-
TiEt-600	39.1/n.e.	97/3	1.7	0.03	217	5.3
TiMI-400	9.3/-	100/0	110.4	-	-	-
TiMI-450	9.6/-	100/0	76.5	0.20	2353	58.6
TiMI-500	10.2/-	100/0	53.2	-	-	-
TiMI-600	13.6/-	100/0	35.4	0.11	1624	78.0
TiHNO₃-400	8.5/16.0	72/28	97.7	-	-	-
TiHNO₃-450	14.6/22.2	55/45	40.3	0.25	2028	47.8
TiHNO₃-500	22.7/28.4	36/64	17.6	-	-	-
TiHNO₃-600	27.3/37.5	9/91	3.1	0.04	846	70.1

^a Diámetro medio de cristal de anatasa (A) y rutilo (R) calculado a partir de la ecuación de Scherrer

^b % de Anatasa y Rutilo a partir del método de Spurr y Mayers

^c Acidez total determinada a partir de isoterma de adsorción de NH₃

^d Grado de hidratación/hidroxilación superficial, determinado mediante DRIFTS a partir del área correspondiente a las banda comprendida en el intervalo 4000-2500 cm⁻¹ (unidades arbitrarias)

^e Tamaño de partícula hidrodinámico medio de los TiO₂ en suspensión determinado mediante la técnica de difracción laser

n.e.: No estimado

que, como se puede observar en la tabla 4.1.8, presentan propiedades físico-químicas muy similares, y por lo tanto, es previsible que las diferencias en la velocidad de desaparición del TOC se deban principalmente a la contribución de la fase rutilo en el catalizador TiHNO₃-400 (30 % rutilo). Por tanto, parece razonable deducir que el rutilo es la fase menos activa en la degradación fotocatalítica del fenol empleando el O₂ del aire como oxidante en las condiciones estudiadas.

En este sentido, los trabajos de Scotti *et al.* [16,76,77] han demostrado que, a pesar de que los TiO₂ que contienen rutilo dan lugar a una mayor abundancia de las cargas foto-generadas en centros O⁻ y Ti³⁺, cuando en el proceso se emplea O₂ como aceptor de electrones, la presencia de la anatasa es esencial para mejorar la degradación fotocatalítica. Estos autores relacionan este efecto con una mayor tendencia de la anatasa a quimisorber el O₂ en la superficie como O₂⁻ [78], lo que explicaría la mayor eficiencia de dicha fase en la separación del par e⁻/h⁺ en presencia de O₂ como aceptor de e⁻, además de una mayor generación de radicales [•]OH. Asimismo, Torimoto *et al.* [79] señalan que la fase anatasa, y no el rutilo, reduce el O₂ dando lugar a [•]OOH, pudiendo generar radicales [•]OH adicionales y aumentando la eficiencia del proceso fotocatalítico [76].

En lo que concierne a las propiedades texturales, a pesar de que el aumento de la cristalinidad es beneficioso para la estabilización de las cargas foto-generadas, en general, el descenso del número de defectos cristalinos va asociado con una pérdida del área superficial en el TiO₂ [8,22]. Ello explicaría la menor actividad de los catalizadores tratados a mayor temperatura (TiEt-600, TiMI-600 y TiHNO₃-600), en los que la mayor cristalinidad no parece compensar la pérdida del área superficial y de la porosidad asociada, y el incremento de la sinterización y de la agregación en las muestras [80,81,82]. Más concretamente, el aumento de la temperatura de calcinación a 600 °C en la serie TiEt y TiHNO₃ conlleva la pérdida, casi total, del área superficial y de la mesoporosidad, lo que sin duda explicaría en gran medida la disminución significativa de la velocidad de eliminación del TOC en los catalizadores calcinados a mayor temperatura.

En relación a las propiedades superficiales, un mayor grado de acidez podría indicar un mayor número de sitios de adsorción o trampas de los huecos foto-generados, promoviendo una mejora de la actividad fotocatalítica [83]. Asimismo, muchos autores otorgan un papel fundamental a los grupos hidroxilo superficiales y relacionan la concentración de éstos en la superficie con la actividad fotocatalítica [8,6,83,84], En esta

línea, Yeung *et al.* [85] concluyen que la abundancia de grupos hidroxilo facilita la generación de los radicales $\cdot\text{OH}$ al estabilizar los huecos foto-generados en los aniones O^{2-} según el siguiente esquema:



En relación a los TiO₂ de las series TiEt y TiHNO₃, se pudo observar que el aumento de la temperatura de calcinación en los catalizadores tratados a 600 °C, dio lugar a una disminución drástica de la acidez y a una disminución muy relevante del grado de hidratación y de la concentración de grupos hidroxilo superficiales. Asimismo, en el catalizador TiMI-600, la disminución de centros ácidos y de la concentración de los grupos hidroxilo, aunque muy relevante, fue mucho menos acusada. Esta evolución, tiene una estrecha relación con el colapso de la textura en los catalizadores TiEt-600 y TiHNO₃-600, y la pérdida significativa del área superficial en el TiMI-600 si se compara con el TiMI-450. Por lo tanto, se puede concluir que la disminución de la actividad fotocatalítica observada en los catalizadores calcinados a 600 °C, se debe en parte a una disminución de la acidez y de la concentración de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador que, como parece lógico, está estrechamente relacionada con la disminución del área superficial observada.

Por otro lado, un aspecto muy relevante observado en la propiedades de los TiO₂ preparados, tiene que ver con las características de las suspensiones de los catalizadores, donde el tamaño de partícula hidrodinámico adquiere especial relevancia en las aplicaciones en fase acuosa afectando al área disponible y a la accesibilidad de los reactantes, así como a la absorción y dispersión de la luz. En este sentido, las velocidades de eliminación del TOC en la serie TiEt, pueden relacionarse con la morfología particularmente ordenada que dio lugar a la formación agregados de partículas cristalinas de tamaño hidrodinámico muy homogéneo (~3-5 μm), mucho menor que el detectado en el resto de los catalizadores de las series TiMI y TiHNO₃. Como han observado otros autores [56], un tamaño de partícula hidrodinámico significativamente pequeño da lugar suspensiones constituidas por agregados de TiO₂ de menor tamaño, limitando el apantallamiento de la irradiación, asimismo, el menor estado de agregación proporciona una mayor superficie efectiva en la suspensión si se compara con partículas o agregados de mayor tamaño [56,86]. Por otro lado, este mismo efecto contribuiría a explicar en parte la menor actividad detectada en los catalizadores calcinados a mayor temperatura (TiEt-600, TiMI-600 y TiHNO₃-600), en los que se observó un aumento significativo del tamaño de partícula hidrodinámico en comparación con los TiO₂ calcinados a 450 °C.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos puede concluirse que el comportamiento catalítico de los TiO₂ sintetizados con relación a sus propiedades físico-químicas analizadas, viene determinada por:

* La temperatura de calcinación óptima para las series TiEt (450 °C) y TiMI (500 °C) responde a un equilibrio, en el que se produce un balance entre las propiedades estructurales (tamaño cristal, *strain*), las propiedades texturales (área superficial y porosidad) y superficiales (acidez y concentración de grupos hidroxilo)

* La menor velocidad de degradación de TOC obtenida en la serie TiHNO₃, permite concluir que la anatasa es la fase más activa en la mineralización del fenol en las condiciones de operación estudiadas. Este hecho parece estar relacionado con una mayor eficiencia de la anatasa en el proceso de foto-oxidación cuando el O₂ es empleado como aceptor de electrones.

* En relación al estudio comparativo entre los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C, el aumento de la temperatura de calcinación promueve una disminución de la acidez y del grado de hidratación superficial. Este efecto, resulta perjudicial para la actividad fotocatalítica debido, muy probablemente, a una disminución de la capacidad de adsorción, y a una presencia menor de trampas de los huecos foto-generados asociadas a la presencia de grupos hidroxilo superficiales.

* La mayor eficiencia fotocatalítica encontrada en la serie TiEt, puede relacionarse con un tamaño de partícula hidrodinámico mucho menor en comparación a las otras series sintetizadas, lo que indica un menor estado de agregación de las partículas en la suspensión, proporcionando una mayor superficie efectiva en la suspensión acuosa, y favoreciendo el acceso y la absorción de la luz en las partículas de menor tamaño.

Finalmente, el catalizador TiEt-450 dio lugar a los mejores resultados de foto-degradación mayor velocidad de eliminación de TOC en el estudio de catalizadores sintetizados por medio de metodologías sol-gel. La mayor eficiencia fotocatalítica del TiEt-450, que presentó un área superficial moderada (~42 m².g⁻¹) y un tamaño de partícula cristalina de anatasa de ~15 nm, parece estar relacionada con una textura bimodal particularmente ordenada en el rango de los meso y los macroporos, en la que las partículas nanocristalinas densamente compactas conforman espacios interparticulares con una distribución mesoporosa y macroporosa muy bien definida, que da lugar a

agregados esféricos muy uniformes y homogéneos de un diámetro medio de $\sim 3 \mu\text{m}$ de partícula hidrodinámica en suspensión acuosa (figura 4.1.24).

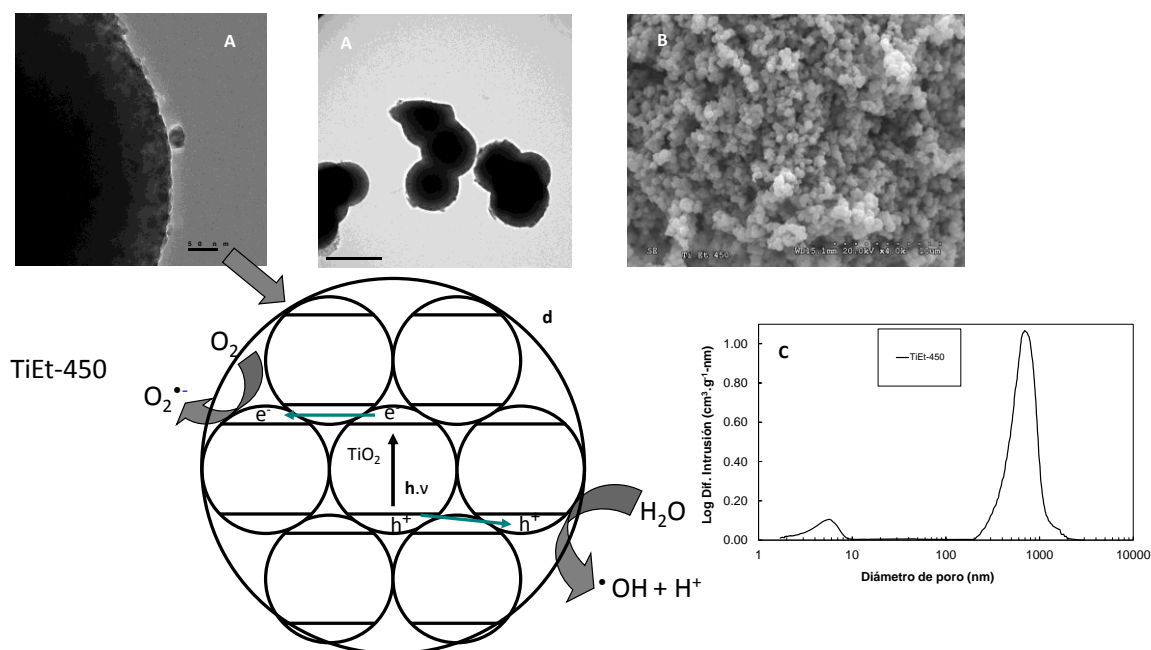


Figura 4.1.24 Catalizador TiEt-450 (a) Micrografías TEM y (b) SEM del catalizador TiEt-450. (c) Esquema estructural. (d) Distribución del tamaño de meso y macroporo

En este sentido, diferentes trabajos han relacionado la presencia de estructuras de TiO₂ densamente compactas de nanopartículas cristalinas, como las obtenidas en este catalizador, con un aumento de la actividad fotocatalítica [87,88]. Según estos autores esta mayor eficiencia puede deberse al contacto entre los cristalinas de anatasa, densamente agregados, que podría favorecer la transferencia interparticular de las cargas foto-generadas a través de la interfase limitando, de este modo la recombinación del par e⁻/h⁺.

Asimismo, la mayor eficiencia obtenida con el catalizador TiEt-450 puede explicarse por presentar una textura y una morfología muy particular (figura 4.1.24). En este sentido, los resultados de la distribución del tamaño de partícula hidrodinámico en el catalizador TiEt-450, indican que los agregados esféricos de $\sim 1\text{-}3 \mu\text{m}$ (Foto TEM y SEM figura 4.1.24) mantienen su morfología en la fase acuosa, dando lugar a un elevado número de partículas en suspensión de pequeño tamaño con una distribución muy homogénea. El menor tamaño de partícula hidrodinámico detectado en este catalizador en relación con los otros catalizadores preparados, posibilita una relación superficie/volumen en suspensión más alta, permitiendo un mayor aprovechamiento de la irradiación y una mayor accesibilidad de los reactantes de la fase acuosa a los centros activos del catalizador.

4.2 Síntesis Solvotermal

Como se ha visto en el capítulo anterior, el tamaño de cristal es un parámetro fundamental en la eficiencia foto-oxidativa del TiO_2 , asimismo, la preparación de materiales nanoestructurados permite obtener óxidos de titanio con un área superficial elevada, hecho que adquiere una gran relevancia debido a que el proceso fotocatalítico está ligado a la adsorción de los reactantes en la superficie. En este sentido, la cristalinidad y el tamaño de partícula inciden en la probabilidad de recombinación del par e^-/h^+ , por ello, es preciso obtener materiales con un balance adecuado entre la capacidad de adsorción y la producción de pares e^-/h^+ que pueden reaccionar con las distintas especies adsorbidas [89]. Sin embargo, recientemente, diferentes estudios han apuntado a que, junto al tamaño, la forma de las partículas cristalinas del TiO_2 juega un papel muy relevante en la actividad fotocatalítica [31,89], es decir, indican que la exposición de determinadas caras cristalinas afecta a la eficiencia del proceso fotocatalítico.

En este contexto, Balázs *et al.* [74,90] prepararon partículas de anatasa mediante oxidación en llama, donde la variación de las condiciones de síntesis condujo a la formación de partículas con distinto grado en su carácter poliédrico, pero con propiedades estructurales y superficiales muy semejantes. Estos autores evidenciaron la existencia de una buena relación entre el número de partículas poliédricas y la velocidad de fotodegradación del fenol, que aumentó proporcionalmente con el incremento de la frecuencia de partículas cristalinas poliédricas en los catalizadores. Todo ello apunta a que el desarrollo de formas poliédricas en el TiO_2 podría disminuir la recombinación de los pares e^-/h^+ y aumentar su eficiencia fotocatalítica.

Aunque las partículas esféricas (no poliédricas) son habitualmente empleadas debido a que poseen una elevada relación superficie/volumen [91], esta ventaja podría estar limitada por la ausencia de anisotropía, que puede favorecer los procesos de recombinación [92]. Por el contrario, algunas publicaciones recientes, señalan que la preparación de materiales como *nanobarras* [93], *nanocinturones* [94] o *nanotubos* [95], permite la obtención de estructuras con distintas superficies expuestas y con un área superficial elevada, que favorecen la separación de las cargas foto-generadas al localizar el electrón y el hueco en zonas separadas de los cristales anisótropos [95]. Asimismo, Liao *et al.* [96] obtuvieron distintas morfologías cristalinas (elípticas, cúbicas o nanobarras) que mejoraron los resultados de fotoactividad frente a distintos sustratos en comparación con muestras de TiO_2 con cristales con una morfologías irregular.

Sin embargo, la actividad fotoacatalítica no sólo depende de la morfología cristalina, sino que también está estrechamente ligada a las superficies que son expuestas en los cristales del TiO₂, y ello está relacionado con el distinto grado de ordenamiento y un número de coordinación distinto de los iones de la superficie que forman las distintas caras de los cristales [97,98,99,100,101]. En este contexto, algunos autores han relacionado mejoras en la actividad fotocatalítica con la abundancia de algunas superficies expuestas en la anatasa, por ejemplo, Ohno *et al.* [102,103] relacionan las caras {001} de la anatasa con sitios de oxidación, mientras que las caras {101} son relacionadas con sitios de reducción, y concluyen que ello se debe al distinto ordenamiento de los átomos en cada una de las superficies, ocasionando que las energías de la banda de valencia y de la banda de conducción sean diferentes, lo que podría permitir que los e⁻ y los h⁺ migren a caras distintas en los cristales de anatasa, favoreciendo la separación de las cargas foto-generadas.

No obstante, algunos resultados son contradictorios, y el papel que juega la morfología cristalina en el proceso catalítico es aún incierto. Por tanto, es preciso un mayor número de estudios que permitan conocer cómo afectan las caras cristalinas a la actividad y a la estabilidad de las cargas foto-generadas en el TiO₂ durante el proceso fotocatalítico.

En este trabajo, se ha planteado el empleo de una síntesis solvotermal que ha permitido obtener cristales de anatasa con forma esférica (irregulares), rómbica, rómbica alargada y en forma de barras con el objetivo de evaluar cómo afectan las caras expuestas en los distintos nanocristales a la generación de las trampas de las cargas foto-generadas y a la actividad fotocatalítica.

En primer lugar, se describirá la síntesis solvotermal, en la que se ha empleado ácido oleico (AO) y oleilamina (OM) como agentes restrictores que se enlazan selectivamente en las superficies, permitiendo el crecimiento de los cristales en direcciones cristalográficas específicas. En segundo lugar, se describirá la caracterización estructural y morfológica de los materiales obtenidos. En tercer lugar, se relacionará la caracterización químico-física con la evolución de la mineralización del fenol empleando O₂ como oxidante. Finalmente, se analizará mediante Espectroscopía de Resonancia de Spin Electrónico (ESR) la abundancia de los centros que actúan como trampas de los e⁻ y h⁺ (Ti³⁺, O⁻, O₂⁻) foto-inducidos bajo irradiación UV, relacionando dicha abundancia con las superficies expuestas en los cristales de anatasa y con la actividad fotocatalítica.

En este trabajo, teniendo en cuenta que a partir de distintos métodos de síntesis de TiO_2 , es posible obtener una gran variedad de formas, se ha seleccionado una síntesis solvotermal, basada en el trabajo Dinh *et al.* [104] (descrita detalladamente en apartado 2.1.5 del capítulo 2), que ha permitido obtener partículas cristalinas de anatasa con una morfología cristalina homogénea y específica. El butóxido de titanio (BT) ha sido empleado como precursor en presencia de ácido oleico (AO) y oleilamina (OM) en una mezcla de etanol/ H_2O . La síntesis está fundamentada en la reacción selectiva del AO con la cara {001} de la anatasa, mientras que la OM lo hace en las caras {101}, de este modo la relación AO/OM permite, junto a la temperatura adecuada, obtener nanocristales con una morfología bien definida, permitiendo el crecimiento de las nanopartículas en direcciones cristalográficas específicas. En la tabla 4.2.1, para mayor claridad a la hora de seguir los resultados, se detalla la nomenclatura de cada una de las formas de TiO_2 sintetizadas, así como la relación TB/AO/OM empleada, y la temperatura seleccionada en el tratamiento aplicado en autoclave durante 18 horas.

Tabla 4.2.1 Nomenclatura y forma de los catalizadores preparados en función de la relación TB/AO/OM y del tratamiento térmico aplicado durante en la síntesis solvotermal

Catalizador	Forma	TB/AO/OM	T (°C)
NR	Rómbica truncada	1/4/6	180
NRA	Rómbica alargada	2/4/6	180
NE	Esférica	1/6/4	180
NB	Barras	1/8/2	140

4.2.1 Caracterización físico-química

Es preciso señalar en primer lugar, que los catalizadores tuvieron que ser sometidos a un tratamiento exhaustivo de lavado tras la síntesis solvotermal para la obtención de materiales de anatasa pura (sin restos orgánicos de la síntesis) para, de este modo, ser analizados en el estudio mediante ESR y en los ensayos de actividad fotocatalítica. Con el fin de eliminar los restos de AO y OM fuertemente unidos a la superficie del TiO_2 , se desarrolló un protocolo de lavado constituido por diversas etapas. Dicha metodología incluye el lavado repetido con etanol absoluto, el tratamiento de los TiO_2 con una disolución de trietilborohidruro de litio en tetrahidrofurano (permite reducir los grupos carboxilo del ácido oleico (AO) [105]), lavados sucesivos con agua milli-Q, acetona y CH_2Cl_2 , a continuación un tratamiento con una disolución de H_2SO_4 0.4 M con el fin de eliminar la OM restante, y finalmente, distintos lavados con CH_2Cl_2 y secado a vacío (P<

10⁻² mbar) a temperatura ambiente para asegurar la eliminación de los restos orgánicos utilizados en la síntesis solvotermal.

* Eliminación de los agentes directores empleados en la síntesis

El hecho de que los agentes directores empleados en este trabajo (AO, OM) restrinjan, durante la síntesis, el crecimiento de los cristales de anatasa en distintas direcciones cristalográficas, permite la obtención de nanocristales con control de la forma geométrica. Sin embargo, el empleo de AO y OM durante el tratamiento solvotermal conlleva el enlace de estos agentes sobre las superficies del TiO₂, promoviendo la desactivación del catalizador e imposibilitando la suspensión en la fase acuosa. Por tanto, la eliminación de los restos de AO y OM es vital para el estudio del comportamiento fotocatalítico en las muestras. Para evaluar la eficiencia en la eliminación del AO y OM empleados, se llevó a cabo un Análisis Termogravimétrico (TGA) de las muestras tratadas y sin tratar, pudiéndose constatar la eliminación de los agentes directores y precursores orgánicos empleados durante la síntesis.

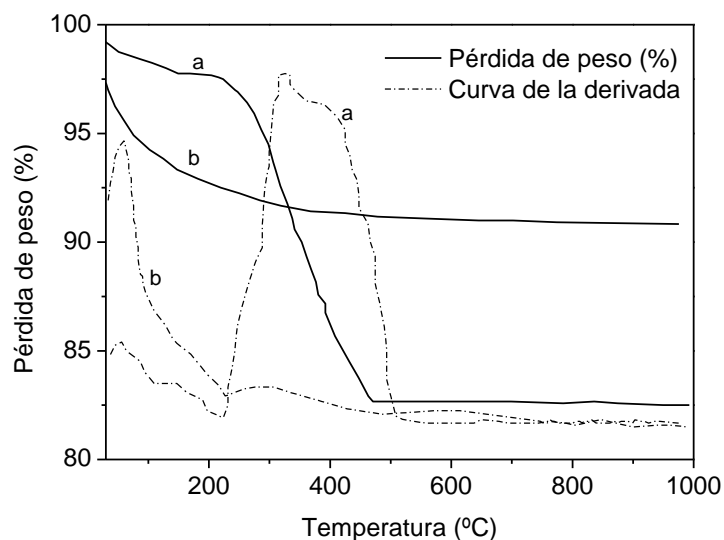


Figura 4.2.1 Análisis termogravimétrico en aire de la muestra NRA (a) sin tratamiento de lavado (b) con tratamiento de lavado

A modo de ejemplo en la figura 4.2.1, se muestra la pérdida de peso y su derivada correspondiente para la muestra NRA antes (a), y después del tratamiento de lavado (b). Como se puede apreciar, la muestra sin tratar sufre una leve pérdida de peso inicial (~2%) que finaliza a los 220 °C, que podría ser atribuida al etanol aún fisiorbido en la muestra.

Sin embargo es muy reseñable cómo a partir de los 220 °C hasta los 510 °C, se produce una pérdida muy relevante de la masa, que es directamente relacionable con la degradación térmica de las cadenas del AO y OM. En este sentido, dicha pérdida de peso (entre el 15-25%) fue observada en todos los materiales no tratados.

Por el contrario, y como se puede apreciar en la figura 4.2.1, en la muestra lavada sólo se observó una ligera pérdida inicial del peso (6%) hasta los 220 °C, asignable a la pérdida de agua fisisorbida, mientras que la pérdida de peso a partir de esta temperatura se puede considerar despreciable. Estos datos permiten concluir que el protocolo de lavado alcanzó la eliminación total de los agentes directores empleados durante la síntesis solvotermal (AO y OM) y la obtención, por tanto, de cristales puros de anatasa.

* Análisis de las propiedades estructurales y texturales

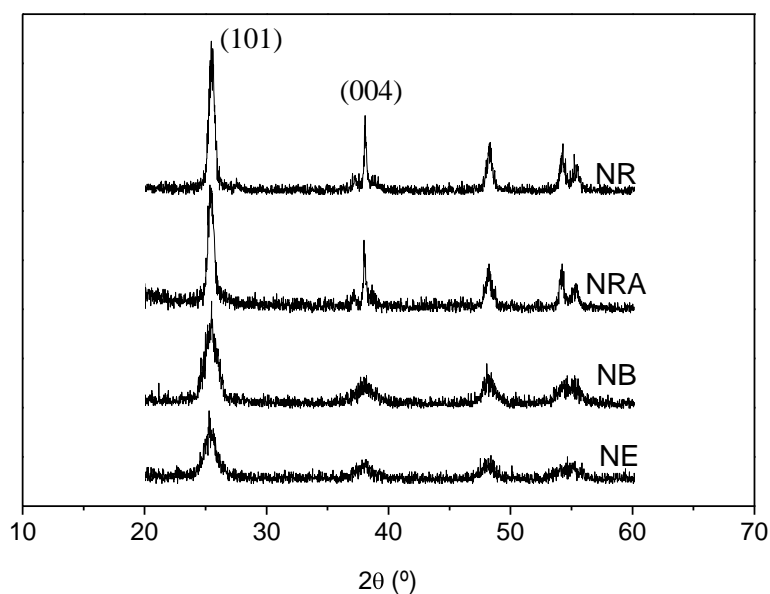


Figura 4.2.2 Difractogramas de los nanocristales obtenidos, adquiridos tras la eliminación de los precursores orgánicos (NR: Nanorombos; NRA: Nanorombos alargados; NB: Nanobarras; NE: Nanoesferas)

En relación a los resultados de difracción de rayos X (DRX), figura 4.2.2, como se puede observar, en todos los sólidos preparados sólo se detectó la fase cristalina anatasa. Por otra parte, resulta significativa la intensidad y la anchura del pico de difracción asociado al pico de difracción (004), que indica el desarrollo del crecimiento cristalográfico correspondiente a la dirección [001] muy pronunciado en las partículas NR y NRA, y

menos desarrollada en las NE. Por otro lado, el tamaño medio del diámetro de los cristales, calculado por medio de la ecuación de Scherrer a partir del pico de difracción (101), aparece representado en la tabla 4.2.2. Sin embargo, el cálculo del tamaño de cristal a partir de la ecuación de Scherrer en partículas poliédricas lleva asociado un error importante, por lo que fue necesario un análisis más detenido mediante microscopía TEM.

Las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) y la Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED) han sido empleadas con el fin de analizar la morfología estructural de las partículas cristalinas, y con el objetivo de determinar las superficies cristalográficas expuestas en los cristales de anatasa sintetizados.

En este sentido, en la figura 4.2.3, se resume una muestra de las micrografías TEM de las partículas cristalinas de anatasa. Las micrografías evidencian que las formas de los nanocristales son consistentes con los resultados obtenidos en la síntesis propuesta por Dihn *et al.*[104]. En este sentido, cuando la reacción se lleva a cabo a 180 °C, con una relación AO/OM baja (TB/AO/OM = 1:4:6), se obtienen nano-rombos (NR), dando lugar a nanopartículas cristalinas muy homogéneas en cuanto a la forma y al tamaño (figura 4.2.3 a,b) que presentan forma rómbica ligeramente truncada con una longitud de unos 13-14 nm. Al emplear una relación ligeramente mayor de AO/OM, (TB/AO/OM = 1:6:4), como se puede observar en las micrografías (figura 4.2.3 c,d), el tamaño disminuye y se forman cristales con una morfología irregular similares a nanoesferas (NE) que, aunque pueden asemejarse a una forma esférica, son relativamente heterogéneos, y presentan algunas formas poliédricas y otras, mayoritarias, que son preferentemente irregulares, lo que complica la identificación de una forma poliédrica determinada.

Un incremento aún mayor de la relación OA/OM (TB/AO/OM= 1:8:2) a menor temperatura de reacción (140 °C), dio lugar a la formación de pequeñas nanobarras (NB) muy homogéneas en tamaño y forma, de unos 13 nm de largo (figuras 4.2.3 e, f). Finalmente, el aumento de la relación del precursor (TB/AO/OM = 2:4:6), da lugar a la formación de partículas rómbicas alargadas (NRA) con una forma uniforme, pero con una distribución de tamaño ligeramente dispersa que oscila entre 40-55 nm de longitud y 10-20 nm de ancho (figura 4.2.3 g, h).

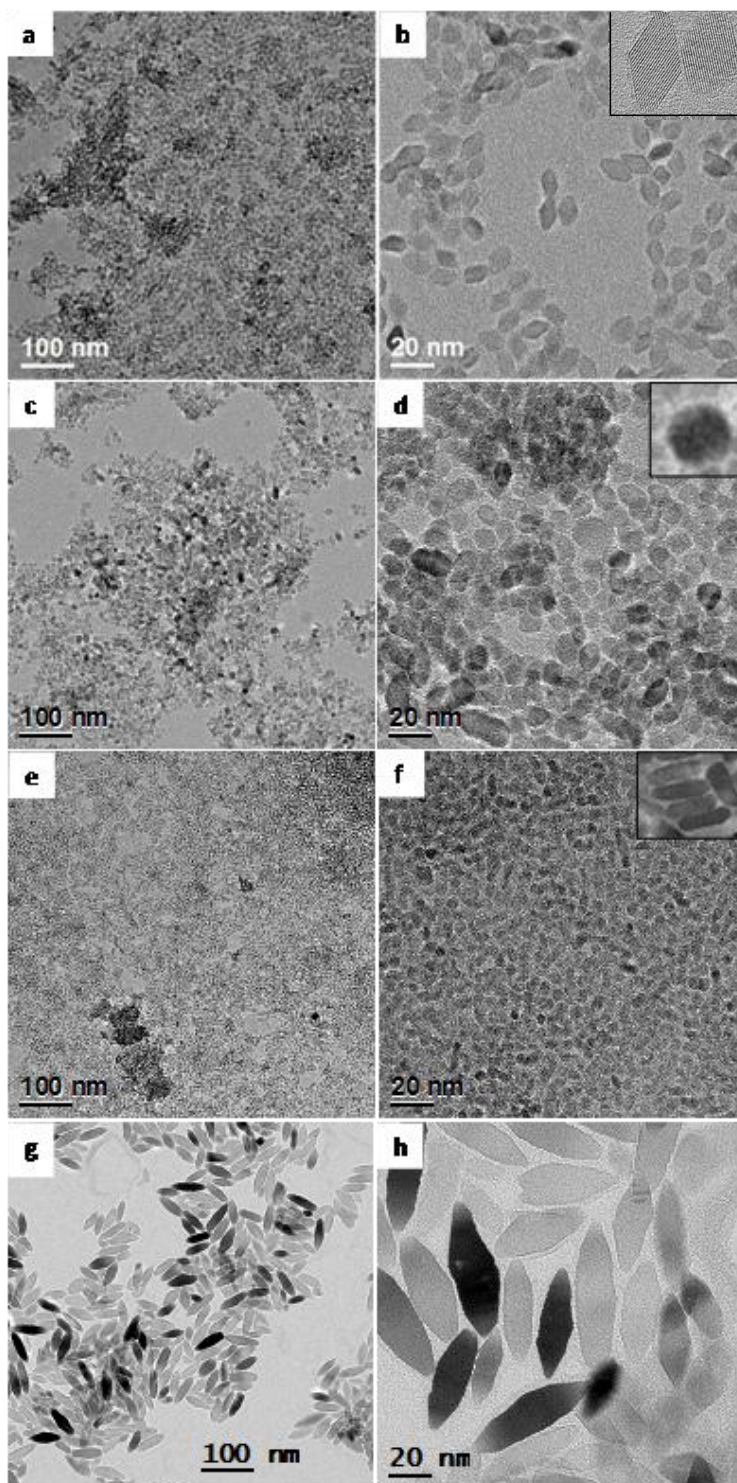


Figura 4.2.3 Micrografías TEM de las muestras de anatasa sintetizadas mediante síntesis solvotermal. a,b) NR, c,d) NE, e,f) NB g,h) NRA

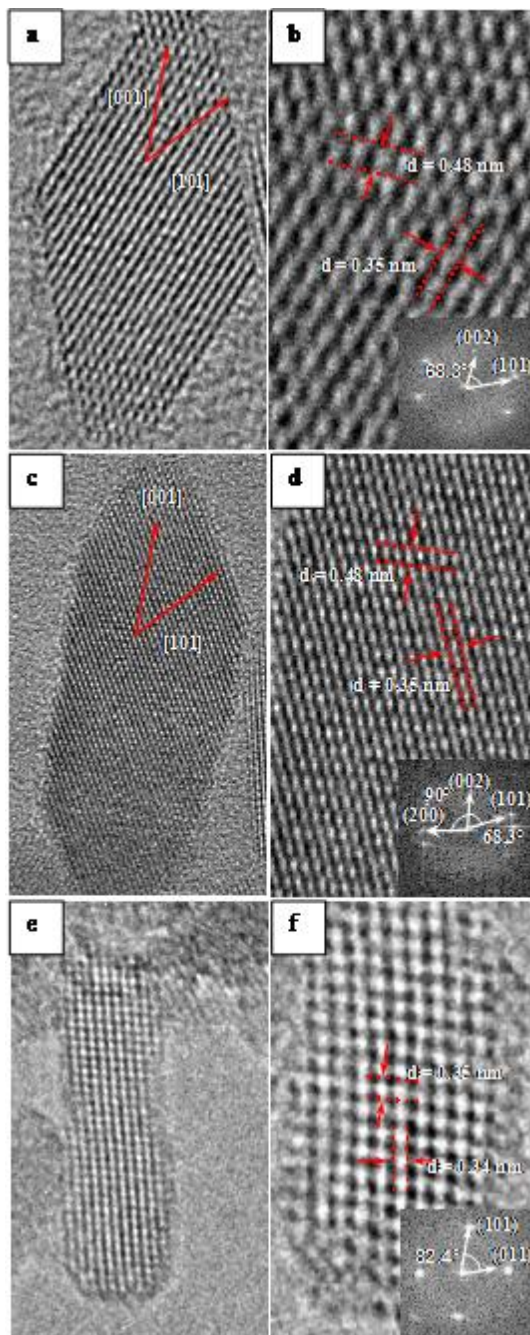


Figura 4.2.4 Imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) de las muestras de anatasa sintetizadas mediante síntesis solvotermal y patrones de Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED). a,b) NR, c,d) NRA, e,f) NB

Tabla 4.2.2 Propiedades estructurales y tamaños medios de cristal de anatasa

Catalizador	$d_{\text{cristal}} \{101\} \text{ (nm)}^a$	Caras cristalinas $\{101\} \text{ (%)}$	Caras cristalinas $\{001\} \text{ (%)}$
NR	13.1	89.4	10.6
NRA	16.5	90.8 ^b	9.2
NE	7.6	n.d.	n.d.
NB	7.3	94.2	5.8

^a diámetro medio de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer (dirección [101])

n.d. No determinado

^b Incluye las caras minoritarias $\{010\}$ y $\{100\}$

Con el fin de determinar con detalle la forma y las superficies expuestas en las caras de los catalizadores preparados, se empleó la Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) para obtener imágenes de los nanocristales NR, NRA y NB. Las imágenes seleccionadas se muestran en la figura 4.2.4. En el caso de los NR y NRA, el desarrollo a lo largo de la dirección [010] revela la presencia de los planos cristalográficos $\{101\}$ y $\{002\}$ en los que el espaciado característico correspondiente es de 0.35 nm y 0.48 nm, respectivamente. Asimismo, los patrones de difracción de la anatasa (figuras 4.2.4 b,d) presentaron ángulos a $\sim 68.3^\circ$ y $\sim 90^\circ$, señalados en las imágenes, que corresponden a los valores teóricos para para los ángulos entre las caras $\{101\}$ y $\{001\}$, y entre las caras $\{100\}$ y $\{001\}$, respectivamente. Todo ello parece evidenciar que en el caso de las partículas rómbicas truncadas (NR) y las rómbicas alargadas (NRA), las caras expuestas en los cristales de la anatasa son principalmente la $\{001\}$ y la $\{101\}$, con una exposición minoritaria de los las caras $\{100\}$ y $\{010\}$ en la superficie de los nanocristales NRA, como se puede observar en la figura 4.2.5, donde se ha representado la morfología detectada en los nanocristales obtenidos.

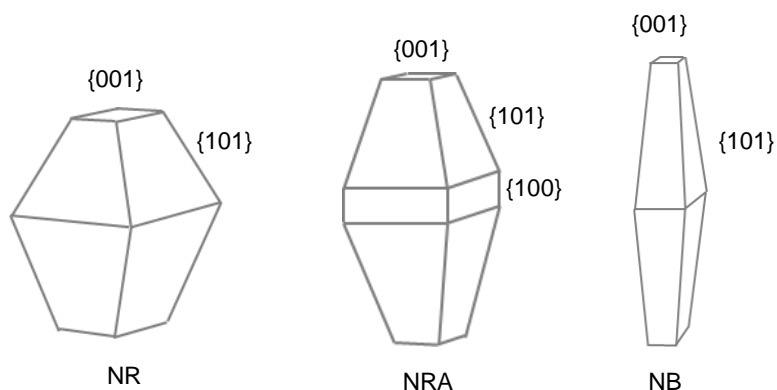


Figura 4.2.5 Morfología estructural asignada a los cristales sintetizados de anatasa.

Nanorombos truncados (NR) Nanorombos alargados (NRA) y Nanobarras (NB)

Por otro lado, en el caso de las nanobarras (NB), únicamente se pudieron observar los planos (101) y el (011), con un espaciado interplanar de ~ 0.35 nm, que forma un ángulo entre ambas caras de 82.4° (figura 4.2.3 e,f). Todo ello, parece indicar que el crecimiento de las nanobarras se produce a lo largo de la dirección [001], promoviendo que las caras {001} sean muy poco relevantes en comparación con las otras superficies. En la figura 4.2.5, se puede observar la morfología estructural de los cristales NB, donde las caras {101} son mucho menos pronunciadas que en los nanocristales NR, NRA, aparentando una forma semejante a un paralelepípedo rectangular.

Finalmente, a partir del estudio de TEM y HRTEM, se ha calculado el porcentaje de las caras expuestas {101} y {001} en los materiales anisótropos obtenidos (NR, NRA, NB). Además se han planteado dos modelos geométricos simplificados para describir las nanopartículas de anatasa estudiadas, que han sido representados en la figura 4.2.6. En la figura 4.2.6 A, se muestra el modelo empleado para las partículas NR y NRA, que está constituido por un octaedro bipiramidal truncado que expone ocho caras {101} y dos caras {001}. Por otro lado, en la figura 4.2.6 B se ha representado un paralelepípedo rectangular que modela las nanopartículas NB, debido a que las superficies (101) son muy poco prominentes en esta muestra, exponiendo 4 caras {101} y dos pequeñas caras {001}.

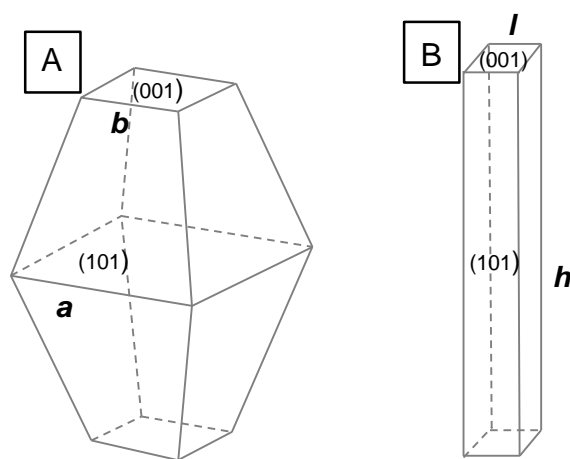


Figura 4.2.6 Modelo geométrico empleado para la determinación de la relación superficial de las caras {001} y {101}. **A:** Octaedro bipiramidal truncado utilizado como modelo de las partículas NR y NRA. **B:** Paralelepípedo rectangular empleado como modelo de las partículas NB

En este contexto, el análisis de las micrografías TEM, ha permitido estimar la media correspondiente a los parámetros geométricos a , b , h y l (ver figura 4.2.6) en las nanopartículas sintetizadas. Para ello, se contabilizaron las dimensiones de aproximadamente 100 partículas para cada una de los catalizadores estudiados. Para los materiales NR y NRA, y de acuerdo al modelo desarrollado por Xiang *et al.* [106] para un octaedro bipiramidal truncado, se ha calculado el porcentaje de las caras expuestas {001} en base a la siguiente ecuación:

$$\%S_{\{001\}}_{exp} = \frac{S_{\{001\}}}{S_{\{101\}} + S_{\{001\}}} = \frac{2b^2}{2b^2 + (a+b)(a-b)\tan(68.3^\circ)} 100 \quad (4.2.1)$$

donde 68.3° es el ángulo entre los planos {001} y {101}, y a y b corresponden al mínimo y máximo del lado del cuadrado hipotético del plano (001), como se ha visto en la figura 4.2.5 A.

En el caso de los cristales NB, el porcentaje de las caras expuestas {001} ha sido estimado en base a la siguiente ecuación:

$$\%S_{\{001\}}_{exp} = \frac{S_{\{001\}}}{S_{\{101\}} + S_{\{001\}}} = \frac{2l^2}{4hl + 2l^2} 100 \quad (4.2.2)$$

donde l y h corresponden a los lados de las caras {001} y {101} (muy poco pronunciadas) respectivamente (figura 4.2.5 B).

Aplicando las ecuaciones 4.2.1, y 4.2.2, y a partir de las medidas realizadas, se obtuvieron los resultados que aparecen resumidos en la tabla 4.2.2, donde se muestran los que los porcentajes de la superficie {001} expuesta para los nanocristales NR, NRA y NB, que fueron estimadas en un 10.6, 9.2 y un 5.8 % respectivamente. Es preciso señalar, que en el caso de las muestras NR y NB, el total de la superficie expuesta podría ser asignada exclusivamente a las caras {101} y {001}, mientras que en el caso de la muestras NRA el porcentaje de las caras {101} incluyen las caras minoritarias {010} y {100}. Asimismo los cristales NB presentaron una mayor superficie de caras {101} en relación a las detectadas en las R y RA. Por último, se debe destacar, que la síntesis de nanopartículas rómbicas truncadas dio lugar al mayor porcentaje de las caras {001} expuestas.

* Análisis de las propiedades texturales

Con el fin de determinar las propiedades texturales de los materiales preparados se llevaron a cabo las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores

estudiados. En todos los muestras sólidas, la adsorción-desorción de N₂ dio lugar a la formación de isothermas Tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos cristalinos (2-50 nm) [35].

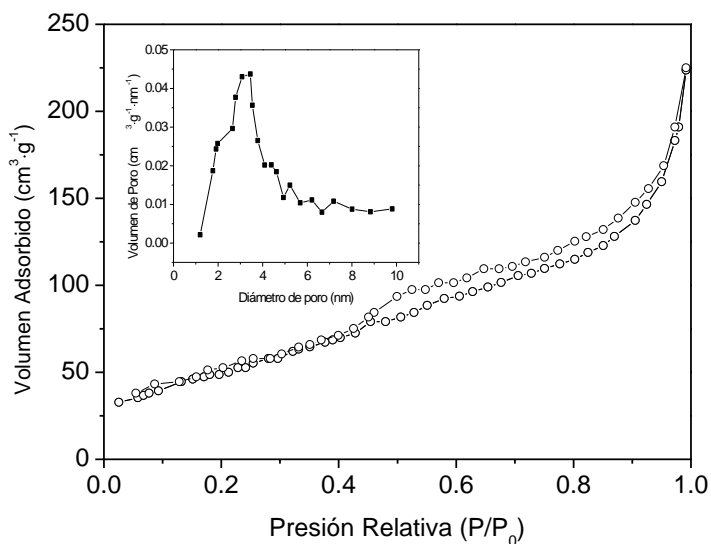


Figura 4.2.7 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra NR. (Figura en el interior: distribución del tamaño de mesoporo)

A modo de ejemplo, en la figura 4.2.7 se representa la isoterma de la muestra NR, donde se puede observar un bucle de histéresis tipo H3. Asimismo, se puede observar una distribución homogénea y monomodal de su mesoporosidad con un tamaño medio de mesoporo (centrada en diámetros de 3.5 nm).

Tabla 4.2.3 Propiedades texturales y morfológicas de los catalizadores estudiados

Catalizador	V _{mesoporo} (cm ³ ·g ⁻¹)	S _{BET} ^a (m ² ·g ⁻¹)	S _{BET} caras {101} expuestas (m ² ·g ⁻¹)	S _{BET} caras {001} expuestas (m ² ·g ⁻¹)
NR	0.35	199.0	177.9	21.2
NRA	0.21	170.5	154.8	15.7
NE	0.47	178.8	n.d.	n.d.
NB	0.47	227.0	213.8	13.1

^a Área específica, estimada a partir de la ec. de Brunauer, Emmet y Teller [40]

n.d. No determinado

^b Incluye las caras minoritarias {010} y {100}

Por otro lado, se estimó el área específica superficial mediante el método BET (S_{BET}), así como el volumen de mesoporo, mostrados en la tabla 4.2.3. En este sentido, todos los catalizadores preparados dieron lugar a áreas superficiales muy elevadas con un importante volumen de mesoporo.

Asimismo, se ha calculado a partir del porcentaje de las caras {101} y {001} expuestas (ver tabla 4.2.2), el área superficial correspondiente a cada de las dos superficies principales (101) y (001). En este sentido, los cristales NB presentaron la mayor área superficial asociada a las caras {101}, mientras que las nanopartículas rómbicas truncadas (NR) dieron lugar al mayor área superficial de las caras {001} ($21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

4.2.2 Actividad fotocatalítica y estudio mediante Espectroscopia de Resonancia de Spin Electrónico (ESR)

En este apartado se expondrá la actividad fotocatalítica obtenida con todos los catalizadores sintetizados, medida a partir de la evolución del Carbono Orgánico Total (TOC) durante el proceso de foto-oxidación de fenol empleando O_2 como oxidante. Por otro lado, y con el fin de relacionar la actividad fotocatalítica con las superficies expuestas en los distintos cristales, se ha analizado mediante espectroscopía de Resonancia de Spin Electrónico (ESR) la formación de los distintos defectos foto-generados en el proceso fotocatalítico bajo irradiación UV (Ti^{3+} , O^- , O_2^-), y se ha relacionado la abundancia de éstos con las caras expuestas en los nanocristales y con su actividad fotocatalítica.

* Actividad fotocatalítica

En el estudio de actividad fotocatalítica con irradiación UV y O_2 , se empleó una concentración inicial de contaminante de $121 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fenol, una concentración de catalizador de $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 , y un caudal de O_2 de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. En todos los experimentos llevados a cabo se mantuvo un periodo de oscuridad inicial de 30 minutos, en el que la adsorción detectada durante esta fase fue menor del 5 % del TOC. La evolución de la concentración del TOC a lo largo del tiempo de irradiación para los nanocristales NR, NRA, NE y NB se ha representado en la figura 4.2.8, además se han graficado los ajustes de la evolución del TOC de acuerdo a la siguiente función propuesta por Scotti *et al.* [76]:

$$TOC(t) = C_0 - A \int_0^x \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{s}\right) dt \quad (4.2.3)$$

donde C_0 es la concentración de carbono orgánico total en disolución antes del comienzo de la degradación del fenol, y t_0 el tiempo en el que se produce al inicio de la irradiación).

Como se puede observar en la figura 4.2.8, el blanco (experimento en ausencia de catalizador) no da lugar a una desaparición significativa de la concentración de TOC. Finalmente, se ha escogido el tiempo medio de desaparición para el TOC $t_{1/2}$, (tiempo en el que la concentración de TOC inicial se reduce a la mitad, estimando a partir de la función 4.2.3) como parámetro comparativo de la actividad fotocatalítica para todos los catalizadores preparados en este capítulo.

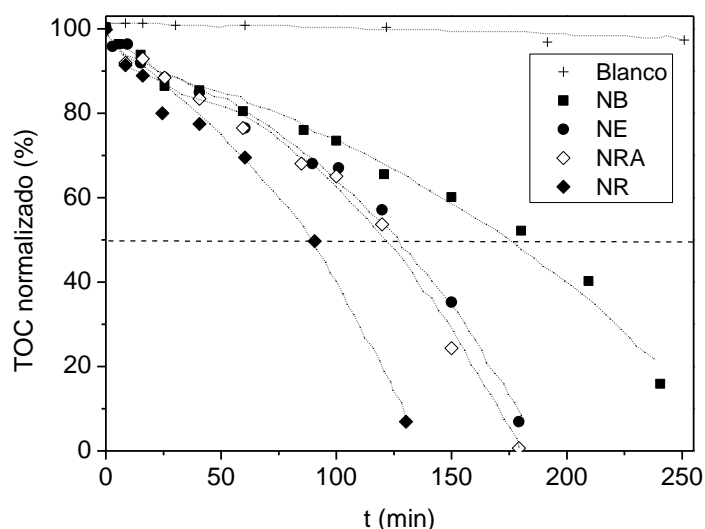


Figura 4.2.8 Evolución del TOC (% TOC mineralizado) en los ensayos de degradación de fenol en presencia de O₂ para los catalizadores NR, NRA, NE y NB (Blanco: Experimento con irradiación UV-A en ausencia de catalizador)

Como se puede observar, los resultados de fotodegradación de TOC son significativamente distintos según los distintos tipos morfológicas de cristal ($t_{1/2}$: NB = 183.7 min., NE = 130.0 min., NRA=124.1 min. y NR=89.3 min.). Particularmente, la mayor velocidad de desaparición de TOC fue obtenida con el TiO₂ NR, que presentó un menor tiempo medio de desaparición de TOC. Por otro lado, y a pesar de poseer el menor área superficial y el menor volumen de mesoporo, el NRA presentó una actividad relativamente alta, mayor que la de las NE, y mucho más elevada que la de las NB. Estas últimas (NB), a pesar de poseer el mayor área superficial, dieron lugar a la peor eficiencia fotocatalítica en la mineralización del TOC. De todo ello, y como conclusión preliminar, parece evidente que

la actividad fotocatalítica no puede ser explicada a partir de las propiedades texturales de los catalizadores. Además, es constatable que en todas las muestras se obtuvo un área superficial muy elevada, y un elevado volumen de mesoporo, sin que puedan establecerse diferencias tan significativas en las propiedades texturales como para que justificar los resultados de la actividad fotocatalítica en la fotodegradación de fenol.

Por tanto, los resultados de actividad parecen estar más relacionados con las propiedades estructurales y morfológicas, entre las que destaca que la exposición de determinadas superficies en los nanocristales, que podrían jugar un papel muy relevante en su fotoeficiencia final. Más concretamente, la elevada actividad de las muestras NR y NRA podría estar relacionada con la exposición de las caras {101} y una relativa elevada área superficial de las caras cristalinas {001}, que podrían jugar un papel importante en el comportamiento fotocatalítico. Este comportamiento podría corroborar los resultados bibliográficos que apuntan a que las caras {001} en la anatasa actúan como potenciales sitios de oxidación, favoreciendo el proceso de foto-oxidación de los contaminantes cuando hay una relativa abundancia de este tipo de superficies [98,107].

Por el contrario, en el caso de los cristales NB, la pequeña superficie expuesta de las caras {001} y la elevada S_{BET} correspondiente a las superficies (101), podrían proveer menos sitios de oxidación facilitando la recombinación de los pares e^-/h^+ durante el proceso oxidativo. Por otro lado, las partículas NE, no poseen una morfología homogénea (cristales de morfología irregular semejante a esferas), presentaron una actividad fotocatalítica intermedia mucho mayor que las NB, pero menor que la de los cristales NR y NRA. El hecho de que las NE no puedan ser descritos con una forma geométrica, y que no presenten una morfología homogénea, hace imposible el estudio mediante TEM o HRTEM de las caras expuestas en los cristales de esta muestra, por lo que la actividad fotocatalítica no puede relacionarse con unos determinados planos superficiales específicos ni, como se ha visto anteriormente, con sus propiedades texturales.

*** Espectroscopía de Resonancia Paramagnética de Spin Electrónico (ESR)**

Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía de Resonancia Paramagnética de Spin Electrónico (ESR). Los experimentos de espectroscopía ESR permiten detectar los defectos paramagnéticos (Ti^{3+} , O^- , O_2^-) generados tras la irradiación UV del TiO_2 . Este estudio permitirá relacionar la exposición específica de las superficies con la estabilización del par e^-/h^+ , para ello se analizará la formación de las trampas foto-

generadas en las distintas morfologías de cristales sintetizados (NE, NR, NRA, NB). Los espectros ESR fueron adquiridos tras la exposición UV de las muestras a 130 K en vacío ($P < 10^{-5}$ mbar), o en presencia de O₂ ($p(\text{O}_2) = 10$ mbar) para evaluar el las estabilización de las cargas generadas en presencia del oxidante.

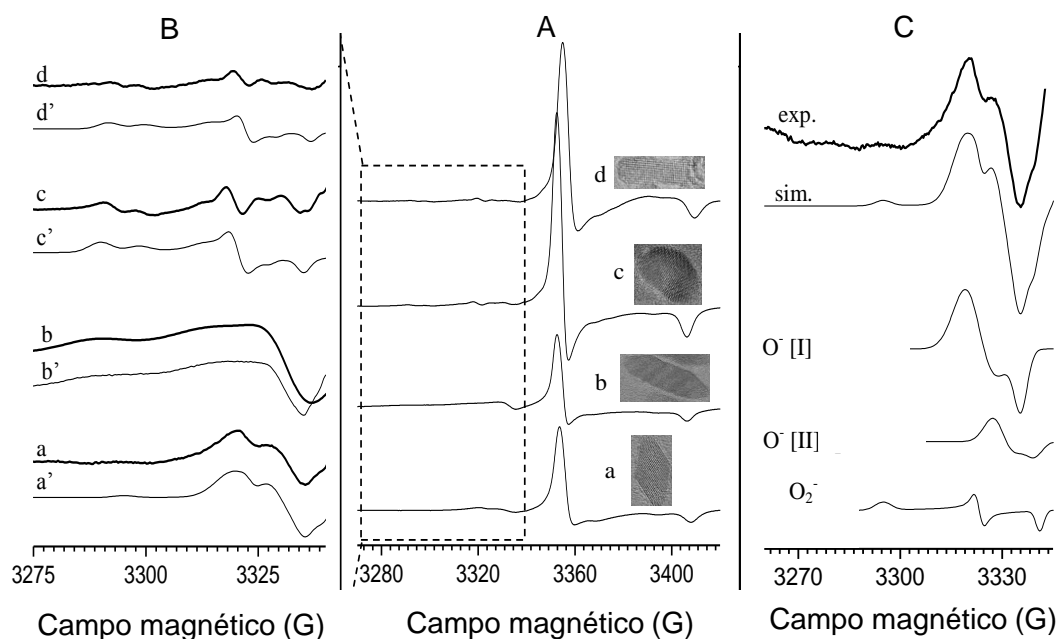


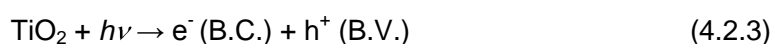
Figura 4.2.9 A) Espectros de ESR en forma de primera derivada de los nanocristales con distintas morfologías (a: NR; b: NRA; c: NE; d: NB) **B)** Aumento de la región espectral correspondiente a las señales O[•] (a-d: Adquisición experimental; a'-d': Simulación) **C)** Deconvolución simulada de las señales de adquiridas mediante ESR correspondientes a las especies O[•] y O₂^{•-} en las nanopartículas NR

En la figura 4.2.9 se han representado los espectros adquiridos tras la irradiación UV de las muestras en vacío, como se puede observar. Se observan dos grupos de líneas de resonancia. En este sentido, la zona que corresponde a la señal más estrecha, a un mayor valor del campo magnético (NR: $g_{\perp} = 1.9866$, $g_{\parallel} = 1.9575$), y que posee simetría axial, es característica de los centros d¹ y puede ser atribuida a los cationes Ti³⁺ foto-inducidos a partir del atrapamiento de los electrones foto-generados [76,77,108,109].

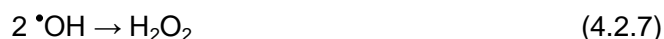
Por otro lado, en la figura ampliada 4.2.9 B, las señales solapadas a menores valores del campo magnético pueden atribuirse a diferentes especies de oxígeno (O[•], O₂^{•-}) [110,111], cuyos valores del tensor g calculados a partir de la simulación en el caso de las muestras NR dio lugar a tres componentes (figura 4.2.9 C). Dos señales axiales son

atribuibles a trampas de los huecos foto-generados que indican dos tipos de centros O^- (O^- [I], O^- [II]), que corresponden a los valores del tensor g para las partículas NR $g_{\perp} = 2.0090$, $g_{\parallel} = 2.0001$ y $g_{\perp} = 2.0050$, $g_{\parallel} = 1.9975$, respectivamente. Asimismo, la última componente es atribuible a la formación de radicales superóxido (O_2^-) ($g_{zz} = 2.0258$, $g_{yy} = 2.0072$, $g_{xx} = 1.9965$).

Por tanto, y en base a los resultados, se han podido observar el siguiente mecanismo durante la generación de las cargas, y el atrapamiento de las mismas tras la irradiación UV en vacío a 130 K [110]:



Asimismo, la presencia de O_2^- tras la irradiación UV en vacío, principalmente detectadas en los catalizadores NE y NB, podría estar relacionada con cierto grado de hidroxilación en su superficie que pudiera llegar a generar radicales hidroxilo, promoviendo, finalmente la formación del radical superóxido según el siguiente esquema [112]:



La abundancia y la estabilidad de las cargas foto-generadas detectados mediante ESR tras la irradiación de las muestras puede ser relacionada con la inhibición de la recombinación del par e-/h+ [76,77,108,109,112], y como señalan Scotti *et al.* [76,77], aunque el análisis mediante ESR se realiza con la muestra en polvo, la abundancia de los defectos paramagnéticos permite estimar la separación de las cargas foto-generadas y por tanto relacionarla con la actividad fotocatalítica en fase acuosa.

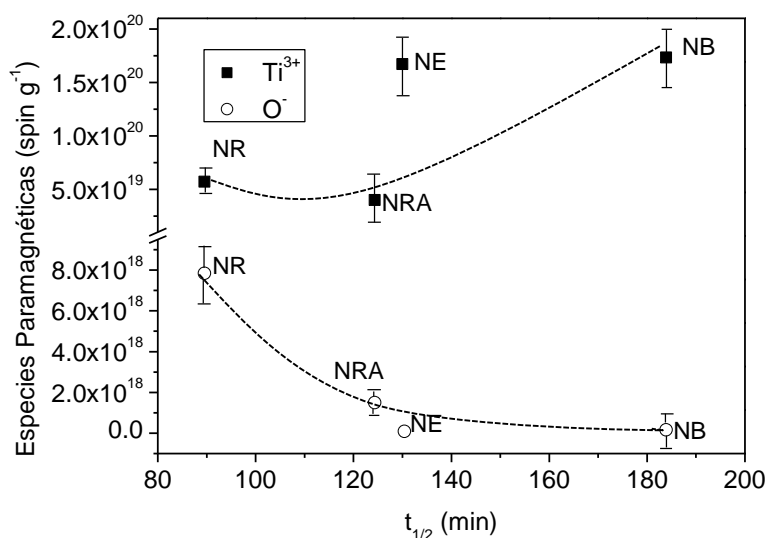


Figura 4.2.10 Relación entre la cantidad relativa de las especies foto-generadas (Ti³⁺ y O⁻) y el tiempo medio de desaparición del TOC ($t_{1/2}$) para todos los catalizadores estudiados (NR, NRA, NE y NB)

En este estudio, el área de las señales en los espectros ESR se ha integrado con el fin de estimar la abundancia de las trampas de las cargas foto-generadas (Ti³⁺, O⁻, O₂⁻), y éstas, se han relacionado con las caras expuestas de los nanocristales y la actividad fotocatalítica. En este sentido, en la figura 4.2.10 se muestra la abundancia de las especies paramagnéticas (Ti³⁺, O⁻) en función del $t_{1/2}$ (tiempo de irradiación en el que se alcanza el 50 % de la conversión del TOC), como se puede observar, la cantidad de los centros O⁻ disminuye claramente al aumentar el $t_{1/2}$, es decir, a medida que lo hace la eficiencia fotocatalítica. Por el contrario, la cantidad de electrones atrapados en centros Ti³⁺ se incrementa a medida que lo hace el $t_{1/2}$. Las tendencias observadas parecen evidenciar cierta relación entre la actividad de los nanocristales con distintas caras expuestas (NR, NRA y NB), y la abundancia de los huecos atrapados en centros O⁻, mientras que en relación a los centros Ti³⁺, la tendencia que pudiera llegar a establecerse con la actividad fotocatalítica no resulta tan evidente.

Asimismo, en la figura 4.2.11, se puede observar la abundancia los centros Ti³⁺ y O⁻ en función de la superficie expuesta de las caras {001} y {101} en los TiO₂ preparados.

En lo que se refiere a las caras {001} (figura 4.2.11 A) es muy significativo el incremento en la abundancia de los huecos atrapados en los centros O⁻ que se produce al aumentar la superficie expuesta de las caras {001} dando lugar, a su vez, a un importante

aumento de la actividad fotocatalítica que alcanza su máximo en la muestra NR (figura 4.2.10), mientras que la cantidad de los centros Ti^{3+} sigue un tendencia opuesta. Todo ello podría sugerir que las caras $\{001\}$ pueden estar actuando preferentemente como sitios de oxidación en los nanocristales de anatasa con una morfología uniformemente definida, jugando un papel fundamental en el proceso fotocatalítico y, como señalan algunos autores [101,102,103,107], favoreciendo el proceso foto-oxidativo.

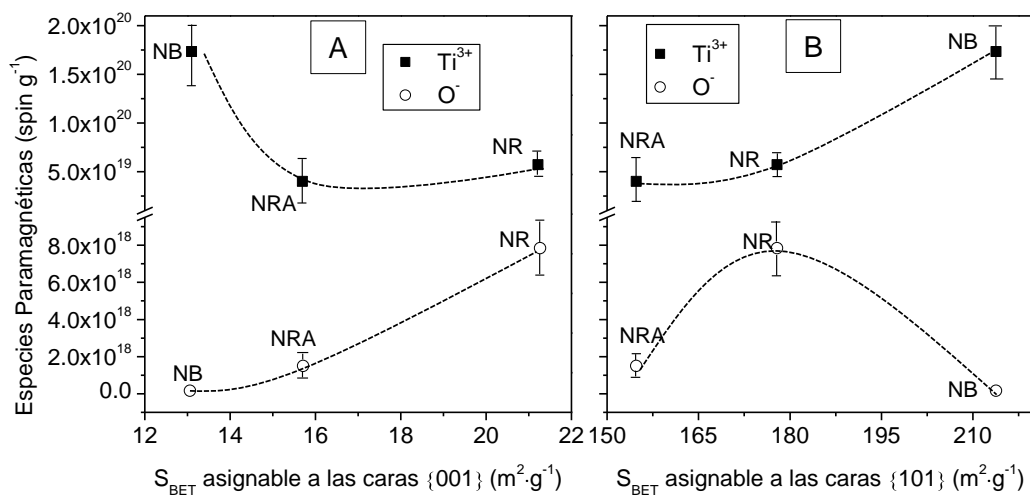


Figura 4.2.11 Relación entre la cantidad relativa de las especies foto-generadas (Ti^{3+} y O^-) y el área superficial específica (S_{BET}) correspondiente a las caras $\{001\}$ (figura 4.2.11 A) y $\{101\}$ (figura 4.2.11 B) para los catalizadores estudiados (NR, NRA y NB)

Por el contrario, en relación a las caras $\{101\}$ (figura 4.2.11 B), la cantidad de los centros Ti^{3+} aumenta a medida que lo hace el área superficial expuesta que corresponde a las caras $\{101\}$. En este sentido, la muestra NB, que posee el área superficial más elevada asociada a las caras $\{101\}$, presentó la menor actividad fotocatalítica. En el caso de los centros O^- , la tendencia es distinta, y da lugar a un máximo para los nanocristales NR con una superficie intermedia assignable a las caras $\{101\}$. Estos resultados podrían indicar también, que las caras $\{101\}$ pudieran actuar como sitios de reducción [102,103].

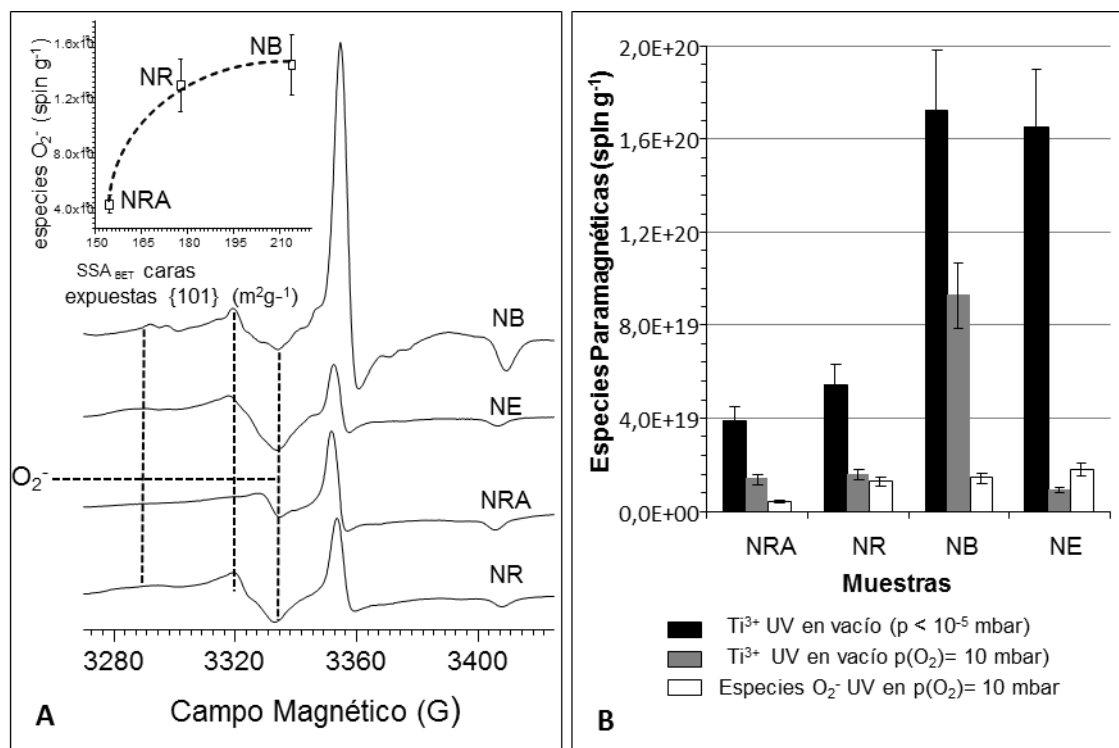


Figura 4.2.12 A) Espectros de ESR en forma de primera derivada adquiridos a 130 K en vacío tras la irradiación UV en presencia de 10 mbar de O₂. **A) interior:** Correlación entre la superficie {101} expuesta y la abundancia de las especies O₂⁻ para los nanocristales NRA, NR y NB. **B)** Cantidad estimada de centros Ti³⁺ y O₂⁻ tras irradiación UV en vacío ($p < 10^{-5}$ mbar) o en presencia de O₂ ($p(\text{O}_2) = 10$ mbar) para los nanocristales NRA, NR, NE y NB

Finalmente, con el fin de conocer en mejor medida la dinámica de las cargas foto-generadas y el comportamiento fotocatalítico en las condiciones de reacción, se ha llevado a cabo un estudio de las muestras preparadas mediante espectroscopía ESR tras la irradiación UV a 130 K en presencia de O₂ ($p(\text{O}_2) = 10$ mbar) y la evacuación posterior del O₂ remanente ($P < 10^{-5}$ mbar). En la figura 4.2.12 A, se pueden observar las señales asignables a los centros Ti³⁺ y O₂⁻, generados tras el contacto con el O₂. En la figura 4.2.12 A se puede apreciar como la intensidad de los centros Ti³⁺ en el caso de los nanocristales NE, NR y NRA, disminuyó notablemente tras el contacto con O₂ respecto a la que era asignable en el experimento en condiciones de vacío (ver figura 4.2.12 B), no obstante, en el caso del TiO₂ NB, la señal identificada como la abundancia de los centros Ti³⁺, siguió siendo muy intensa. Esto explicaría también, en parte, la mayor actividad de las muestras NR, NRA y NE, en las que las trampas de electrones (centros Ti³⁺), probablemente superficiales, pudieran dar lugar a la generación de especies O₂⁻ (reactivas en el proceso foto-oxidativo) según el siguiente esquema [76,110]:



Aunque no han podido ser determinadas las caras superficiales expuestas en el caso de las nanopartículas NE, como se puede observar en la figura 4.2.12 B, la cantidad relativa de radicales superóxido (O_2^-) es muy elevada para el caso de esta muestra y, en general, mayor que la de las partículas con superficies bien definidas. Asimismo, en la figura 4.2.12 A interior, se puede observar que la concentración los O_2^- disminuye a medida que se incrementa la exposición de la cara {101} en las nanopartículas NR, NRA y NB.

Por tanto, el estudio mediante ESR en presencia de O_2 podría explicar, por un lado, la actividad relativamente elevada de la muestra NE, e indicar por otro, que las especies O_2^- , localizadas principalmente en la caras {101}, podrían jugar un papel relevante actuando indirectamente en el proceso foto-oxidativo.

4.2.3 El papel de las caras cristalinas {001} y {101} de la anatasa en el proceso fotocatalítico

Los trabajos de Ohno *et al.* [102,103] indican que en el caso de la anatasa, las caras {101} actúan como sitios de reducción, mientras que las caras {001} lo hacen como sitios de oxidación. Estos autores señalan que, debido a las características atómicas en la superficie, las energías de la banda de valencia y de conducción son distintas en las diferentes caras cristalinas lo que podría conducir los e^- y los h^+ a las diferentes superficies expuestas [102,103,113]. Asimismo, recientemente, algunos estudios teóricos [97] y experimentales [98,99,106] sugieren que la elevada reactividad de las superficies {001} en la anatasa podría estar relacionada con una elevada densidad de átomos de titanio con un menor número de coordinación, y con una superficie menos compacta con mayores ángulos de enlaces Ti-O-Ti, haciendo más reactivos a los átomos de oxígeno [97]. En este mismo sentido, Zhu *et al.* [114] obtuvieron la mayor actividad fotocatalítica en la oxidación de tolueno con el TiO_2 anatasa que poseía una elevada exposición de las caras {001}. No obstante, algunos autores señalan también que las superficies {101} juegan un papel relevante en el proceso foto-oxidativo, por ejemplo, el trabajo de Wu *et al.* [94] muestra una elevada actividad en la foto-oxidación de naranja de metilo, y una disminución de la recombinación e^-/h^+ en partículas de anatasa con un elevado porcentaje de la cara {101} en comparación con partículas esféricas de área similar.

En este capítulo se ha evaluado la influencia que tiene la exposición de las distintas caras superficiales de los nanocristales de anatasa en la estabilización de las cargas foto-generadas, y en la degradación del fenol como contaminante modelo. Aunque no se puede desestimar la influencia de otras propiedades físico-químicas, en este estudio, se han comparado muestras de TiO₂ constituidas únicamente por la fase cristalina anatasa, que presentaron unas propiedades texturales semejantes (área superficial y porosidad similares).

Los resultados descritos en el presente capítulo, apuntan a que la estabilización de las cargas foto-generadas podría estar ligada a la exposición de distintas superficies en los cristales de anatasa. De los resultados obtenidos en los experimentos de ESR, adquiridos en vacío, se puede resaltar que la concentración de centros O⁻, (trampas de huecos) aumenta a medida que lo hace la superficie expuesta de las caras {001}, asimismo la concentración de estos centros O⁻ alcanza su máximo en los nanocristales de anatasa NR, que presentaron la mayor velocidad de desaparición de TOC. Por el contrario, la mayor concentración de centros Ti³⁺ (trampas de e⁻) para estar ligada con una mayor exposición de las caras {101}, que alcanza el máximo en los cristales de anatasa NB, que dan lugar a los peores resultados de foto-oxidación. Por tanto, los resultados podrían sugerir que las caras {001} proveen sitios de oxidación y juegan un papel fundamental en el proceso de oxidación, mientras que las caras {101} aportan sitios de reducción.

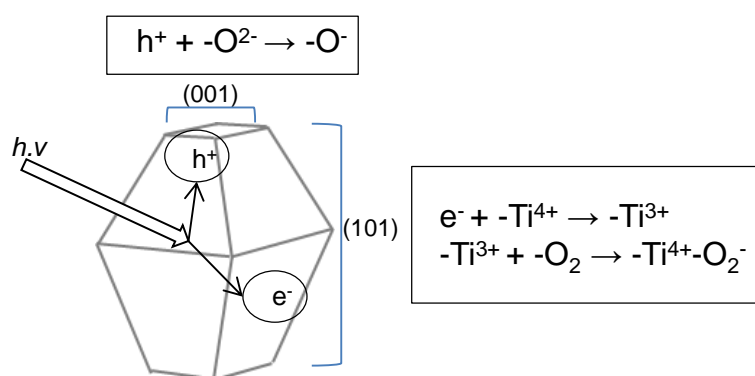


Figura 4.2.13 Estructura morfológica para las nanopartículas rómbicas truncadas (NR) y dinámica propuesta para las cargas foto-generadas bajo irradiación UV

Por otro lado, del estudio de ESR tras la excitación UV en presencia de O₂ con los nanocristales estudiados, cabe destacar que en el caso de las muestras NE, NR y NRA, los centros Ti³⁺ formados por el atrapamiento de e⁻ dan lugar, en presencia de O₂, a la formación de radicales superóxido (O₂⁻). Estos radicales O₂⁻ parecen estar ligados

principalmente a las caras {101}, y otorgan a esta superficie un papel indirecto en el proceso foto-oxidativo.

Finalmente, la mayor eficiencia de los nanocristales NR, se podría relacionar con una exposición relativamente elevada de las caras {001}, que proveen sitios de oxidación dando lugar a mayor abundancia de los centros $O^{\cdot-}$ foto-generados entre las muestras analizadas, y con la contribución adicional de la superficie {101} que podría localizar preferentemente trampas de e^- (Ti^{3+}), capaces de generar radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) en presencia de O_2 favoreciendo el proceso de foto-oxidación del fenol. Por tanto, la morfología identificada en los nanocristales NR, podría conducir las cargas foto-generadas a las distintas superficies expuestas ({101} y {001}) evitando la recombinación del par e^-/h^+ según el esquema propuesto en la figura 4.2.13.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Othani. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 157-78
- [2] B. Ohtani. *Inorganic Photochemistry* 63 (2011) 395-429
- [3] J. Ryu, W. Choi. *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 294-300
- [4] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59
- [5] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hedge, G. Madras. *Applied Catalysis B Environmental* 48 (2004) 83-93
- [6] Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield. *Journal Physical Chemistry B* 104 (2000) 4815-4820
- [7] M. Anderson, L.Osterlund. S. Ljungstrom, A. Palmqvist. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10674-10679
- [8] O. carp, C. L. Huisman, A. Reller. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177
- [9] M. Yan, F. Chen, J Zhan, M. Anpo. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8673-8678
- [10] M. H. Habibi, H. Vosooghian. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 174 (2005) 45-52
- [11] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationsezemtrum Karlsruhe and Gemlin Institute: Anatase: Reference code: 01-071-1166; Rutile: Reference code : 01-076-1940; Brookita: Reference code: 01-076-1934
- [12] B. L. Bischoff, M. A. Anderson. *Chemistry of Materials* 7 (1995) 1772-1778
- [13] Y. Li, T. J. White, S. H. Lim. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1372-1381
- [14] J. Yu, J. C. Yu, M. K-P. Leung, W. Ho. *Journal of Catalysis* 217 (2003) 69-78
- [15] W. W. So, S. B. Park, S. J. Moon. *Journal of Material Science Letters* 17 (1998) 1219-1222
- [16] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni. *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 3564-3575
- [17] A.S. Barnard, L.A. Curtiss. *Nanoletters* 5 (2005) 1261-1266
- [18] H.Y. Zhu, Y. Ian, X.P. Gao, S.P. Ringer, Z.F. Zheng, D.Y. Song, J.C. Zhao. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 6730–6736.

- [19] S. Murcia-Mascarós. Difracción de rayos X “*Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales*”. Editor: M. Faraldos y C. Goberna (Ed.). Publicaciones CSIC Madrid. (2002)
- [20] R.A. Spurr, H. Myers. *Analytical Chemistry* 29 (1957) 760-762
- [21] C. B. Almquist, P. Biswas. *Journal of Catalysis* 212 (2002) 145-156
- [22] K.K. Akurati, A. Vital. G. Fortunato, R.Hany, F. Nueesch, T. Graule. *Solid State Sciences* 9 (2007) 247-257
- [23] Y. Zhao, C. Li, X. Lui, F. Gu. *Journal of Alloys and Compounds* 440 (2007) 281-286
- [24] A. Kubacka, M. Fernández-Gracia, G Colón. *Chemical Reviews* 112 (2012) 1555-1614
- [25] J. T. Carneiro, T. J. Savenije, J. A. Moulijn, G. Mul. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 327-332
- [26] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Fuerte, J.C. Conesa. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 6075-6083
- [27] M. D. Hernández Alonso “*Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocrystalino modificado con Zr*” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [28] J. A. Rodríguez, M. Fernández-García “*Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials*” Wiley-Interscience. (2007)
- [29] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 207-219
- [30] H. Zhang, J.F. Banfield. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481-3487
- [31] M. A. Henderson. *Surface Science Reports* 66 (2011) 185-297
- [32] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada Gasca, E.R. Bandala, S. Gelover, T. Leal. “*Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*” M.A. Blesa, B. Sánchez (Ed.) CIEMAT, Madrid (2004)
- [33] X. Chen, S. S. Mao. *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-2959
- [34] B. G. Streetman *Solid State Electronic Devices* 4th Edition. Ed. Prentice Hall, Chap. 3 (1995)
- [35] “*Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales*” M. Faraldos y C. Goberna (Ed.). Publicaciones CSIC. Madrid (2002)

- [36] N. Serpone, D. Lawless, R.Khairutdinov. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 16646-16654
- [37] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez. *Chemical Reviews* 104 (2004) 4063-4104
- [38] A.L. Lisenbigler, G. Lu, J.T. Yates Jr. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758
- [39] J-M. Herrmann. *Applied Catalysis B. Environmental* 99 (2010) 461-468
- [40] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. J. Teller. *Journal of the American Chemistry Society* 60 (1938) 309-319
- [41] J. G. Yu, J. C. Yu, M. K-P. Leung, W.K. Ho. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 13871
- [42] W. Huang, X tamg, Y. Wang, Y. Koltyoin, A. Gedanken. *Chemical Communications* (2000) 1415
- [43] F.Rouquerol, J.Rouquerol, K.Sing, Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Ed. Academic Press 1999, 323
- [44] J. Widoniak. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 270–271 (2005) 329–334
- [45] Y. Wang, H. Xu, X. Wang, X. Zhang, H. Jia, L. Zhang, J. Qiu. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 13835-13840
- [46] N. Lakshminarasimham, E. Bae, W. Choi. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 15244
- [47] J. Park, J. R. Regalbuto. *Journal of Colloid and Interface Science* 175 (1995) 239
- [48] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Martín, J. Rivera-Utrilla. *Langmuir* 11 (1995) 4386.
- [49] P. Fernández Ibáñez, F. Javier de las Nieves López, S. Malato Rodríguez “Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico Solar de aguas” CIEMAT (2004).
- [50] J. Carbajo, C. Adán, A. Rey, A. Martínez-Arias, A. Bahamonde. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 85-93

- [51] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson. *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 647-653
- [52] A. Auroux, A. Gervasini. *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 6371-6379
- [53] H. Zhou, Y. S. Lin. *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 35-42.
- [54] F. Fresno “*Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocrystalino dopado con Sn*” Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
- [55] Laser Diffraction Masterclass 1 : Laser Diffraction www.malvern.com (Noviembre 2012)
- [56] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F.J. de las Nieves. *Catalysis Today* 54 (1999) 195–204
- [57] M. Mogyorósi, N. Balázs, D.F. Srankó, E. Tombácz, I. Dékány, A. Oszkó, P. Sipos, A. Dombi. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 577-585
- [58] A. Teleki, R. Wengeler, L.Wengeler, H. Nischl, S.E. Pratsinis. *Powder Technology* 181 (2008) 292-300
- [59] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P.L. Yue, C. K. Chan. *Journal of Catalysis* 192 (2000) 185-196
- [60] Z. Ambrus, K. Mogyorósi, Á. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P.Sipos. *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 153-161
- [61] A. G. Agrios, P. Pichat. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (2006) 130-135
- [62] L.G. Devi, K. E. Rajashekhar. *Journal of molecular Catalysis A Chemical* 334 (2011) 65-76
- [63] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2002) 97-113
- [64] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft. *Chemical Reviews* 91 (1991) 165-195
- [65] A. Sobzynski, LDuczmal, W. Zmudzinski. *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 213 (2004) 225-230
- [66] E. Grabowska, J Reszczyska, A. Zaleska. *Water research* 46 (2012) 5453-5471
- [67] R. Alnaizy, A. Akgerman. *Advanced Environmental Research* 4 (2000) 223
- [68] M. C. Adán Delgado. “*Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar*”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2008)

- [69] J. A. Zazo, J. A. Casas, C. B. Molina, A. Quintanilla, J. J. Rodríguez. *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 7164-7170
- [70] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley. *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 178–190
- [71] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82-86
- [72] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura. *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 383–391
- [73] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4545-4549
- [74] N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 569-576
- [75] B. Ohtani, O.O. Prieto, D. Li, R. Abe. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 179-182
- [76] R. Scotti, I.R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, F. Morazzoni. *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4051-4061
- [77] R. Scotti, M. D'Arienzo, A. Testino, F. Morazzoni. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 497-504
- [78] A. Sclafani, J-M. Herrmann. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661
- [79] T. Torimoto, N. Nakamura, S. Ikeda, B. Ohtani. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 5910–5914
- [80] C. B. Almquist, P. Biswas. *Journal of Catalysis* 212 (2002) 145-156
- [81] A.V. Vorontsov, A.A. Altynnikov, E.N. Savinov, E.N. Kurkin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 144 (2001) 193-196.
- [82] T. An, J. Liu, G. Li, S. Zhang, H. Zhao, X. Zeng, G. Sheng, J. Fu. *Applied Catalysis A: General* 350 (2008) 237-243
- [83] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson. *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 647-653
- [84] J. T. Carneiro, T. J. Savenije, J. A. Moulijn, G. Mul. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2211-2217

- [85] K. L. Yeung, S.T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P.L. Yue. *Journal of Catalysis* 219 (2003) 107-116
- [86] P. Fernández-Ibáñez “*Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico Solar de aguas*” Tesis Doctoral. Universidad de Almería (2003)
- [87] N. Lakshminarasimhan, E. Bae, W. Choi. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 15244-15250
- [88] A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Chemical Reviews* 95 (1995) 49-68
- [89] N. Murakami, S. Kawakami, T. Tsubota, T. Ohno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 358 (2012) 106-111
- [90] N. Balázs K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi T. Alapi A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 356-362
- [91] K. Y. Jung, S. Bin Park, S.K. Ihm. *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 229–237
- [92] F. Amano, T. Yasumoto, O. Omar, P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani. *Topics in Catalysis* 53 (2010) 455–461
- [93] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 14539-14548
- [94] N. Wu, J. Wang, D. N. Tafen, H. Wang, J.-G. Zheng, J. P. Lewis, X. Liu, S. S. Leonard, A. Manivannan. *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 6679–6685
- [95] A. Riss, M. J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald. *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 6198–6206
- [96] D.L. Liao, B.Q. Liao. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007) 363–369
- [97] A. Selloni. *Nature Materials* 7 (2008) 613-615
- [98] H.G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. Lu. *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 4078–4083
- [99] M. Liu, L. Piao, L. Zhao, S. Ju, Z. Yan, T. He, C. Zhou, W. Wang. *Chemical Communications* 46 (2010) 1664–1666
- [100] J. Pan, G. Liu, G. Q Lu, H-M. Cheng. *Angewandte Chemie, International Edition* 50 (2011) 2133–2137

-
- [101] C. Z. Wen, H. B. Jiang, S. Z. Qiao, H. G. Yang, G. Q. Lu. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 7052-7061
- [102] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura. *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 1167–1170
- [103] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 3062–3069
- [104] C-T. Dinh, T-D. Nguyen, F. Kleitz, T-O. Do. *ACS Nano* 3 (2009) 3737-3743
- [105] J. Joo, , S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005)15297-15302
- [106] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec. *Chemical Communications* 47 (2011) 4532–4534
- [107] H. G Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu. *Nature Letters* 453 (2008) 638-641
- [108] Y. Nakaoka, Y. Nosaka. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110 (1997) 299-305
- [109] D. C. Hurum, A. G. Agrios, A. G. Kimberly. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4545-4549
- [110] T. Berger, O. Diwald, E. Knözinger, M. Sterrer, J. T. Yates Jr. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 1822–1826
- [111] E. Carter, A. F. Carley, D. M. Murphy. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 10630-10638
- [112] R. F. Howe, M. Grätzel. *The Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 3906-3909
- [113] P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey and S. C. Parker. *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 563-568
- [114] J. Zhu, S. Wang, Z. Bian, S. Xie, C. Cai, J. Wang, H. Yang, H. Li. *Crystal Engineering Communications* 12 (2010) 2219–2224

Capítulo 5.

Fotocatálisis solar: Aplicaciones y aspectos operacionales

Una vez estudiada la influencia que tienen las propiedades físico-químicas del TiO_2 en el proceso, en este capítulo se tratará el comportamiento fotocatalítico a escala planta piloto de algunos de los TiO_2 estudiados. Con este objetivo se emplearán dos plantas de Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) con aprovechamiento directo de la radiación solar. Por un lado, se abordará la eficiencia de los catalizadores con contaminantes de distinta naturaleza química, y se comprobará el efecto que tienen los iones inorgánicos de las aguas naturales en la degradación de los contaminantes orgánicos. Asimismo, se propondrá el tratamiento de una mezcla de pesticidas y de una mezcla de contaminantes emergentes. Por último, se ha llevado a cabo el análisis de los aspectos operacionales relacionados con la separación del fotocatalizador del efluente tratado (separación sólido-líquido) a través del estudio del proceso de sedimentación en las suspensiones de TiO_2 .

Los reactores de configuración tubular combinados con Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) se han posicionado como los sistemas solares más eficientes para el tratamiento de contaminantes en fase acuosa [1]. Entre las ventajas de los sistemas CPC, cabe destacar que son capaces de aprovechar la componente directa y difusa de la radiación solar, los costes de inversión son relativamente bajos, no producen calentamiento del efluente, y permiten operar en condiciones de flujo turbulento dentro del reactor tubular.

En este capítulo se analizará la fotocatalisis solar heterogénea en fase acuosa aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos en reactores CPC. Los estudios de actividad fotocatalítica con aprovechamiento directo de la radiación se han llevado a cabo empleando dos fotocatalizadores estudiados en los capítulos 3 y 4 de esta memoria. El TiO_2 comercial P25 de la compañía Evonik-Degussa ha sido seleccionado como catalizador de referencia. Por otro lado, el TiO_2 TiEt-450, sintetizado en laboratorio, ha sido escogido debido a que el método de síntesis (ver apartado 2.1.3) es sencillo y rápido, y no requiere el uso de “*templates*” o surfactantes durante su preparación lo que permite su escalado con un coste razonable, por otro lado, el TiO_2 TiEt-450 dio lugar a los mejores resultados de fotodegradación en el estudio comparativo de catalizadores de TiO_2 preparados mediante metodologías sol-gel (ver capítulo 4.1). Las principales características físico-químicas de ambos catalizadores se recogen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores comerciales P25 y del catalizador TiEt-450

TiO_2	<i>Band-gap</i> (eV)	$d_{\text{cristal A/R}}^a$ (nm)	A/R (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Acidez ^b ($\text{mmolH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño de partícula hidrod. ^c (μm)
P25	3.2	20.4/29.4	85/15	54	0.23	~ 0.9
TiEt	3.2	15.1/ -	100/0	43	0.21	~ 3.0

^a Diámetro medio de cristal para la fase anatasa (A) y rutilo (R) determinando a partir de la ec. Scherrer

^b Determinada a partir de adsorción de NH_3

^c Tamaño medio de partícula en suspensión determinado a partir de difracción láser

Con el fin de optimizar la concentración de TiO_2 utilizada en los reactores CPC, en el primer apartado de este capítulo, se analizará la cinética de degradación del fenol en función de la concentración de catalizador con el TiO_2 P25 y TiEt-450. Para ello se empleará la planta piloto de 4.5 L de capacidad constituida por un módulo CPC de 0.25 m^2 de área irradiada. La concentración de catalizador seleccionada en este apartado será la empleada en los reactores CPC utilizados en los estudios de actividad fotocatalítica.

Por otro lado, el empleo masivo de plaguicidas representa una amenaza para la salud humana y el medioambiente, además, en la mayoría de los casos no es posible su eliminación mediante métodos biológicos convencionales y presentan una elevada bioacumulación [2]. Por ello, en segundo lugar, se evaluará la eficiencia de la fotocatalisis solar con los catalizadores P25 y TiEt-450 en la degradación de una mezcla compleja de cuatro pesticidas solubles en agua: alacloro, diuron, atrazina e isoproturon. Los cuatro herbicidas analizados se encuentran incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas de la UE [3].

La actividad de un foto-catalizador es específica, y depende de la naturaleza química de cada sustrato-contaminante [4]. Por este motivo, en el apartado 5.2 se abordará el estudio sistemático de la actividad fotocatalítica con los catalizadores TiEt-450 y P25, empleando 3 compuestos orgánicos de naturaleza química distinta: fenol, ácido dicloroacético (DCA) y pirimetanil. Para ello se empleará el reactor CPC de 32 L de capacidad, ubicado en la Plataforma Solar de Almería (PSA), constituido por dos módulos colectores CPC de 3.2 m² de área irradiada.

Por otro lado, es esperable la presencia de distintos iones inorgánicos en el tratamiento de los efluentes reales, por tanto, es preciso comprender el papel que juegan éstos durante la reacción, así como el efecto inhibitorio que pudieran provocar durante la degradación fotocatalítica de los contaminantes en las aguas naturales [5]. En este sentido, se analizará la viabilidad de la aplicación del proceso fotocatalítico en efluentes reales, comparando la degradación de distintos contaminantes (fenol, ácido dicloroacético y pirimetanil) en agua destilada y en una matriz de un agua natural caracterizada por una elevada concentración de iones inorgánicos (Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Ca²⁺, Mg²⁺...).

La presencia productos farmacéuticos (antibióticos, antiinflamatorios,...) en las aguas residuales conlleva riesgos para la salud y el medioambiente, pudiendo generar resistencia microbiológica, daños al sistema endocrino y otros tipos de alteraciones en los organismos biológicos y acuáticos [6,7,8]. El hecho de que no sea posible su eliminación mediante tratamientos biológicos convencionales [9], pone de relieve la importancia que tiene el desarrollo de tecnologías avanzadas para la eliminación de este tipo de contaminantes emergentes. En este contexto, en el apartado 5.2, se estudiará la viabilidad de la tecnología fotocatalítica para la degradación de fármacos en efluentes acuáticos, en agua destilada y natural. Para ello se ha escogido una mezcla de cinco micro-contaminantes

emergentes (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina y flumequina), que corresponden a distintos fármacos comúnmente presentes en los efluentes de salida de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas [10]. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea podría resultar una excelente alternativa tecnológica para la eliminación de este tipo de sustancias debido a que, por un lado, la concentración de estos contaminantes emergentes se encuentra en el rango de los $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (microcontaminantes), rango en el que la fotocatalisis heterogénea puede ser extraordinariamente competitiva.

Finalmente, una de las mayores complicaciones a la hora de aplicar la tecnología fotocatalítica reside en la dificultad que supone la separación y reutilización del catalizador. En el apartado 5.3 de este capítulo, se analizará la sedimentación a escala de laboratorio de las partículas de los TiO_2 como método de separación del sólido catalítico del efluente tratado. Para ello, se llevará a cabo el seguimiento del proceso de sedimentación, y se analizará la influencia del pH durante el proceso de acuerdo al método propuesto por Fernández-Ibáñez *et al.* [11]. Asimismo, se analizará específicamente la influencia que tienen las propiedades físico-químicas (PZC, tamaño de partícula hidrodinámico, morfología...) de los TiO_2 estudiados en el proceso de sedimentación.

Es conveniente señalar aquí que, con el fin de obtener un análisis más objetivo, en este capítulo se han calculado las constantes aparentes de velocidad para cada uno de los contaminantes estudiados. En este sentido, se ha comprobado que la velocidad de desaparición del contaminante puede ser descrita satisfactoriamente mediante un modelo cinético potencial de primer orden respecto a la concentración de contaminante, según la siguiente ecuación de velocidad (Ec. 5.1):

$$(-r_c) = -\frac{dC}{dt} = k_c[C] \quad (5.1)$$

donde $(-r_c)$ corresponde a la velocidad de degradación del contaminante, C es la concentración de contaminante y k es la constante aparente de velocidad, que fue determinada a partir de la regresión lineal mediante ajustes por mínimos cuadrados de la ecuación integrada de velocidad.

Asimismo, con el fin de obtener un parámetro comparativo de la mineralización del TOC en los distintos ensayos de actividad, los datos experimentales de TOC fueron ajustados a una cinética de orden cero para conversiones de TOC bajas, situación en la que se alcanzaba la velocidad máxima de desaparición de TOC, resultando aparentemente constante según la siguiente ecuación de velocidad (Ec. 5.2):

$$(-r_{TOC,0}) = -\frac{d[TOC]}{dt} = k_{TOC} \quad (5.2)$$

donde $(-r_{TOC,0})$ corresponde a la velocidad inicial de desaparición de TOC, y k_{TOC} es la constante cinética aparente de orden cero, obtenida a partir de la regresión lineal mediante ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales.

5.1 Fotocatálisis Solar: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) ($V_T = 4.5$ L)

En este apartado se discutirán los resultados de degradación fotocatalítica obtenidos en un reactor solar de 4.5 L de capacidad constituido por un módulo colector CPC (descrito en el apartado 2.3.3.1).

En primer lugar se analizará la concentración óptima de catalizador con el TiO_2 P25 y TiEt-450, y en segundo lugar, se evaluará la aplicación del proceso a la fotodegradación de cuatro pesticidas solubles en agua: alacloro, diuron, atrazina e isoproturon.

5.1.1 Optimización de la concentración de catalizador en los colectores CPC

Para obtener la máxima eficiencia en el proceso fotocatalítico, se debe estimar el valor óptimo de la concentración de catalizador [12]. En este sentido, una concentración muy elevada de sólido catalítico provocará que la radiación penetre sólo hasta una determinada distancia (paso óptico) disminuyendo la eficiencia fotónica del proceso, mientras que concentraciones por debajo del óptimo darán lugar a un aprovechamiento ineficiente de la radiación debido a que parte de los fotones de la radiación incidente traspasarán el espesor del reactor sin ser absorbidos. La optimización de la concentración de TiO_2 debe ser estimada experimentalmente, y depende de la geometría del reactor. Teniendo en cuenta que los tubos de los dos colectores CPC utilizados en este trabajo poseen el mismo diámetro externo (0.032 m) y espesor de pared (0.0014 m), la concentración óptima será idéntica en ambos sistemas.

Por otra parte, en el estudio de la influencia del estado de agregación del catalizador en la actividad fotocatalítica, llevado a cabo en el apartado 3.2 de esta memoria, se pudo concluir que la concentración óptima de TiO_2 es más elevada para los catalizadores que poseen un tamaño de partícula hidrodinámico mayor. Si se tiene en cuenta que el tamaño

de partícula en suspensión del TiO_2 P25 y TiEt-450 es ~ 1 y $\sim 3 \mu\text{m}$, respectivamente, es esperable que concentración óptima de catalizador para el TiEt-450 sea mayor que para el P25.

Para la optimización de la concentración de catalizador en los colectores CPC, se ha llevado a cabo un estudio de degradación de fenol con dos concentraciones distintas de TiO_2 (200 y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Asimismo, para comprobar la relación existente entre el tamaño de partícula hidrodinámico y la concentración de catalizador, se han añadido los resultados de actividad fotocatalítica con el TiO_2 P25/20, que posee un tamaño de partícula hidrodinámico considerablemente mayor, centrado en $\sim 12 \mu\text{m}$. La distribución del tamaño de partícula hidrodinámico de los tres catalizadores estudiados se muestra en la figura 5.1.

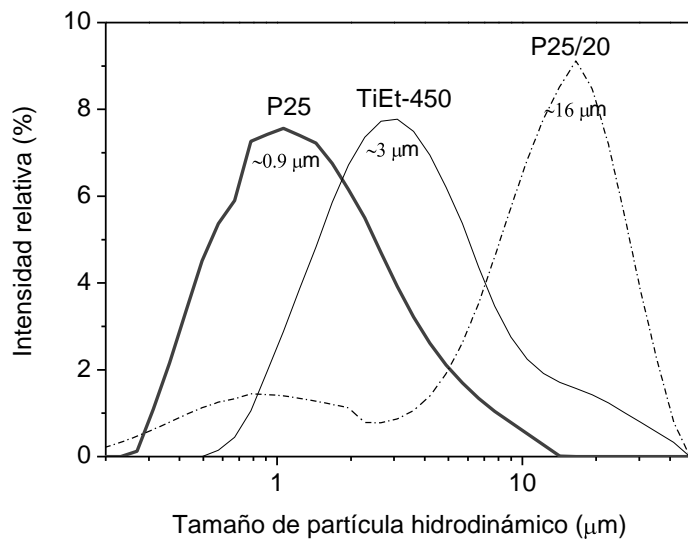


Figura 5.1 Distribución del tamaño de partícula hidrodinámico de los TiO_2 P25, P25/20 y TiEt-450

En la figura 5.2 se ha representado, para los catalizadores TiEt-450, P25 y P25/20, la evolución de la concentración de fenol y de TOC en función del tiempo normalizado de irradiación ($t_{30\text{W}}$) para dos concentraciones de TiO_2 (200 y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Las concentraciones iniciales de fenol fueron $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el catalizador TiEt-450 y $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los catalizadores P25 y P25/20, respectivamente.

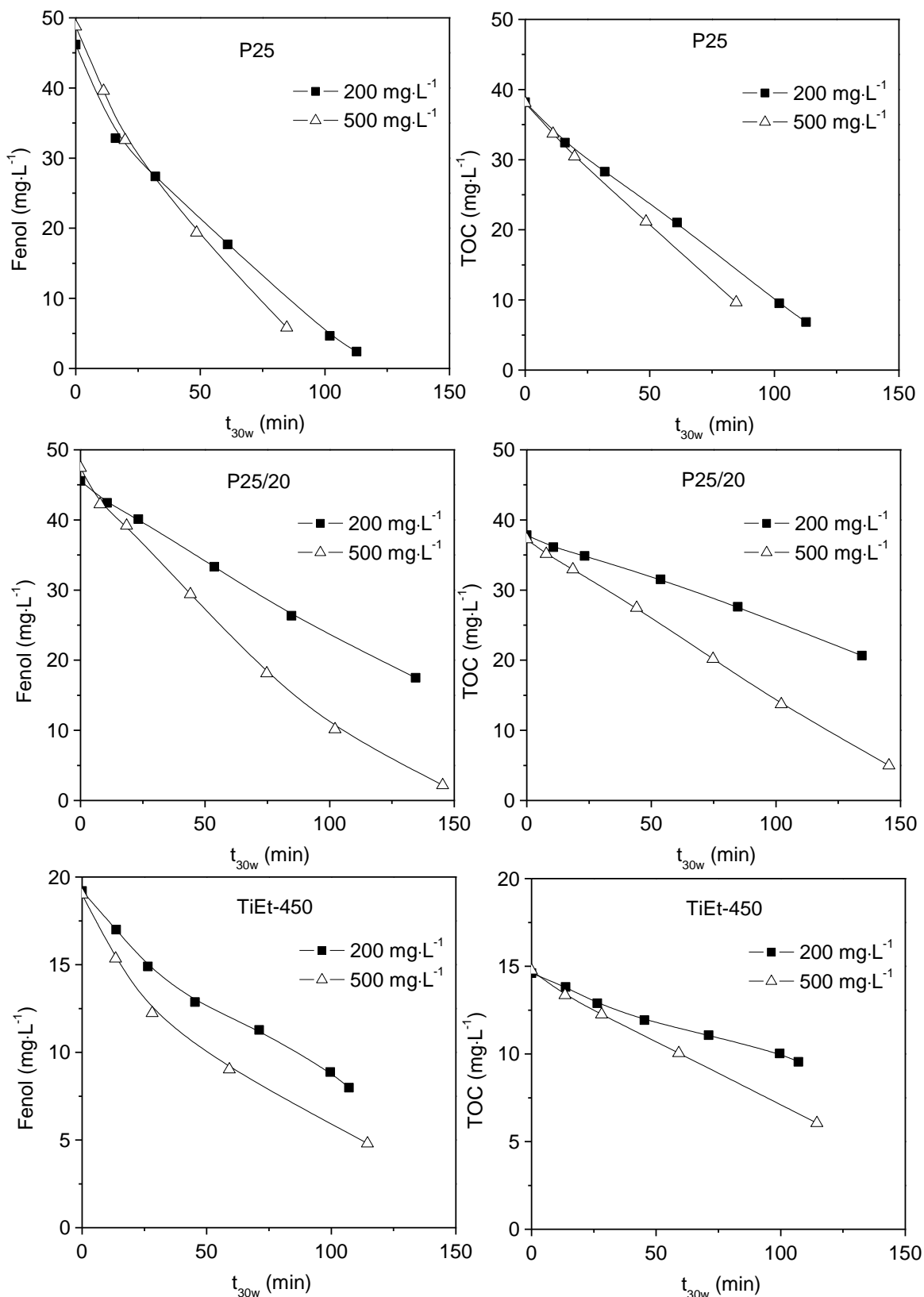


Figura 5.2 Evolución de la concentración de fenol y TOC durante la degradación de fenol con los catalizadores P25 y P25/20 y TiEt-450. Condiciones de operación: [Fenol]₀=50 ó 20 mg·L⁻¹, [TiO₂]=500 o 200 mg·L⁻¹, pH₀=6

Como se puede apreciar en la figura 5.2, el comportamiento de la actividad fotocatalítica al aumentar la carga de TiO_2 de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ es claramente distinto en los tres catalizadores estudiados.

Para analizar este efecto con más detalle, se ha representado en la figura 5.3 la relación entre las constantes cinéticas de degradación para el fenol y el TOC en los experimentos con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, k_{200}/k_{500} . Dicha relación se ha calculado para los catalizadores P25, P25/20 y TiEt-450. Como se puede observar, en el caso del TiO_2 P25 la relación k_{200}/k_{500} es próxima a uno, indicando que, a diferencia de los catalizadores TiEt-450 y P25/20, al aumentar la carga de catalizador de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el aumento de la velocidad de degradación del fenol es muy poco significativo.

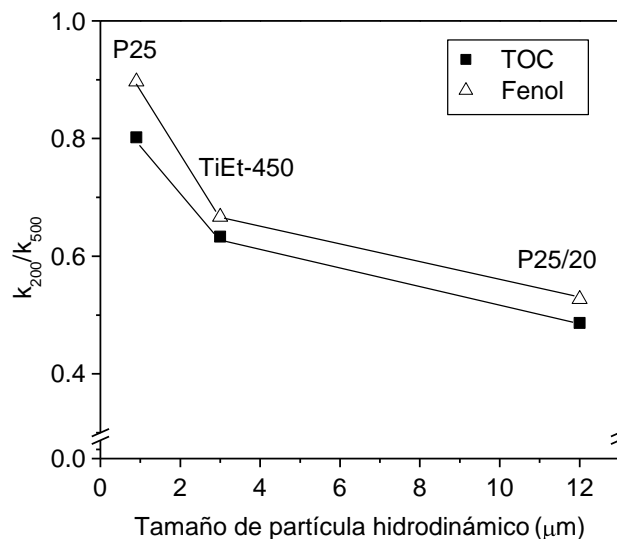


Figura 5.3 Relación entre las constantes cinéticas de degradación de fenol y TOC en los experimentos con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (k_{200}/k_{500}) para los catalizadores P25, P25/20 y TiEt-450 en función del tamaño de partícula hidrodinámico

Por otro lado, en la figura 5.3 se puede observar la relación que existe entre el tamaño de partícula hidrodinámico de los catalizadores y las constantes cinéticas para $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador. En este sentido, se puede apreciar que a medida que aumenta el tamaño de partícula hidrodinámico de los catalizadores la relación k_{200}/k_{500} disminuye claramente, corroborando los resultados obtenidos en el apartado 3.2 de esta memoria.

Por consiguiente, de los resultados obtenidos en este apartado, se puede concluir:

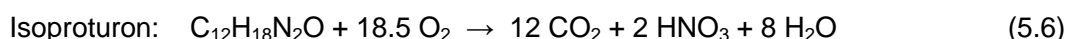
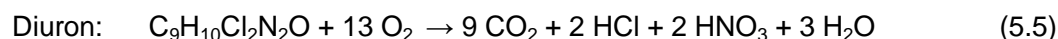
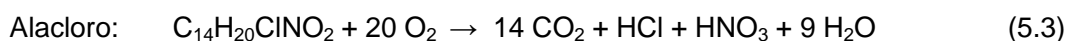
1) La concentración óptima depende del tamaño en suspensión de las partículas de TiO_2 de modo que al aumentar la concentración de TiO_2 de 200 a 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólo se produce un aumento significativo de la actividad fotocatalítica en los catalizadores de mayor tamaño de partícula hidrodinámica (TiEt-450 y P25/20).

2) De acuerdo a los resultados obtenidos, para los sucesivos ensayos de actividad en reactores solares CPC se ha escogido una concentración de catalizador de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el TiO_2 P25, mientras que una carga mayor, 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, se ha seleccionado para el TiO_2 TiEt-450.

5.1.2 Degradación fotocatalítica de una mezcla de pesticidas

Generalmente, la contaminación derivada del uso de plaguicidas solubles en aguas, se caracteriza por ser muy dispersa y afectar a regiones alejadas del lugar de su aplicación. Además, la presencia de estos compuestos en las aguas superficiales o subterráneas, conlleva efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente [2], y no es posible su degradación mediante métodos biológicos convencionales [2,13]. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea puede ser una tecnología muy atractiva para la eliminación de pesticidas en fase acuosa.

En este apartado, se ha estudiado la degradación de una mezcla de cuatro pesticidas (alacloro, atrazina, isproturon, diuron y alacloro), que están catalogados como sustancias prioritarias de elevado riesgo para las aguas superficiales y subterráneas [3]. Los pesticidas seleccionados son compuestos nitrogenados, y algunos contienen cloro en su estructura, por lo tanto, es previsible que durante el proceso de mineralización den lugar a la aparición, además de CO_2 y H_2O , de NO_3^- (ó NH_4^+) y Cl^- [13]:



En la tabla 5.3 se muestran las condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad llevados a cabo en el reactor CPC de 4.5 L. La concentración inicial escogida

para cada uno de los herbicidas analizados fue: $[\text{alacolor}]_0 = 12.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{diuron}]_0 = 7.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{atrazina}]_0 = 6.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $[\text{isoproturon}]_0 = 12.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 5.2 Condiciones de operación. Captador Parabólico Compuesto de 4.5 L

Catalizador	$[\text{TiO}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$Q_{\text{recirculación}}$ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	pH_0	V_{Total} (L)	$V_{\text{irradiado}}$ (L)	$[\text{Contaminante}]_0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
P25	200	~17	~5.8*	4.5	1.8	38.75*
TiEt-450	500	~17	~5.8*	4.5	1.8	38.75*

* Concentración de la suma de los 4 pesticidas estudiados

**pH natural correspondiente a la disolución de la mezcla de pesticidas estudiada

En las figuras 5.4 y 5.5, se muestra la evolución de la concentración de los pesticidas y del TOC en función del tiempo de irradiación (t_{30w}) con los catalizadores P25 y TiEt-450, respectivamente. Asimismo, en la tabla 5.3, se recogen las constantes aparentes de velocidad de degradación estimadas a partir de los datos experimentales para cada uno de los pesticidas y el TOC.

Como se puede apreciar en la tabla 5.3, la velocidad de degradación de los pesticidas fue más alta cuando se empleó el catalizador P25. En este sentido, la desaparición completa de los 4 compuestos originales se alcanzó a un t_{30w} de ~50 min en el caso del TiO_2 P25, mientras que en el caso de TiO_2 TiEt-450, el t_{30w} necesario para obtener la degradación total de los pesticidas se situó entre ~50-80 min. Por otro lado, en relación a la velocidad de degradación de los compuestos originales, se puede observar que la velocidad de la desaparición del isoproturon fue mayor en comparación con el resto de compuestos. En el estudio de ambos catalizadores, se puede resumir la velocidad de fotodegradación de los pesticidas según el siguiente orden: isoproturon » diuron > alacolor \approx atrazina.

Tabla 5.3 Determinación de las constantes aparentes de degradación de los pesticidas y del TOC para los TiO_2 P25 y TiEt-450

Pesticida	P25		TiEt-450	
	k (min^{-1})	r^2	k (min^{-1})	r^2
Diuron	0.066	0.970	0.027	0.970
Atrazina	0.056	0.930	0.026	0.976
Alacolor	0.053	0.930	0.027	0.996
Isoproturon	0.082	0.977	0.059	0.998
TOC	0.0139*	0.998	0.0075*	0.994

* k_{TOC} [$\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$]

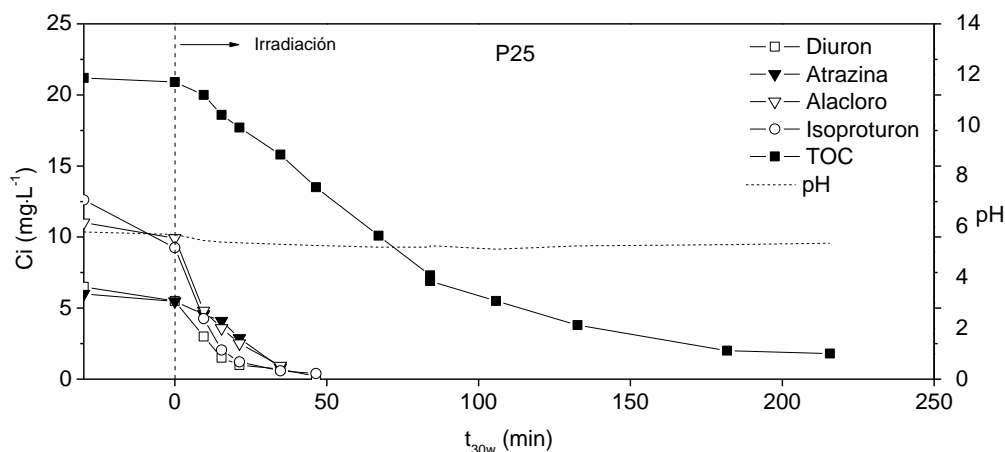


Figura 5.4 Evolución de la concentración de los pesticidas y del TOC durante los experimentos foto-oxidación con el TiO_2 P25

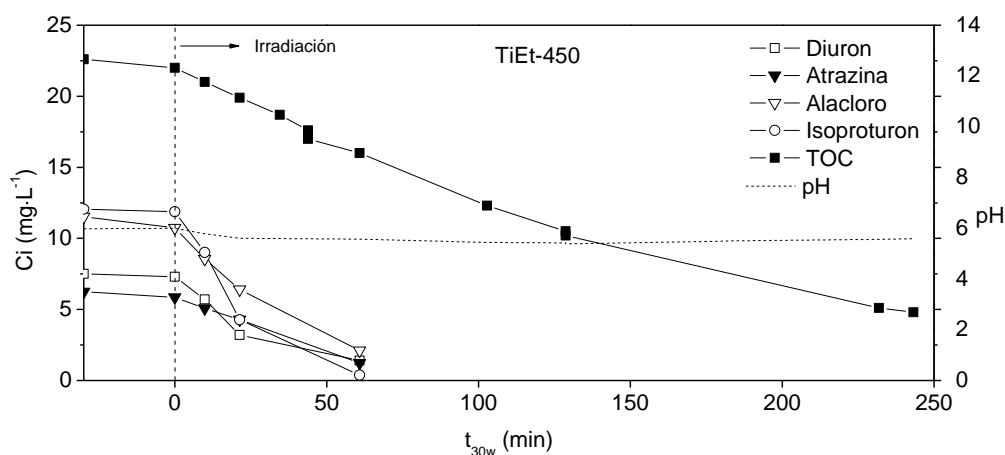


Figura 5.5 Evolución de la concentración de los pesticidas y del TOC durante los experimentos de foto-oxidación con el TiO_2 TiEt-450

Del mismo modo, la velocidad de desaparición de TOC fue mayor con el catalizador P25, y en este sentido, para alcanzar una conversión de TOC de ~80 % fue necesario un t_{30w} de ~130 y ~240 min para los catalizadores P25 y TiEt-450, respectivamente.

En lo que concierne a la evolución del TOC, se puede observar una clara tendencia disminución de la velocidad de desaparición hasta alcanzar un máximo en la conversión de ~90 % con el catalizador P25 (ver figura 5.4). A este respecto, el TOC residual presente en el medio, puede ser explicado por la mineralización incompleta de la atrazina y del isoproturon, que ha sido observada por otros autores durante la fotodegradación mediante fotocatalisis heterogénea de dichos pesticidas [13].

Por último, de acuerdo a la estequiometría de la reacción (Ec. 5.3-5.6), el cloro y el nitrógeno de las moléculas orgánicas se transformará, por un lado, en iones Cl^- , y por el otro en iones NH_4^+ y NO_3^- . Por este motivo, se determinó a lo largo de la reacción la concentración de Cl^- y NO_3^- mediante cromatografía iónica, y la concentración de NH_4^+ mediante un electrodo selectivo de amonio. En relación al balance de nitrógeno, el porcentaje de nitrógeno orgánico (correspondiente a las moléculas de pesticidas) mineralizado en forma de amonio y nitrato al final de la reacción, alcanzó una conversión del ~70 % y ~65 % con los TiO_2 P25 y TiEt-450, respectivamente. En este sentido, el balance incompleto de nitrógeno podría ser explicado por la fracción no mineralizada del TOC, y permite sugerir, como se ha comentado anteriormente, la formación algunos intermedios nitrogenados no fotodegradables mediante fotocatalisis heterogénea.

No obstante, en relación al balance de cloro; el porcentaje de cloro orgánico mineralizado fue ~90 %, por lo que se puede concluir que la dechloronización es completa en la mezcla de pesticidas estudiada.

5.2 Fotocatálisis Solar: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC) a escala planta piloto ($V_T = 32 \text{ L}$)

En este apartado se discutirá la degradación de distintos contaminantes en un reactor solar de 32 L de capacidad constituido por dos módulos de captadores CPC, situado en la Plataforma Solar de Almería (PSA) (descrito en el apartado 2.3.3.2). El objetivo en este apartado consistirá en aplicar la fotocatalisis a distintos modelos de contaminante en dos tipos de matriz acuosa, agua destilada (AD) y agua natural (AN). Asimismo, se propondrá la eliminación de una mezcla de micro-contaminantes emergentes mediante fotocatalisis heterogénea empleando la radiación solar, y el oxígeno atmosférico como única fuente oxidante.

5.2.1 Influencia de la naturaleza química del contaminante en la actividad fotocatalítica

La fotocatalisis ha sido aplicada con éxito a la eliminación de una gran variedad de contaminantes entre los que se incluyen herbicidas, pesticidas, fenol y sus derivados, hidrocarburos halogenados, alcoholes, ácidos orgánicos, óxidos de nitrógeno, colorantes o productos farmacológicos [14]. Además, el hecho de que los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, principales responsables de la oxidación de los contaminantes, no oxiden selectivamente

la materia orgánica, hace posible que la fotocatalisis heterogénea pueda ser aplicada a la mineralización de los intermedios generados durante la degradación del contaminante original. La degradación da lugar a la formación de productos inocuos como el CO₂, H₂O e iones inorgánicos como el Cl⁻ en caso de los aromáticos clorados, o NO₃⁻ y NH₄⁺ a partir de los compuestos que contiene nitrógeno en su estructura [15,16].

No obstante, y a pesar de la capacidad de mineralizar casi cualquier contaminante orgánico, la actividad fotocatalítica es función del tipo de contaminante [4,17], por este motivo, un estudio completo de la eficiencia de un fotocatalizador debe incluir la actividad frente a sustratos o contaminantes de distinta naturaleza química [18]. Con este objetivo, en este apartado se ha evaluado la degradación de 3 sustratos de distinta naturaleza química con los TiO₂ estudiados (TiEt-450 y P25): fenol, empleando en los capítulos previos de este trabajo como modelo de compuesto aromático; ácido dicloroacético (DCA), un organoclorado alifático empleado como modelo de contaminante aniónico; y una suspensión comercial de pirimetanil (Scala®; Pirimetanil 40% p/v), una anilino-pirimidina frecuentemente empleada como fungicida que ha sido escogido como un modelo de pesticida nitrogenado.

En la tabla 5.4 se muestran las condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad llevados a cabo en el reactor CPC (PSA). La concentración inicial escogida para los contaminantes estudiados fue 20 mg·L⁻¹ en el caso del fenol y el pirimetanil, sin embargo, para el estudio con ácido dicloroacético (DCA) se escogió una concentración inicial 1 mM (~129 mg·L⁻¹) con el fin de que la concentración inicial de Carbono Orgánico Total (TOC) fuera del mismo orden para los tres contaminantes estudiados.

Tabla 5.4 Condiciones de operación. Captador Parabólico Compuesto. CPC-PSA

Catalizador	[TiO ₂] (mg·L ⁻¹)	Q _{recirculación} (L·min ⁻¹)	pH ₀	V _{Total} (L)	V _{irradiado} (L)	[Contaminante] (mg·L ⁻¹)
P25	200	~20	Nat**	32	22	20*
TiEt-450	500	~20	Nat**	32	22	20*

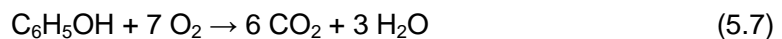
*Excepto: [DCA]₀=129 mg·L⁻¹ **pH correspondiente a la disolución del contaminante

Conviene señalar aquí, que se ha utilizado la concentración de TiO₂ óptima para los dos catalizadores estudiados (P25 y TiEt-450), que fue determinada en la primera parte de este capítulo (ver apartado 5.1.1). En este sentido, el hecho de que la geometría del reactor tubular sea idéntica en los dos reactores CPC empleados en esta memoria (∅_{int} = 29.2 mm), permite inferir que la estimación de la carga óptima de catalizador es válida para ambos reactores, por este motivo, se emplearon durante los ensayos de degradación 200

mg·L⁻¹ en el caso del TiO₂ P25, y 500 mg·L⁻¹ para el catalizador TiEt-450. En todos los casos el volumen total de reacción fue 32 L, el volumen irradiado 22 L ($V_i/V_T \approx 0.7$ L) y el caudal de recirculación fue ~20 L·min⁻¹. Por último, conviene recordar que para la representación del tiempo experimental se ha utilizado el tiempo normalizado a 30 W·m⁻², t_{30W} , que corresponde a un valor medio de un día soleado, cuyo cálculo ha sido descrito en el apartado 2.3.3.3.

5.2.1.1 Degradación fotocatalítica de Fenol

El fenol se ha seleccionado como modelo de contaminante aromático debido a que está presente habitualmente en aguas residuales industriales, y a que su uso es frecuente en la industria petroquímica, química y farmacéutica. Asimismo, el fenol es tóxico y puede derivar en la formación de otros compuestos sustituidos (clorados y nitrogenados) de mayor toxicidad [19,20], por lo que su vertido a la red de saneamiento está limitado a 2 mg·L⁻¹ [21]. La oxidación total de fenol con oxígeno tiene lugar según la siguiente reacción (Ec. 5.7):



En la figura 5.6 se ha representado, para los catalizadores TiEt-450 y P25, la evolución de la concentración de fenol y de TOC, así como la evolución del pH en función del tiempo normalizado de irradiación (t_{30W}), por otro lado, en la tabla 5.5 se muestran las constantes aparentes de degradación para el fenol y el TOC determinadas a partir del ajuste de los datos experimentales.

En primer lugar, cabe destacar que la constante aparente de velocidad de desaparición de fenol para el TiO₂ P25 es considerablemente mayor si se compara con el TiO₂ TiEt-450, análogamente y en relación a la evolución del TOC, se puede observar una mayor velocidad de desaparición de TOC para el TiO₂ P25 en comparación con el TiO₂ TiEt-450.

Por otro lado, y como cabía esperar, el tiempo requerido para la mineralización de la materia orgánica es considerablemente mayor que el necesario para la desaparición del fenol, de este modo, en el caso del TiO₂ P25 se requiere un t_{30W} ~240 minutos para mineralizar el 90 % del TOC, mientras que el fenol es degradado completamente alrededor de los 140 minutos de t_{30W} .

Tabla 5.5 Determinación de las constantes aparentes de velocidad para el fenol y el TOC

Catalizador	Fenol		TOC*	
	k_{Fenol} (min^{-1})	r^2	k_{TOC}^* ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	r^2
P25	0.0213	0.985	0.0063	0.998
TiEt-450	0.0119	0.977	0.0031	0.984

* $r_{\text{TOC},0} = k_{\text{TOC}}$; A partir del ajuste de los datos de $[\text{TOC}] \geq 0.4[\text{TOC}]_0$

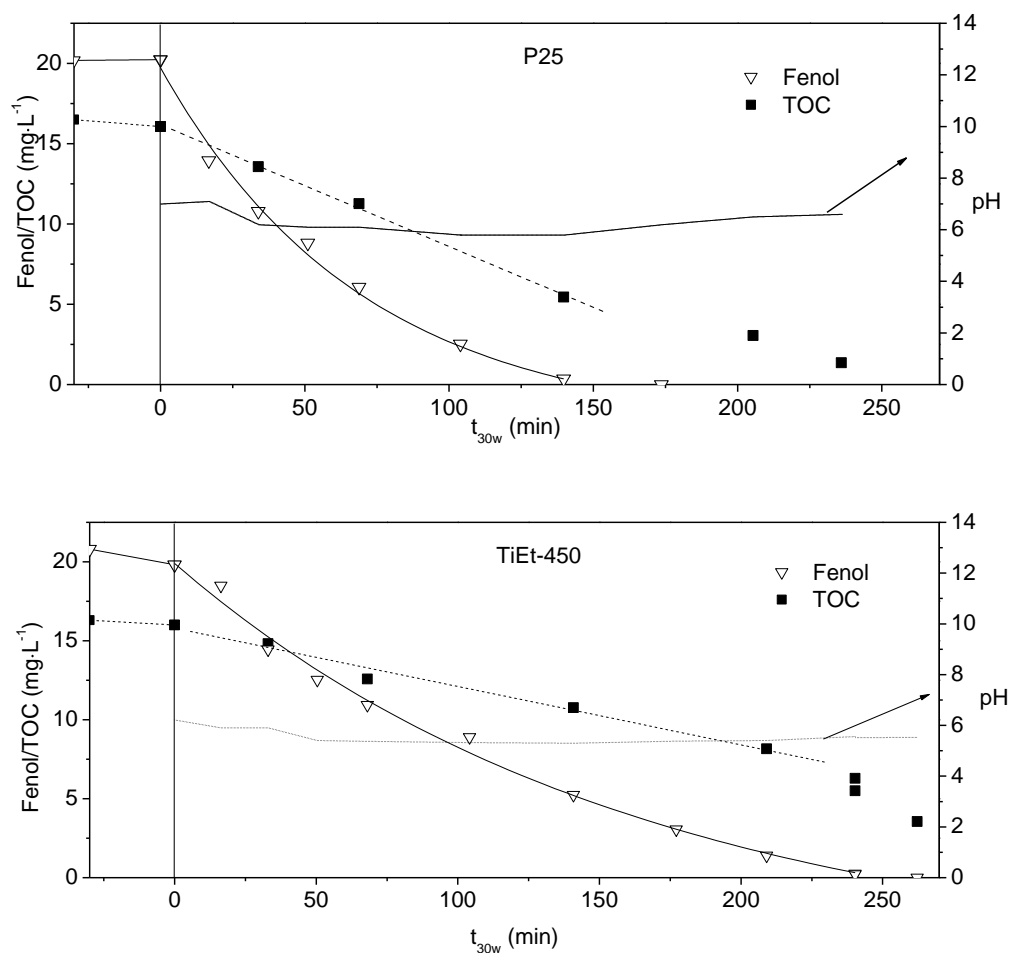


Figura 5.6 Evolución de la concentración de fenol, TOC y del pH durante la degradación de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol con los catalizadores P25 (Arriba) y TiEt-450 (abajo). (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales)

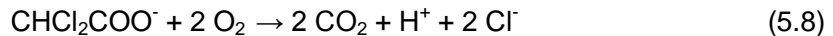
Como se ha visto con anterioridad, el proceso de degradación fotocatalítica del fenol transcurre a través de sucesivas etapas, que comienzan con el ataque de un radical hidroxilo al anillo aromático del fenol generando los primeros productos de la hidroxilación del fenol, hidroquinona y el catecol, con sus respectivas quinonas oxidadas, p-benzoquinona y o-benzoquinona, mientras que la ruta de oxidación converge en la

formación de algunos ácidos carboxílicos de cadena corta como el maleico, malónico, acético u oxálico, que finalmente se mineralizan dando lugar a los productos finales, CO₂ y H₂O [22,23]. En este sentido, el hecho de que el pH inicial descienda ligeramente al inicio de la reacción, indica la aparición de los ácidos carboxílicos, por lo que el seguimiento del pH puede proporcionar una valiosa información sobre la evolución del proceso de degradación del contaminante original, así como del grado de mineralización de la materia orgánica.

Finalmente, se puede concluir que el TiO₂ P25 es más eficiente en la degradación de fenol en las condiciones estudiadas, alcanzado la eliminación completa del fenol a los 140 minutos de irradiación, mientras que el t_{30w} empelado por el TiEt-450 fue aproximadamente 240 minutos.

5.2.1.2 Degradación fotocatalítica de Ácido Dicloroacético (DCA)

El ácido dicloroacético (DCA) es un ácido orgánico clorado, escogido como modelo de contaminante aniónico. Además, el DCA tiene efectos toxicológicos y se puede generar durante el proceso de cloración del agua como subproducto a partir del ácido tricloroacético, presente en numerosos efluentes industriales [14]. En la ecuación 5.8 se muestra la estequiometría del proceso de degradación del DCA en presencia de O₂:



En la figura 5.7 se ha representado la evolución de la concentración de DCA y del TOC, así como la evolución del pH en función del t_{30w} para los catalizadores TiEt-450 y P25. Asimismo, se muestra la evolución de la concentración de los iones Cl⁻ durante la degradación del DCA, donde la línea discontinua indica la concentración total de cloruros ([Cl⁻]_{max}) que se podría esperar en disolución de acuerdo a la estequiometría de la reacción (Ec. 5.8).

Como se puede apreciar en la figura 5.7 interior, durante la degradación fotocatalítica, el carbono orgánico total (TOC) detectado en disolución fue prácticamente proporcional a la concentración de DCA (representado en unidades equivalentes de TOC). Por lo tanto, y dado que no se ha detectado una fracción relevante de TOC que pudiera corresponder con alguna otra especie orgánica distinta del compuesto original, se puede corroborar que la mineralización fotocatalítica del DCA no da lugar a la formación de una concentración importante de intermedios orgánicos estables. Además, la concentración de

iones Cl^- en disolución resultó ser proporcional a la desaparición del DCA del medio, y alcanza el máximo teórico ($[\text{Cl}^-]_{\text{max}}$), que coincide con el t_{30w} en el que el ácido dicloroacético fue completamente mineralizado. En este sentido, es destacable que el tiempo de irradiación necesario para mineralizar el DCA fue mucho menor que en el caso del fenol, estudiado en el apartado anterior, hecho que parece estar relacionado precisamente con el mecanismo de degradación caracterizado por la ausencia de una concentración relevante de intermedios orgánicos [24].

Tabla 5.6 Determinación de las constantes aparentes de velocidad para el DCA y el TOC

Catalizador	DCA		TOC	
	k_{DCA} (min^{-1})	r^2	k_{TOC} (min^{-1})	r^2
P25	0.0363	0.990	0.0245	0.999
TiEt-450	0.0237	0.972	0.0179	0.981

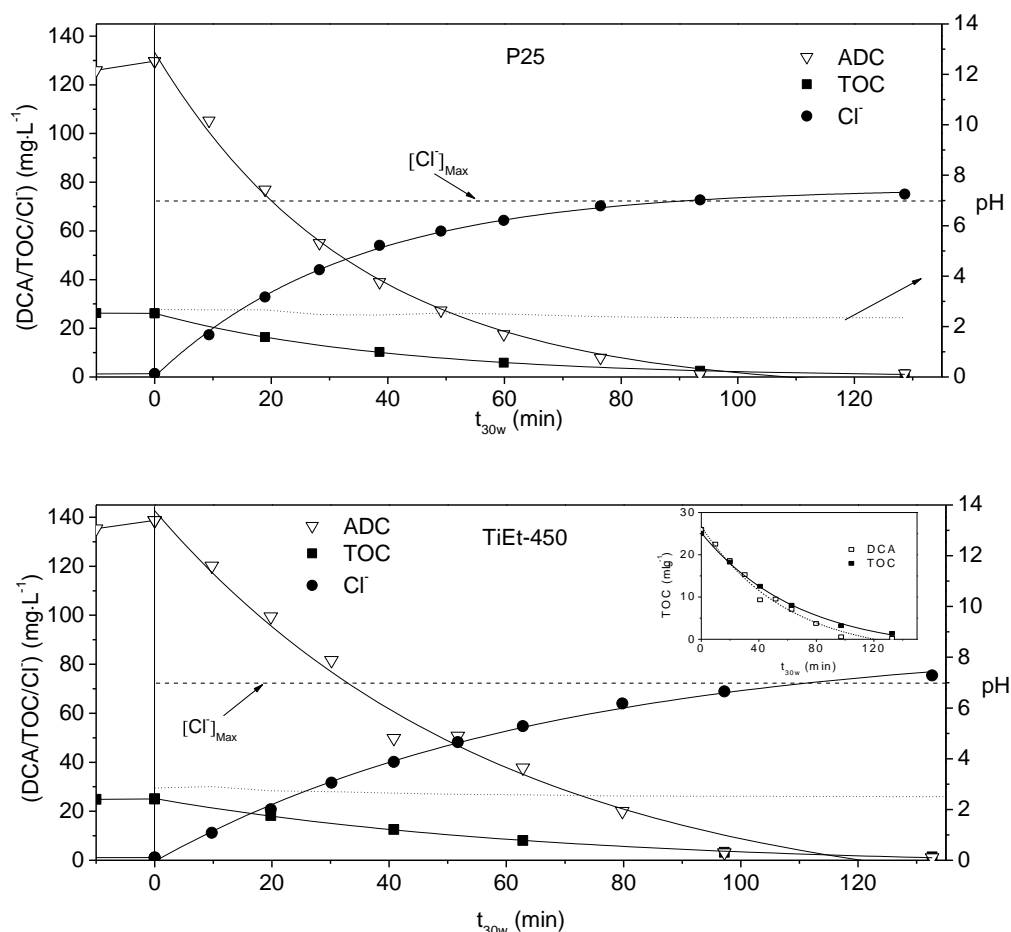


Figura 5.7 Evolución de la concentración de ácido dicloroacético (ACD), TOC, y del pH durante la degradación de $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DCA con los catalizadores TiEt-450 (abajo) y P25 (arriba) (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales)

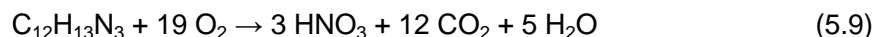
Figura Interior: Evolución del TOC medido y el correspondiente al DCA durante la oxidación del DCA con el catalizador TiEt-450

Asimismo, en la figura 5.7, se puede apreciar que el pH durante el proceso de oxidación se mantiene constante en valores comprendidos entre 2.3-2.7. En esta situación, el pH es menor que el punto isoeléctrico ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) de los dos TiO_2 estudiados, por lo tanto, es esperable una mayor interacción entre la superficie del TiO_2 , cargada positivamente [15,24], y el DCA que se encuentra en forma de anión dicloroacetato $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=1.26$ [25]). Lo anteriormente discutido explicaría por qué, a diferencia de otros orgánicos como el fenol donde la degradación ocurre principalmente a través del ataque de los $\cdot\text{OH}$ en la superficie o en las proximidades de la misma [17], el mecanismo de degradación fotocatalítica del DCA se produce, mayoritariamente, por el ataque directo los huecos foto-generados (h^+) [25,26,27].

En relación al comportamiento fotocatalítico de los TiO_2 estudiados, en la tabla 5.6 aparecen reflejadas las constantes aparentes de velocidad de desaparición para el DCA (k_{DCA}) y el TOC (k_{TOC}), que resultaron ser ligeramente mayores para el TiO_2 P25. No obstante, ambos catalizadores alcanzaron la degradación completa a tiempos de irradiación relativamente similares, de modo que para mineralizar completamente el DCA fueron necesarios ~95 min y ~115 min con los TiO_2 P25 y TiEt-450, respectivamente.

5.2.1.3 Degradación fotocatalítica de pirimetanil

Por último, se ha seleccionado una suspensión comercial (Scala®) de pirimetanil (40 % p/v), una anilino-pirimidina que es empleada como fungicida muy habitualmente en invernaderos y viñedos. Aunque su uso está autorizado, algunos estudios han relevado efectos toxicológicos en estudios con animales y ratones [28], y se encuentra catalogado como contaminante orgánico persistente en la UE, no es bio-degradable, y es tóxico para los organismos acuáticos [29]. En la ecuación 5.9 muestra la estequiometría de foto-oxidación del pirimetanil en presencia de O_2 :



Se debe especificar aquí, que en este caso se escogió una suspensión concentrada ($400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) de una fórmula comercial del pirimetanil (Scala®), en la que el 60 % de la formulación del producto no está descrita, ello podría explicar por qué el TOC inicial detectado fue ligeramente superior al valor teórico esperado.

Tabla 5.7 Constantes aparentes de velocidad para el pirimetanil y el TOC

Catalizador	Pirimetanil		TOC	
	$k_{\text{Pirimetanil}}$ (min^{-1})	r^2	k_{TOC}^* ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	r^2
P25	0.0837	0.997	0.0040	0.973
TiEt-450	0.0415	0.995	0.0036	0.982

* $r_{\text{TOC},0} = k_{\text{TOC}}$; A partir del ajuste de los datos de $[\text{TOC}] \geq 0.4[\text{TOC}]_0$

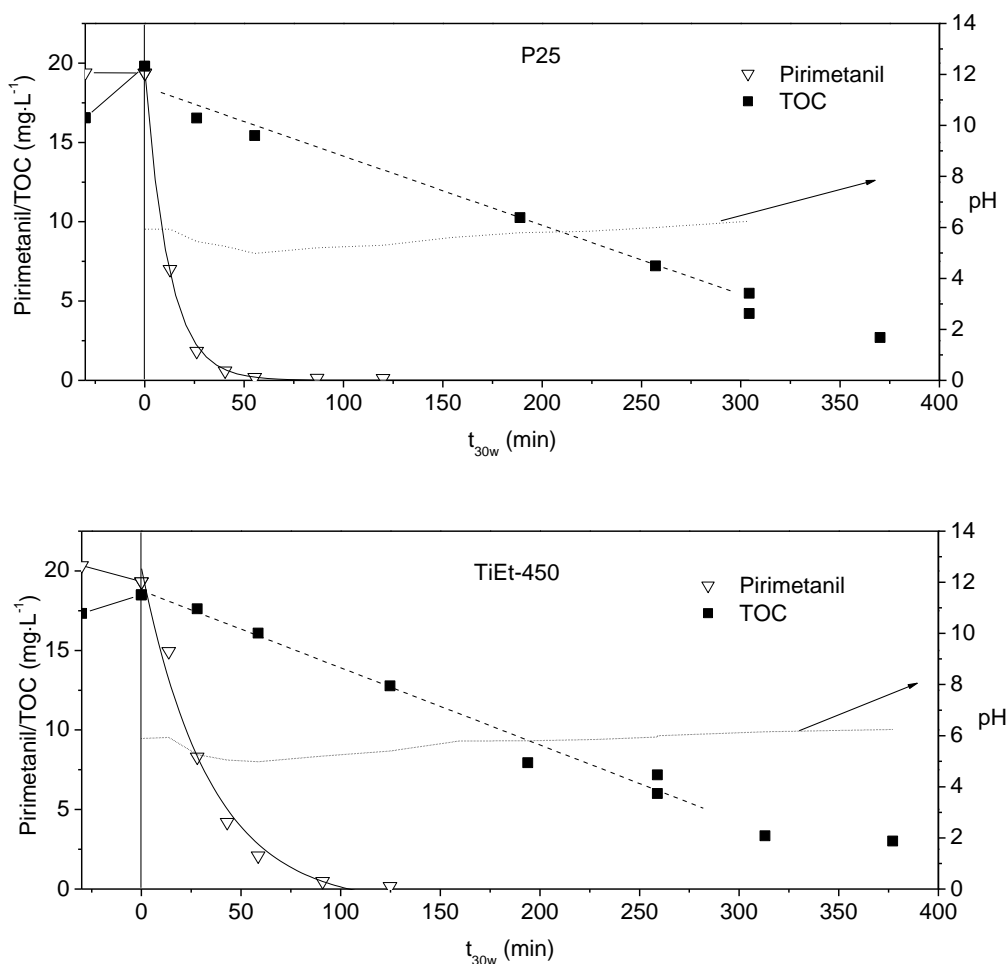


Figura 5.8 Evolución de la concentración de pirimetanil y TOC, y del pH durante la degradación de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de pirimetanil con los catalizadores TiEt-450 (abajo) y P25 (arriba) (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales).

En la figura 5.8 se muestra la evolución de la concentración del pirimetanil y TOC, así como la evaluación del pH a lo largo del tiempo de irradiación con los catalizadores P25 y TiEt-450. Como se puede observar, la eliminación del pirimetanil tiene lugar en torno a los 60 minutos en caso del TiO_2 P25, mientras que fue necesario un t_{30w} de alrededor de 100 minutos en el caso del TiEt-450, apuntando a que, como se puede

apreciar en los valores de las constantes de desaparición del pirimetanil, $k_{\text{pirimetanil}}$, mostrados en la tabla 5.7, la velocidad de degradación del pirimetanil es claramente superior en el caso del TiO_2 comercial P25. Sin embargo, atendiendo a la evolución de la concentración del TOC, el tiempo de irradiación requerido para alcanzar la conversión máxima ($X_{\text{TOC}}(\%) \approx 85$) fue muy similar (~ 375 min), y sorprendentemente, a diferencia de lo observado con la velocidad de desaparición del pirimetanil, la velocidad de desaparición del TOC resultó ser comparable para ambos catalizadores, que mostraron la misma eficiencia para degradar los productos intermedios generados durante la fotodegradación del pirimetanil.

Por otro lado, el hecho de que la mineralización de la materia orgánica se produzca a un t_{30w} mucho mayor que la desaparición del pesticida original, pone de manifiesto la importancia que tiene los intermedios generados durante la foto-oxidación del pirimetanil, donde la ruta de oxidación resulta compleja y está constituida por un elevado número de intermedios generados a lo largo del proceso foto-oxidativo [28,30], lo que explica que el tiempo necesario para mineralizar el carbono orgánico sea mayor que en los estudios de fotodegradación de fenol y DCA, analizados en los apartados anteriores. En este sentido, Agüera *et al.* [30], propusieron la ruta de oxidación del pirimetanil, identificando hasta 18 compuestos entre los que destacan los derivados fenilo, derivados hidroxilados, derivados del pirimidil o derivados alifáticos, lo que da una idea de la complejidad del mecanismo de degradación fotocatalítico. Por otro lado, el hecho de que se haya podido observar una paralización de la mineralización de la materia orgánica al final de la reacción ($t_{30w} \approx 300$ min), parece tener relación con la aparición de algún intermedio no degradable, que ha sido asociado a la aparición de derivados alifáticos generados durante la apertura del anillo aromático como acetilurea, acetamida o formamida, [30], y que resultan ser refractarios al tratamiento. No obstante, los dos catalizadores alcanzaron una elevada conversión de TOC, próxima al 85 %.

5.2.2 Influencia de la matriz acuosa en la degradación fotocatalítica.

El agua natural contiene distintos iones inorgánicos cuya abundancia depende de diversos factores como la localización geográfica, las características geológicas del terreno o el clima. En su mayoría, los contaminantes orgánicos están disueltos en matrices de agua natural, por lo tanto, para evaluar la eficiencia de la tecnología fotocatalítica en condiciones de operación reales, es preciso comprender cómo influye la presencia de estos iones inorgánicos en el proceso de foto-oxidación. En este sentido, los iones

inorgánicos presentes en el agua natural inhiben la reacción fotocatalítica debido a que éstos son adsorbidos en la superficie del TiO₂ y a que, algunos de ellos, pueden actuar como “scavengers” al reaccionar con los huecos (h⁺) o con los radicales hidroxilo (*OH), compitiendo con las moléculas del contaminante por las especies oxidantes. Además, se debe tener en cuenta que la matriz acuosa puede afectar a la interacción entre el contaminante y la superficie del catalizador, modificar el pH del medio de reacción, y variar el estado de agregación del TiO₂ [31].

Por todo ello, y con el fin de analizar la influencia de la matriz acuosa en el proceso, en este apartado se abordará el estudio sistemático la actividad fotocatalítica con los catalizadores TiEt-450 y P25, comparando los resultados de fotodegradación de fenol, Ácido dicloroacético (DCA) y pirimetanil en agua destilada (AD), con los resultados en una matriz de agua natural (AN). Se debe señalar que las condiciones de operación empleados en este apartado son las mismas que las empleadas en el apartado anterior (tabla 5.4).

En la tabla 5.8 se muestran los parámetros químicos medidos para las dos matrices de agua empleadas en este trabajo, agua destilada (AD) proveniente de la planta de destilación de la Plataforma Solar de Almería (PSA), y agua natural (AN), obtenida directamente de la red de abastecimiento. Asimismo, con fines comparativos se muestra la composición promedio de una matriz acuosa de uso doméstico y una matriz acuosa de agua del mar.

Tabla 5.8 Parámetros químicos correspondiente a distintas matrices acuosas

Parámetros	Agua Destilada (AD)	Agua Natural (AN)	Agua de uso doméstico [32]	Agua del mar [33,34]
pH	5.9	7.8	7-8	7.9-8.1
TOC (mg·L ⁻¹)	< 1	0-3	0-1	1-3
Conductividad a 20°C (µS·cm)	< 10	2230	500-800	44000-58000
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	< 2.5 *	~880 *	50-110	120
Ca ²⁺ (mg·L ⁻¹)	n.d.	123.2	6-16	375-425
Mg ²⁺ (mg·L ⁻¹)	n.d.	72.0	4-10	1025-1400
K ⁺ (mg·L ⁻¹)	n.d.	8.2	7-15	350-500
Na ⁺ (mg·L ⁻¹)	n.d.	464.9	40-70	9600-11700
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	0.2-0.3	337.4	20-50	17500
NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	< 0.2	23.8	20-40	0-4
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	n.d.	249.3	15-30	2425-3000

* Estimado a partir del contenido de Carbono Inorgánico (IC)

n.d. No detectado

(AD) Agua destilada; (AN) Agua Natural

En relación a la matriz acuosa natural utilizada, como se puede observar en la tabla 5.8, cabe destacar que algunos parámetros químicos exceden los valores promedio de un agua de uso doméstico. En este sentido, y teniendo en cuenta la elevada conductividad detectada en el agua natural (2230 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}$), llama la atención la elevada concentración de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , un contenido muy elevado de carbonatos, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, característico de un agua natural muy dura, así como la elevada concentración de los iones Cl^- y Na^+ . Estas características del agua natural podrían responder a la extraordinaria escasez de lluvias en el desierto de Tabernas (provincia de Almería), a la existencia de acuíferos carbonatados y a fenómenos de intrusión marina en las aguas subterráneas en la localización geográfica donde fueron realizados los experimentos [35].

5.2.2.1 Degradación fotocatalítica de Fenol en agua natural

En la figura 5.9 se ha representado, para el catalizador P25 (izquierda) y TiEt-450 (derecha), la evolución de la concentración de fenol y de TOC, así como la evolución del pH en función del tiempo normalizado de irradiación (t_{30w}) en las dos matrices estudiadas, agua destilada (AD) y agua natural (AN). Por otro lado, en la tabla 5.9 se muestran las constantes aparentes de degradación para el fenol y el TOC determinadas a partir del ajuste de los datos experimentales. Como se puede apreciar, en los experimentos realizados con agua natural, la velocidad de desaparición de fenol y de TOC disminuye drásticamente en ambos casos de modo que, cuando se emplea la matriz de agua natural (AN), el tiempo de irradiación necesario eliminar el fenol se incrementa hasta ~4 veces respecto al t_{30w} necesario al utilizar agua destilada (AD). En este sentido, numerosos trabajos han determinado que la mayoría de los iones constituyentes del agua natural inhiben el proceso fotocatalítico, entre los que encuentran $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- o Cl^- [31,36,37,38,39], si bien el efecto inhibitorio depende del pH, así como de la naturaleza del contaminante analizado [40].

Por tanto, en relación a los resultados obtenidos durante los ensayos de degradación de fenol con agua natural (AN), se puede concluir que la elevada concentración de iones inorgánicos juega un papel fuertemente inhibitorio del proceso fotocatalítico que puede ser explicado, por un lado, por la adsorción de los iones en la superficie del TiO_2 que compiten con el fenol y los intermedios [41], y por el otro, por la capacidad de algunos iones como Cl^- y HCO_3^- (detectados en concentraciones muy elevadas en la matriz de agua natural) de reaccionar con los huecos (h^+) y los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$), generando radicales de menor poder oxidante que limitan la eficiencia del

proceso [31]. Por otro último, se pudo observar un ligero incremento del contenido de TOC inicial ($\sim 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en los ensayos con la matriz AN, esta materia orgánica compite a su vez con el fenol y los intermedios generados por los radicales $\cdot\text{OH}$ foto-generados.

Tabla 5.9 Determinación de las constantes aparentes de velocidad para el Fenol y el TOC durante los ensayos de foto-oxidación en agua destilada (AD) y agua natural (AN)

Catalizador / Matriz Acuosa	Fenol		TOC	
	k_{Fenol} (min^{-1})	r^2	k_{TOC} ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	r^2
P25 (AD)	0.0213	0.985	0.0063	0.998
P25 (AN)	0.0046	0.993	0.0017	0.976
TiEt-450 (AD)	0.0119	0.977	0.0031	0.984
TiEt-450 (AN)	0.0018	0.997	0.0008	0.918

AD: Agua destilada; AN: Agua Natural

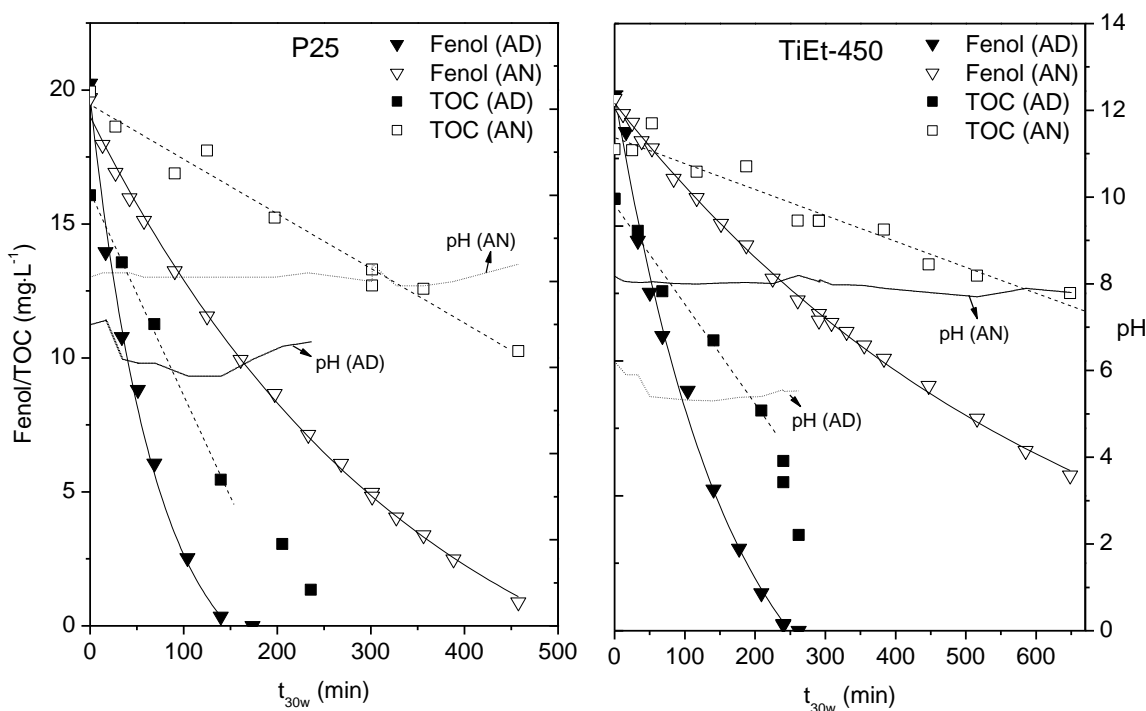
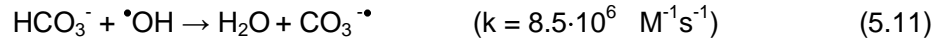
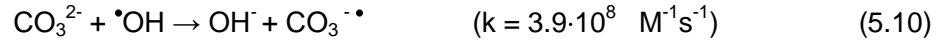


Figura 5.9 Evolución de la concentración de fenol y TOC, y del pH durante la degradación de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol con los catalizadores TiEt-450 y P25 en agua destilada (AD) y agua natural (AN) (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales).

5.2.2.2 Degradación fotocatalítica de Ácido Dicloroacético (DCA) en Agua Natural sin carbonatos (ANsc)

La fuerte inhibición observada en la degradación fotocatalítica del fenol con agua natural podría deberse, en gran medida, a la elevada concentración de especies CO_3^{2-}

/HCO₃⁻. Los carbonatos son considerados uno de los principales responsables de la ralentización del proceso, debido a que compiten con la materia orgánica reaccionando con los [•]OH según el siguiente esquema (Ec.5.10-5.11) [42,43]:



Por este motivo, se planteó la eliminación de los carbonatos a la hora de realizar los experimentos de degradación de DCA y pirimetanil con agua natural. Para ello, se acidificó el agua natural con una pequeña cantidad de H₂SO₄ y se mantuvo en agitación durante 12 h. El empleo de HCl fue descartado con el fin de evitar una fuente adicional de iones Cl⁻ que pudieran reaccionar con los [•]OH en medio ácido [44]. La eliminación de los carbonatos se pudo comprobar a través de la detección del Carbono Inorgánico Total (TIC), que disminuyó de 173 mg·L⁻¹ en el agua natural sin tratar a 5 mg·L⁻¹ tras la adición del ácido, obteniendo un valor final de pH de ~5.5-6.5 en el agua natural sin carbonatos (ANsc).

En la figura 5.10 se ha representado, para el catalizador P25 (izquierda) y TiEt-450 (derecha), la evolución de la concentración de DCA y de TOC, así como la evolución del pH en función del tiempo normalizado de irradiación (t_{30W}) en las dos matrices estudiadas, agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc). Asimismo, en la tabla 5.10 se muestran las constantes aparentes de degradación para el DCA y el TOC determinadas a partir del ajuste de los datos experimentales.

A la vista de los resultados obtenidos, la inhibición del proceso de degradación del DCA cuando se emplea agua natural sin carbonatos (ANsc) es, aparentemente, del mismo orden que la producida en los experimentos de degradación de fenol con agua natural con carbonatos (AN). De este modo, si se compara el efecto inhibitorio al usar el agua natural como matriz acuosa, en el caso del fenol (apartado 5.2.2.1), la relación entre la constante de desaparición del fenol en agua destilada y la constante de desaparición en agua natural k_{Fenol(AD)}/k_{Fenol(AN)} fue ~4.6 y ~6.6 para el TiO₂ P25 y el TiO₂ TiEt-450, respectivamente; mientras que la relación entre las constantes de desaparición del DCA con agua destilada y agua natural sin carbonatos, k_{DCA(AD)}/k_{DCA(ANsc)}, fue ~4.3 y ~4.8 para el P25 y TiEt-450, respectivamente. De estos datos se puede concluir que, a pesar la eliminación de los carbonatos, la disminución del efecto inhibitorio fue casi despreciable en el caso del TiO₂ P25, y poco relevante en el caso del TiEt-450. En este sentido, la fuerte inhibición

observada en los experimentos de fotodegradación del DCA con agua natural, a pesar de la eliminación de los carbonatos, podría tener estrecha relación con la naturaleza química del propio contaminante y el pH del medio de reacción.

Tabla 5.10 Constantes aparentes de velocidad para el DCA y el TOC correspondientes a las reacciones de foto-oxidación en agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc)

Catalizador / Matriz acuosa	DCA		TOC	
	k_{DCA} (min ⁻¹)	r^2	k_{TOC} (min ⁻¹)	r^2
P25 (AD)	0.0363	0.990	0.0245	0.999
P25 (ANsc)	0.0085	0.981	0.0067	0.991
TiEt-450 (AD)	0.0237	0.972	0.0179	0.981
TiEt-450 (ANsc)	0.0049	0.992	0.0047	0.994

AD: Agua destilada; ANsc: Agua natural sin carbonatos

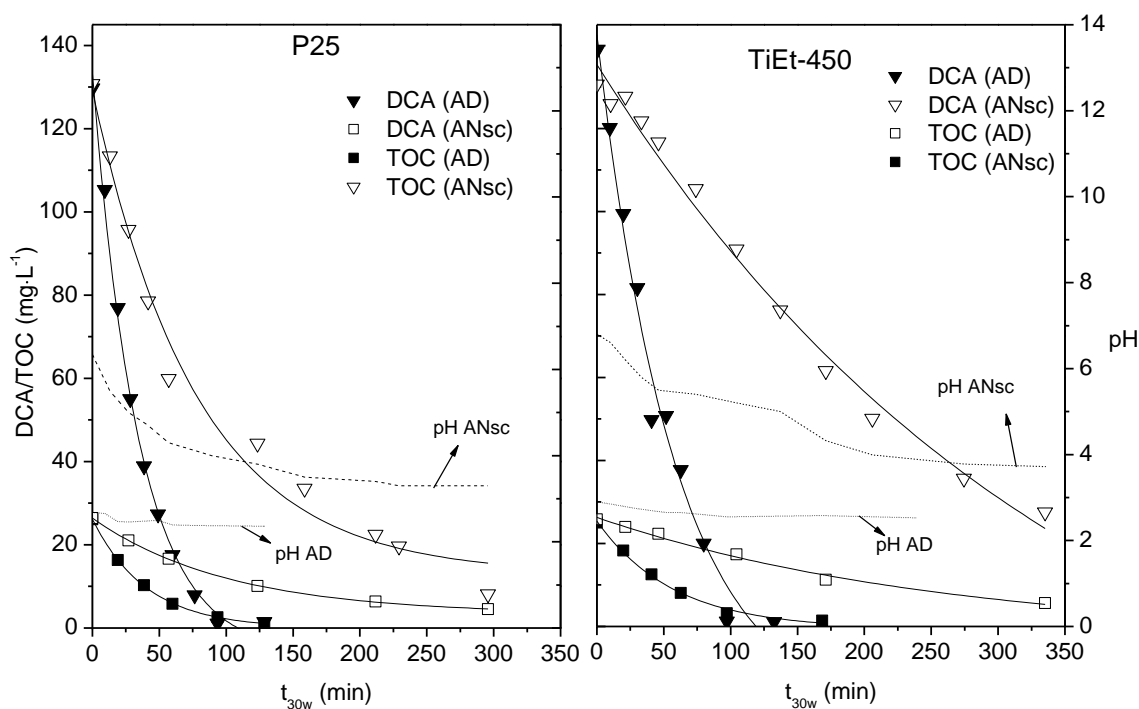


Figura 5.10 Evolución de la concentración de ácido dicloroacético (DCA) y TOC, y del pH durante la degradación de 129 mg·L⁻¹ de DCA con los catalizadores TiEt-450 y P25 en agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc) (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales)

Como se puede ver en la figura 5.10, el pH durante los experimentos de degradación con agua destilada (AD) se mantuvo constante en valores en torno a 2.3-2.7, sin embargo, en el caso de las reacciones con agua natural sin carbonatos (ANsc), el pH inicial fue

considerablemente más elevado situándose en valores próximos a 6-6.5, y fue disminuyendo a medida que se producía la mineralización de la materia orgánica hasta valores de pH entre ~3.5-4. Habida cuenta que el DCA ($\text{CHCl}_2\text{COO}^-$) se encuentra disociado en el rango de pH observado ($\text{pK}_a = 1.26$ [25]), y que la superficie del TiO_2 está cargada positivamente a pH ácidos ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) [14,45], parece lógico pensar que la degradación del DCA sea vea particularmente perjudicada cuando se emplea el agua natural ya que, a pesar de la eliminación de los carbonatos, el pH de reacción más elevado limita la interacción entre el DCA y la superficie del TiO_2 perjudicando el acceso de las moléculas de DCA a la superficie. Por tanto se puede concluir que, en comparación con otros contaminantes no aniónicos, el efecto inhibitorio por la adsorción competitiva de los iones inorgánicos en el agua natural es especialmente perjudicial en el caso del DCA.

5.2.2.3 Degradación fotocatalítica de Pirimetanil en Agua Natural sin carbonatos (ANsc)

Por último, se llevó a cabo el estudio de degradación foto-oxidativa del pirimetanil en agua natural sin carbonatos (ANsc). En la figura 5.11 se ha representado, para el catalizador P25 (izquierda) y TiEt-450 (derecha), la evolución de la concentración de pirimetanil y del TOC, así como la evolución del pH en función del tiempo normalizado de irradiación (t_{30W}) en las dos matrices estudiadas, agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc). En la tabla 5.11 se muestran las constantes aparentes de degradación para el pirimetanil y el TOC determinadas a partir del ajuste de los datos experimentales.

En el caso del pirimetanil, se observado un comportamiento distinto al observado en los ensayos de degradación del fenol y del DCA con agua natural. En este sentido, la relación entre la constante de desaparición del pirimetanil en agua destilada y la constante de desaparición en agua natural, $k_{\text{Pirimetanil(AD)}}/k_{\text{Pirimetanil(ANsc)}}$, es ~1.1 para los dos catalizadores estudiados, mientras que la relación entre las constantes de desaparición del TOC, $k_{\text{TOC(AD)}}/k_{\text{TOC(ANsc)}}$, es ~1.1 y ~1.2 para el catalizador P25 y TiEt-450, respectivamente. Por lo tanto, la fotodegradación de pirimetanil en ambos catalizadores, ha dado lugar a una eficiencia similar con las dos matrices de agua estudiadas, agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc), asimismo, y a diferencia del DCA, el pH no parece jugar un papel fundamental en la interacción entre el pirimetanil y la superficie del catalizador.

Finalmente, de los resultados de fotodegradación del pirimetanil con agua natural sin carbonatos, se puede concluir que el efecto inhibitorio de un agua natural de elevada dureza, como la utilizada en este trabajo, pueden ser solventado parcialmente mediante la eliminación de los $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, que son una de los principales limitaciones debido a que reaccionan con los radicales $^{\circ}\text{OH}$, disminuyendo la eficiencia del proceso fotocatalítico [44].

Tabla 5.11 Determinación de las constantes aparentes de velocidad para el pirimetanil y el TOC en los ensayos con agua destilada (AD) y agua natural (ANsc)

Catalizador / Matriz acuosa	Pirimetanil		TOC	
	$k_{\text{Pirimetanil}}$ (min^{-1})	r^2	k_{TOC} ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	r^2
P25 (AD)*	0.0837	0.997	0.0040	0.979
P25 (ANsc)**	0.0812	0.992	0.0036	0.968
TiEt-450 (AD)*	0.0415	0.997	0.0037	0.982
TiEt-450 (ANsc)**	0.0369	0.989	0.0032	0.982

* $r_{\text{TOC},0} = k_{\text{TOC}}$; Ajuste de los datos de $[\text{TOC}] \geq 0.4[\text{TOC}]_0$
 **AD: Agua destilada; ANsc: Agua natural sin carbonatos

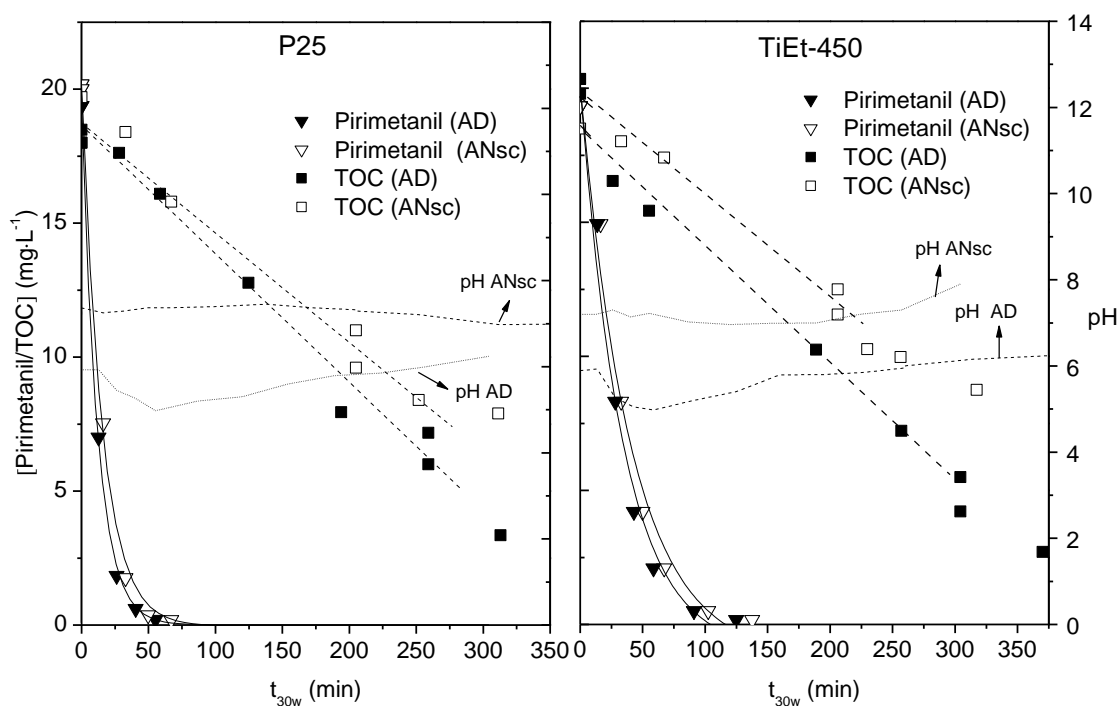


Figura 5.11 Evolución de la concentración de pirimetanil y TOC, y del pH durante la degradación de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de pirimetanil con los catalizadores TiEt-450 y P25 en agua destilada (AD) y agua natural sin carbonatos (ANsc) (Las líneas corresponden a los ajustes de los datos experimentales).

5.2.3 Degradación fotocatalítica de compuestos emergentes (CE)

Entre los denominados contaminantes emergentes destaca la presencia de productos farmacológicos y hospitalarios, detectados tanto en los influentes como en los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas (EDAR) en concentraciones del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. El origen de estos productos puede provenir el vertido directo durante del uso de los medicamentos, de las industria farmacéutica, usos veterinarios y particularmente, de efluentes de origen hospitalario [46,47,48]. Por otro lado, la emisión continuada de este tipo de productos, y su presencia ubicua, pone de manifiesto la escasa biodegradabilidad de este tipo de contaminantes. En este sentido, algunos de estos micro-contaminantes producen distintos efectos fisiológicos y farmacológicos en los seres vivos como la alteración del sistema endocrino (disruptores endocrinos), resistividad microbiológica [7,49] y bioacumulación en los organismo acuáticos [50]. Todos estos factores contribuyen a considerar el estudio de estos contaminantes emergentes como prioritario de investigación por Agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA) [51].

En este contexto, la fotocatalisis heterogénea puede ser una buena alternativa para el tratamiento de estos contaminantes emergentes (CE), generalmente no biodegradables, debido a que la concentración de los CE se encuentra en el rango de los $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, rango en el que la fotocatalisis heterogénea puede ser extraordinariamente competitiva. Por lo tanto, en este trabajo se plantea el estudio de la degradación de estos fármacos empleando los TiO_2 P25 y TiEt-450 en suspensión, analizando la aplicación del proceso fotocatalítico heterogéneo como una alternativa competitiva alternativa a otros tratamientos como el proceso foto-fenton [52,53].

En este apartado, se estudiará la degradación mediante fotocatalisis heterogénea de una mezcla de micro-contaminantes emergentes que han sido detectados en el análisis de efluentes de distintas plantas de tratamiento de aguas residuales [54,55]. Para ello se han seleccionado 5 fármacos: Carbamazepina (Anticonvulsivo), ibuprofeno (Antiinflamatorio), sulfametoxazol (Antibiótico bacterioestático), ofloxacina (Antibiótico Gram negativa), flumequina (Antibiótico de ancho espectro).

En la tabla 5.12 se muestran las condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad llevados a cabo en el reactor CPC (PSA) modificado ($V_{TOTAL}=32$ L, $V_{irradiado}=6.5$ L). A este respecto, la velocidad de degradación de los contaminantes emergentes (CE) no permitió obtener un número de datos suficiente para el seguimiento de la reacción con la configuración inicial del reactor CPC ($V_{TOTAL}=32$ L, $V_{irradiado}=22$ L), Para solventar este problema se disminuyó la relación entre el volumen irradiado (V_I) y el volumen total (V_T) del reactor CPC ($V_I/V_T \approx 0.2$), lo que permitió obtener un número suficiente de puntos experimentales para alcanzar un seguimiento adecuado de los CE.

Tabla 5.12 Condiciones de operación. Captador Parabólico Compuesto (CPC-PSA) modificado

Catalizador	[TiO ₂] (mg·L ⁻¹)	Q _{recirculación} (L·min ⁻¹)	pH ₀	V _{reacción} (L)	V _{irradiado} (L)	∑ [CE]* (μg·L ⁻¹)
P25	200	~20	Nat*	32	6.5	500
TiEt-450	500	~20	Nat*	32	6.5	500

* Suma total de la concentración de cada uno de los 5 contaminantes emergentes (CE)

Se ha empleado una concentración inicial de 100 μg·L⁻¹ para cada uno de los fármacos estudiados, de este modo, la suma total de las concentraciones de cada uno de los 5 CE ha sido 500 μg·L⁻¹: ($\sum [CE]_0 = 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta concentración, como señalan Klamerth *et al.* [44], es lo suficiente baja como para que la suma de concentraciones de todos los fármacos se asemeje a la encontrada en un efluente real, en los que la incidencia de los CE se encuentra en el orden de 10² μg·L⁻¹, y lo suficiente elevada como para determinar la concentración de los CE mediante técnicas analíticas más o menos convencionales.

5.2.3.1 Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en agua destilada (AD)

En primer lugar, se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de la mezcla de fármacos seleccionada con el TiO₂ P25 y TiEt-450 en agua destilada. En las figuras 5.12 (P25) y 5.13 (TiEt-450), se muestra la evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes emergentes y de la suma de las concentraciones de todos ellos ($\sum [CE]$) en función del tiempo de irradiación (t_{30w}). Asimismo, la tabla 5.13, se recogen las constantes aparentes de velocidad de degradación estimadas a partir de los datos experimentales de cada uno de los fármacos.

La velocidad de degradación de los fármacos estudiados fue similar en los dos catalizadores (tabla 5.13). En este sentido, se pudo observar una mayor velocidad

degradación de la ofloxacina y flumequina, de modo que, la degradación completa de estos dos fármacos se alcanzó prácticamente a los 5 minutos de tiempo de irradiación ($t_{30w} = 5$ min). La velocidad de desaparición del ibuprofeno fue ligeramente menor, requiriendo un t_{30w} de ~5-7 min, mientras que la velocidad observada para el sulfametoxazol y la carbamazepina fue mucho menor, por lo que fue necesario un t_{30w} de entre 20 y 30 min para alcanzar concentraciones cercanas a su límite de detección. Por lo tanto, se puede resumir la velocidad de degradación de los microcontaminantes según el siguiente orden: Ofloxacina \approx Flumequina \succ Ibuprofeno \gg Sulfametoxazol \approx Carbamazepina.

Tabla 5.13 Determinación de las constantes aparentes de degradación de los contaminantes emergentes (CE) en agua destilada (AD) para los TiO₂ P25 y TiEt-450

CE	P25		TiEt-450	
	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²
Ofloxacina	$t_{30w} < 5$ min*	-	$t_{30w} < 5$ min*	-
Sulfametoxazol	0.170	0.995	0.095	0.994
Carbamazepina	0.124	0.992	0.077	0.995
Flumequina	$t_{30w} < 5$ min*	-	$t_{30w} < 5$ min*	-
Ibuprofeno	0.355	0.976	0.321	0.998

* $t_{30w} < 5$ min: Tiempo de irradiación necesario para la degradación del contaminante menor de 5 min

Al analizar comparativamente los dos catalizadores (P25 y TiE-450) se pudo observar que las constantes aparentes de velocidad para los contaminantes emergentes estudiados fueron ligeramente más pequeñas para el TiEt-450. En este sentido, si se observa la evolución de la suma de los CE ($\Sigma[CE]$) en ambas reacciones (figuras 5.12 y 5.13), el tiempo requerido para la eliminación de los CE, al menos hasta valores cercanos al límite de detección de los microcontaminantes, fue de ~22 y ~28 min para el P25 y el TiEt-450, respectivamente.

Los resultados con el TiO₂ P25 y TiEt-450 demuestran que la fotocatalisis heterogénea es una prometedora tecnología capaz de eliminar una mezcla de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de contaminantes emergentes a escala planta piloto, en tiempos de irradiación de cercanos a las 0.5 h.

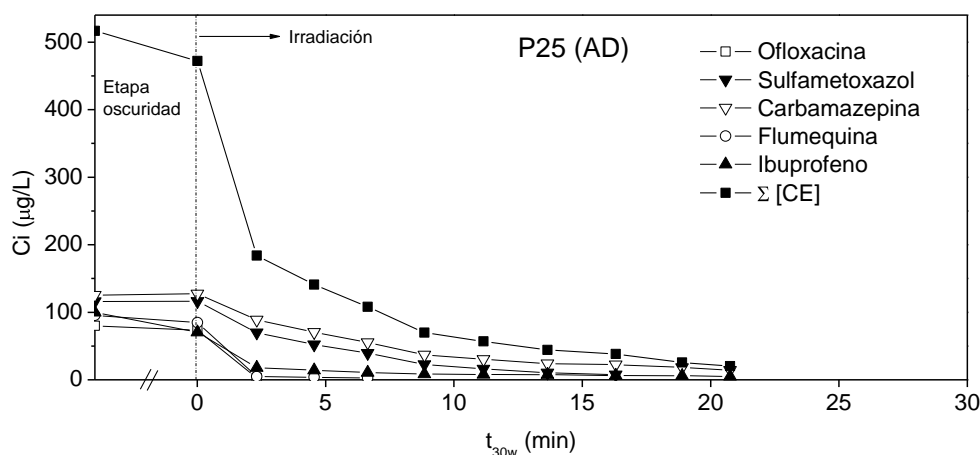


Figura 5.12 Evolución de la concentración de los contaminantes emergentes y de la suma de las concentraciones de todos ellos ($\Sigma[CE]$) con el TiO_2 P25 en agua destilada (AD)

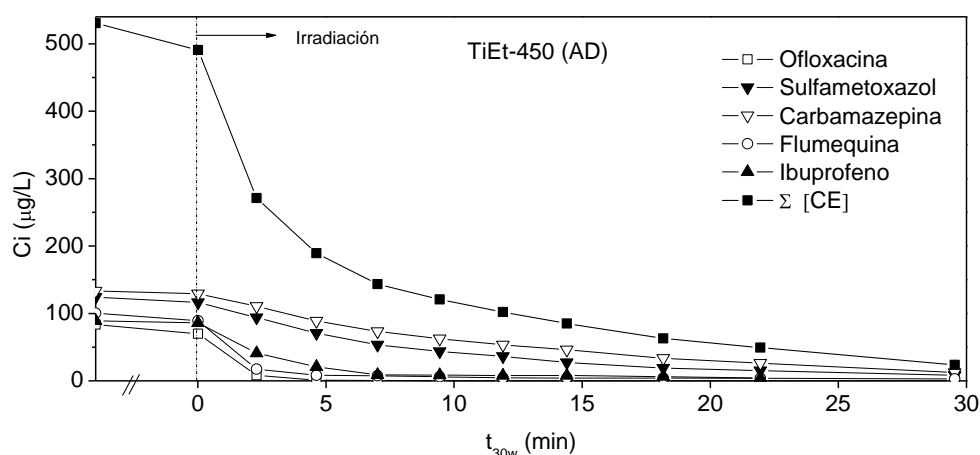


Figura 5.13 Evolución de la concentración de los contaminantes emergentes y de la suma de las concentraciones de todos ellos ($\Sigma[CE]$) con el TiO_2 TiEt-450 en agua destilada (AD)

5.2.3.2 Degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes en agua natural sin carbonatos (ANsc)

Los contaminantes emergentes pueden encontrarse en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) o efluentes de uso doméstico y, como se ha discutido en el apartado 5.2.2 de este capítulo, es previsible que los CE se encuentren disueltos junto con los distintos iones inorgánicos que componen en el agua natural. Para evaluar este efecto, en este apartado se ha llevado a cabo un estudio de la actividad fotocatalítica con los catalizadores TiEt-450 y P25, comparando los resultados de degradación de la mezcla de contaminantes emergentes (CE) en agua

destilada (AD) con los obtenidos con la matriz acuosa natural (AN), cuya caracterización química aparece reflejada en la tabla 5.8 del apartado 5.2.2.

Por otro lado, como se ha podido concluir en el apartado anterior, la elevada concentración de carbonatos ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) del agua natural empleada, puede ser una de las principales causas que limitan la eficiencia de la reacción fotocatalítica ya que, estas especies compiten con los contaminantes orgánicos en la reacción por los $\cdot\text{OH}$ [42,43]. Por este motivo, en este caso, también se decidió acidificar el agua natural con una pequeña cantidad de H_2SO_4 para eliminar los carbonatos, comprobando la disminución del contenido carbono inorgánico tras el pre-tratamiento con ácido ($\text{TIC} < 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los resultados con agua natural sin carbonatos se han representado en las figuras 5.14 (P25) y 5.15 (TiEt-450), donde se muestra la evolución de la concentración de cada uno de los contaminantes emergentes y la suma de las concentraciones de todos ellos ($\Sigma[\text{CE}]$) en función del tiempo de irradiación (t_{30w}). Asimismo, la tabla 5.14, se recogen las constantes aparentes de velocidad de degradación estimadas a partir de los datos experimentales de cada uno de los contaminantes emergentes.

Tabla 5.14 Determinación de las constantes aparentes de degradación de los contaminantes emergentes (CE) en agua natural sin carbonatos ANsc para los TiO_2 P25 y TiEt-450

CE	P25		TiEt-450	
	k (min^{-1})	r^2	k (min^{-1})	r^2
Ofloxacina	0.519	0.985	0.210	0.999
Sulfametoxazol	0.185	0.984	0.061	0.997
Carbamazepina	0.089	0.971	0.043	0.999
Flumequina	0.171	0.965	0.081	0.996
Ibuprofeno	0.081	0.995	0.040	0.985

En relación a la velocidad de degradación de los CE, se puede observar cambios significativos si se compara su comportamiento con los resultados con agua destilada. En primer lugar, las constantes aparentes de velocidad muestran, en ambos catalizadores, una disminución importante de la velocidad de degradación en prácticamente todos los casos. En segundo lugar, no todos los compuestos estudiados se vieron afectados de igual modo, en este sentido, se observó una disminución de la velocidad de degradación de la ofloxacina, flumequina y el ibuprofeno, mientras que la degradación de la carbamazepina, y en especial, en el caso del sulfametoxazol la inhibición fue mucho menor. Por tanto, y a diferencia de los resultados con agua destilada, se puede resumir la velocidad de

degradación de los contaminantes emergentes según el siguiente orden: Ofloxacina > Flumequina ≈ Sulfametoxazol > Carbamazepina ≈ Ibuprofeno.

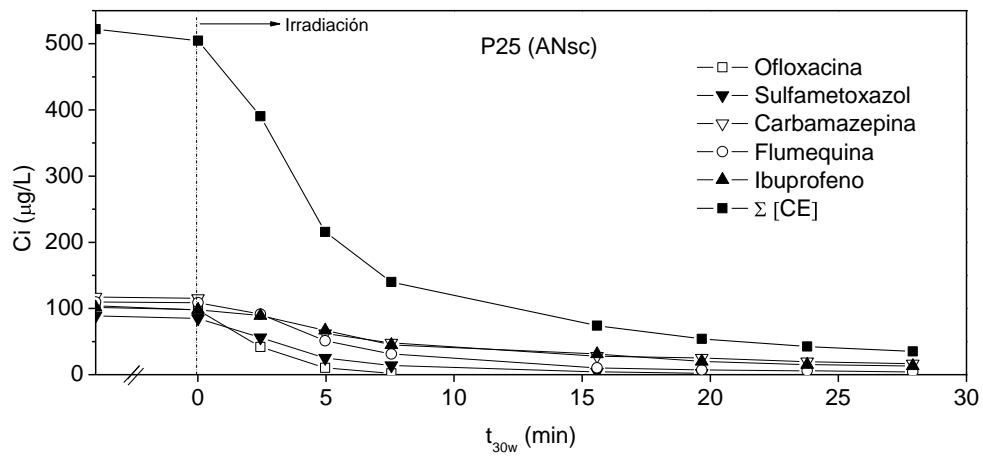


Figura 5.14 Evolución de la concentración de los contaminantes emergentes y de la suma de las concentraciones de todos ellos ($\Sigma[CE]$) con el TiO_2 P25 en agua natural sin carbonatos (ANsc)

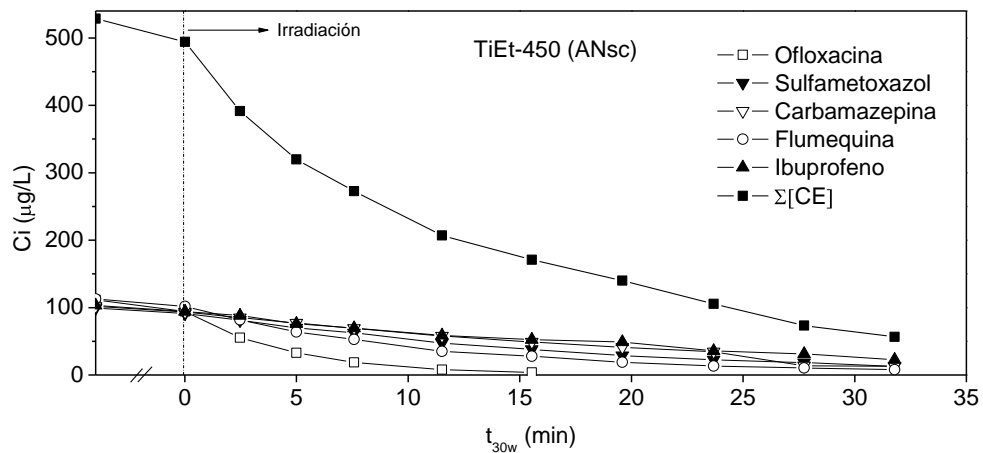


Figura 5.15 Evolución de la concentración de los contaminantes emergentes y de la suma de las concentraciones de todos ellos ($\Sigma[CE]$) con el TiO_2 P25 en agua natural sin carbonatos (ANsc)

Al analizar comparativamente los dos catalizadores (P25 y TiEt-450), se pudo observar que las constantes aparentes de velocidad para los contaminantes emergentes estudiados fueron superiores en el caso del catalizador comercial P25, no obstante, si se observa la evolución de la suma de los CE ($\Sigma[CE]$) en ambas reacciones (figuras 5.14 y

5.15), el tiempo requerido para su eliminación, al menos hasta valores cercanos al límite de detección de los CE, fue de ~25 y ~35 min para el P25 y el TiEt-450, respectivamente.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que la eliminación de los carbonatos ha permitido limitar el efecto adverso provocado al emplear el agua natural como matriz acuosa. Por lo tanto, los experimentos han demostrado que la mezcla de contaminantes emergentes de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, puede ser eficientemente tratada mediante fotocatalisis heterogénea en un agua natural con una elevada carga de iones inorgánicos, de manera que, el proceso a escala planta piloto consiguió disminuir las concentraciones de los CE estudiados (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina, flumequina) hasta valores cercanos a su límite de detección, requiriendo para ello, tiempos de irradiación muy bajos ($t_{30w} < 1\text{h}$) con los dos catalizadores estudiados, el TiO_2 P25 y TiO_2 TiEt-450.

5.3 Separación catalizador-suspensión: Estudio de la sedimentación en los TiO_2

Uno de los principales retos para que la fotocatalisis heterogénea sea aplicable a gran escala es el desarrollo metodologías que permitan la separación y reutilización del catalizador tras el tratamiento foto-oxidativo. Una interesante solución para evitar la implementación de un post-tratamiento consiste en inmovilizar el TiO_2 en un soporte, sin embargo, la inmovilización de la fase activa dificulta en gran medida el acceso de la radiación a la superficie del catalizador, complica el diseño del reactor y limita la transferencia de materia [56], además, normalmente se produce una pérdida de estabilidad en la unión soporte- TiO_2 a lo largo de ciclos sucesivos [57]. Por todo ello, otras estrategias persiguen el desarrollo de post-tratamientos de separación sólido-líquido, u operaciones integradas para separar el catalizador del efluente tratado (decantación, filtración, membranas...).

Una vez estudiadas las aplicaciones fotocatalíticas en reactores CPC, en esta sección, se analizará la eficiencia de la separación del sólido catalítico en suspensión mediante el procedimiento de sedimentación propuesto por Fernández-Ibáñez *et al.* [11,58]. Este método es una interesante alternativa, sencilla y barata, aplicable a gran escala [11]. En dicho procedimiento, los autores plantean un aumento de la velocidad de sedimentación mediante la reducción del potencial zeta en el TiO_2 a través del ajuste del pH de las suspensiones.

Por tanto, en este apartado, se determinará el punto de carga cero (PZC) de los TiO_2 estudiados, el TiO_2 P25 y TiEt-450, y en segundo lugar se analizará la relación existente las propiedades físico-químicas de los catalizadores (tamaño de partícula de hidrodinámico, PZC,...) y la velocidad de sedimentación en función del pH de la suspensión.

5.3.1 Determinación del punto de carga cero (PZC)

Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO_2 en suspensión pueden aceptar iones OH^- o H^+ , de modo que cuando el pH es inferior al punto de carga cero ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), la superficie catalítica está cargada positivamente ($-\text{TiOH}^{2+} > -\text{TiOH}$), mientras que cuando el pH de la disolución es superior al PZC ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) lo está negativamente ($-\text{TiO}^- > -\text{TiOH}$) [59]. De acuerdo con lo anterior, la modificación del pH permitirá alterar el entorno de las partículas del TiO_2 , aumentando o disminuyendo el potencial zeta (potencial entre la capa difusa y la capa de Stern) [60]. El PZC se define como el pH en el que el potencial zeta es cero, situación en la que la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie del TiO_2 se iguala y la repulsión entre las partículas de TiO_2 se minimiza.

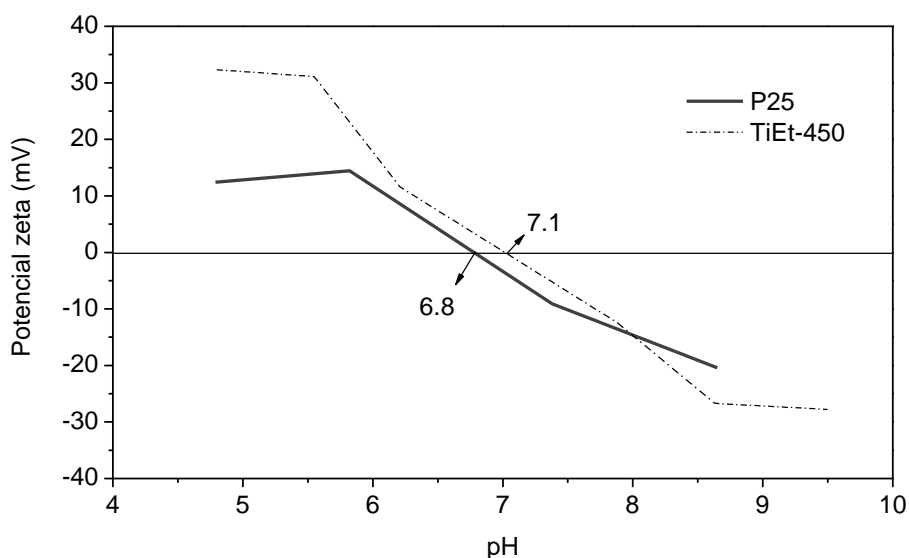


Figura 5.16 Potencial zeta de los TiO_2 P25 y TiEt-450 en función del pH de la suspensión.

El PZC de los catalizadores estudiados fue determinado mediante medidas de la movilidad electroforética, los resultados aparecen reflejados en la figura 5.16. Como se puede observar, a medida que se aumenta el pH de la suspensión el potencial zeta decrece de valores positivos a negativos, indicando que la superficie con carga positiva

pasa a estar cargada negativamente. Además, el pH donde el potencial se hace cero, PZC, indica la situación en la que las cargas positivas y negativas están en equilibrio, y por tanto, en que la interacción de las partículas es mayor.

De los resultados obtenidos se puede concluir que, para los TiO_2 estudiados, el pH_{PZC} es prácticamente idéntico situándose en valores de ~ 6.8 y ~ 7.1 para el P25 y el TiEt-450, respectivamente. Por tanto, se puede prever que, para ambos catalizadores, la sedimentación del material se verá favorecida a pH neutro, situación en la que aumentará el estado de agregación (mayor tamaño de partícula hidrodinámico).

5.3.2 Estudios de sedimentación

A continuación se describirán los resultados de los experimentos de sedimentación a escala de laboratorio con el catalizador P25 y TiEt-450. De este modo, se estudiará la estabilidad de las suspensiones en ambos catalizadores en función del pH, y se analizará en particular, la influencia de las propiedades físico-químicas de los TiO_2 TiEt-450 y P25 en el proceso de sedimentación. El objetivo es conocer en mayor medida la eficiencia operacional de ambos catalizadores, y profundizar en los aspectos relacionados con la recuperación del catalizador en las aplicaciones fotocatalíticas.

La concentración de TiO_2 empleada en los ensayos de sedimentación fue $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los catalizadores P25 y TiEt-450, respectivamente (concentración correspondiente a los estudios de actividad fotocatalítica). En primer lugar, se prepararon y estabilizaron las suspensiones al pH seleccionado en una probeta de 1 L de volumen ($h=35 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{INT}}=6 \text{ cm}$), y se determinó la evolución de la absorbancia a 800 nm de diferentes alícuotas a una altura correspondiente a 0.2 L ($h=7 \text{ cm}$) (ver apartado 2.4 y figura 2.11). Es conveniente señalar que la absorbancia a 800 nm en la suspensión es directamente proporcional a la concentración de TiO_2 (siempre que el tamaño de partícula hidrodinámico se mantenga invariable), y corresponde a la extinción de la luz debido exclusivamente a fenómenos de dispersión. Por otra parte, los ensayos de sedimentación fueron realizados a pH básico ($\text{pH}=9$); pH ácido ($\text{pH}=3$); pH natural (correspondiente la pH al que da lugar la suspensión sin ajustar $\text{pH}=\sim 5.8$), y al pH correspondiente al punto de carga cero de los dos catalizadores ($\text{pH}=\sim 7$).

En la figura 5.16 se muestra, para los catalizadores de TiO_2 P25 y TiEt-450, los perfiles de sedimentación obtenidos en función del pH. Como cabía esperar, la velocidad

de sedimentación es mucho mayor a valores de pH correspondientes al punto de carga cero (PZC). Estos resultados confirman las medidas de movilidad electroforética, y apuntan a un aumento de la agregación de las partículas de los TiO_2 a pH 7, que es especialmente significativo en el TiO_2 P25

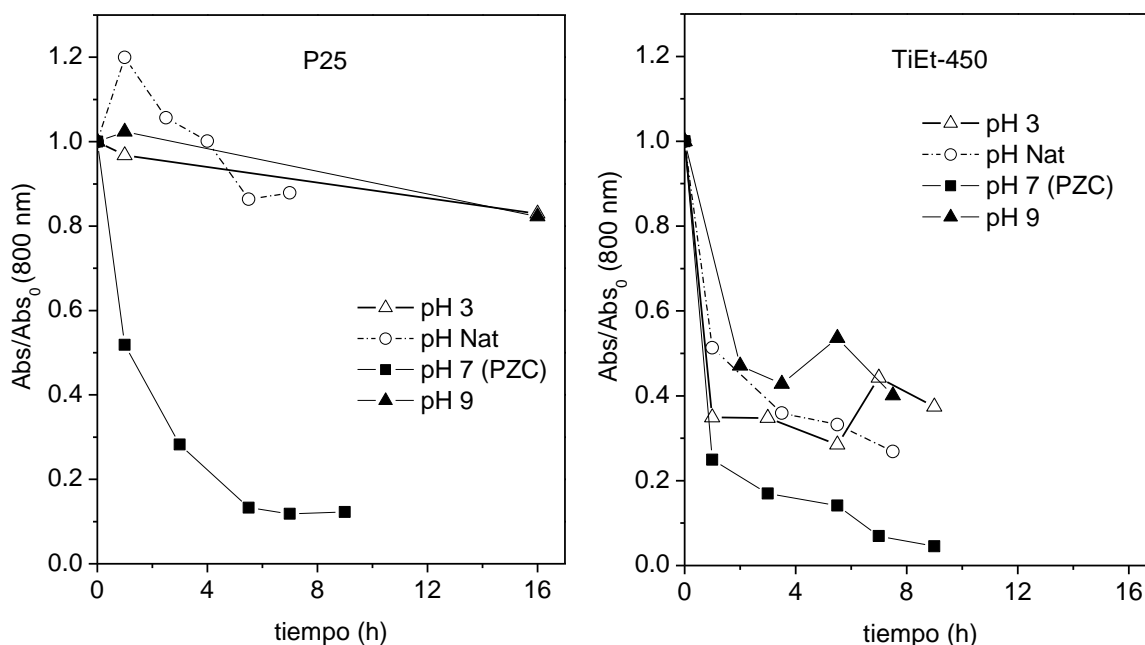


Figura 5.16 Evolución de la absorbancia a 800 nm durante los ensayos de sedimentación con el TiO_2 P25 (izquierda) y TiEt-450 (derecha) ($[\text{P25}] = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{TiEt-450}] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Más específicamente, en el caso del TiO_2 P25 se puede observar que la suspensión coloidal es estable a valores de pH muy alejados del PZC. En este sentido, una suspensión coloidal es estable si las partículas de catalizador son muy pequeñas y están sometidas a movimientos Brownianos, o al encontrarse en un equilibrio entre el flujo de sedimentación (debido a la fuerza gravitatoria) y un flujo difusivo en sentido contrario (debido al gradiente de concentración). Sin embargo, a pH 7, el aumento del estado de agregación da lugar a un mayor tamaño de partícula en suspensión que rompe el equilibrio, y propicia la sedimentación del material. Por otra parte, aunque la velocidad de sedimentación del TiO_2 TiEt-450 es mayor a pH 7, los resultados obtenidos señalan que a valores alejados del PZC la suspensión tampoco es estable, por lo que la velocidad de sedimentación es mucho mayor que en el caso del TiO_2 P25.

En este sentido, el comportamiento de los TiO_2 en la sedimentación parece tener una estrecha relación con sus propiedades intrínsecas. El hecho de que la sedimentación se vea fuertemente influida por el pH del medio en el caso del TiO_2 P25, podría ser

explicado por su morfología, que se caracteriza por agregados de nanocristales poco compactos que dan lugar a un tamaño hidrodinámico pequeño. Por tanto, en este caso, sólo ajustando el pH al valor del PZC se consigue la compactación de estos agregados y una sedimentación significativa del material.

Por el contrario, el TiO_2 TiEt-450, como se puede observar en su correspondiente micrografía TEM (figura 5.17), está formado por agregados cristalinos densamente compactos que dan lugar a partículas esféricas muy homogéneas, además, estos agregados parecen mantener su morfología en la suspensión, y dan lugar a una distribución homogénea del tamaño medio de partícula hidrodinámico centrada en $\sim 3 \mu\text{m}$ (ver figura 5.17). Todo ello parece señalar que las partículas esféricas observadas por TEM, formadas por cristales densamente compactos, son agregados estables intrínsecos al material, y mantienen su tamaño de partícula es suspensión a distintos pHs. Ello explicaría por qué la sedimentación, en este caso, también se produce a pHs alejados del PZC.

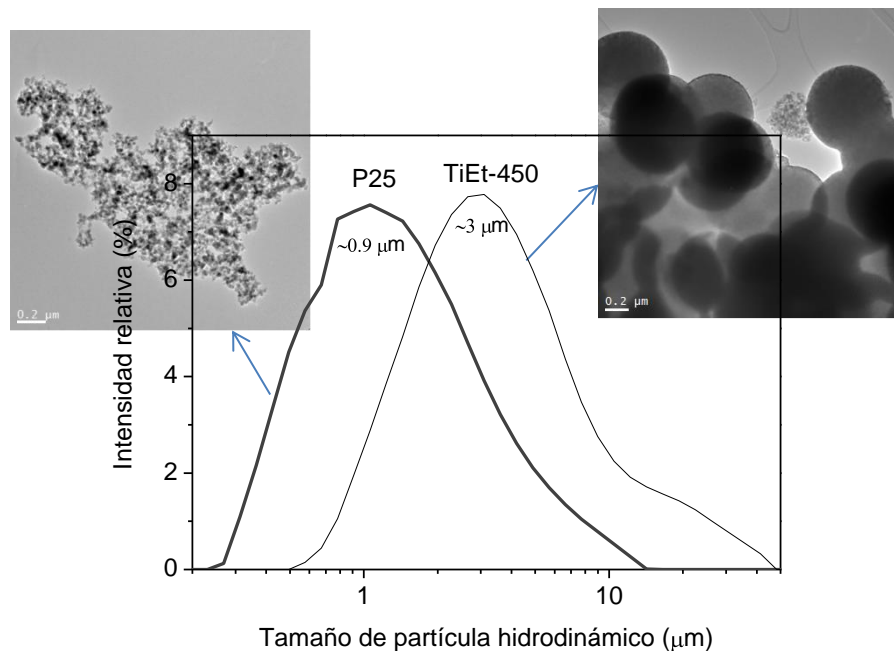


Figura 5.17 Distribución del tamaño de partícula hidrodinámico a pH natural y micrografías TEM de los TiO_2 P25 y TiEt-450

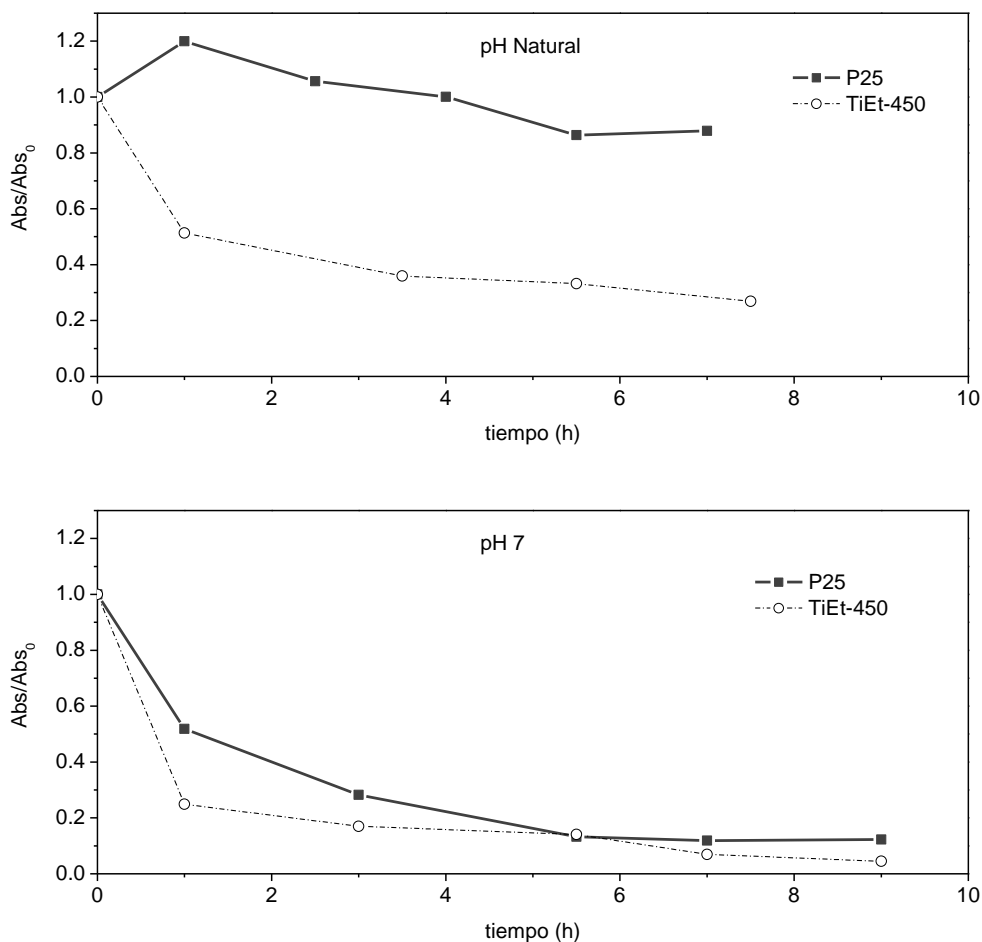


Figura 5.18 Evolución de la absorbancia a 800 nm durante los ensayos de sedimentación con los TiO_2 P25 y TiEt-450 a $\text{pH}_0 = \text{natural}$ (arriba) y $\text{pH}_0 = 7$ (abajo) ($[\text{P25}] = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{TiEt-450}] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Finalmente, en la figura 5.18 se recogen los ensayos de sedimentación a pH natural y pH 7 para los catalizadores de TiO_2 P25 y TiEt-450. Como se puede observar, la sedimentación sin ajuste del pH no es posible para el TiO_2 P25, mientras que en el caso del TiEt-450, el tiempo necesario para disminuir la concentración de TiO_2 un 80 % es ~8 h. En cuanto a la sedimentación a pH 7, correspondiente al PZC, la reducción de la concentración del TiO_2 en un 80 % requiere entre ~5-6 y ~2-3 h para el TiO_2 P25 y TiEt-450 respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, D. Alarcón, M. Collares, J. Farinha, J. Correia de Oliveira. *Solar Energy* 77 (2004) 513-524
- [2] S. Sanches, M. T. Barrero, V.J. Pereira. *Water Research* 44 (2010) 1809-1818
- [3] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE
- [4] J. Ryu, W. Choi. *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 294-300
- [5] W. Zhang, Y. Li, K. Mao, Q. Wang. *Journal of Hazardous Materials* 215-216 (2012) 252-258
- [6] T. Sondra, R. Arnold. *Environmental Science and Biotechnology* 7 (2012) 107-124
- [7] N. Laville, S. Ait-Aissa, E. Gomez, C. Casellas, J.M. Porcher. *Toxicology* 196 (2004) 41-55
- [8] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló. *Science of the Total Environment* 430 (2012) 109-118
- [9] R.L. Oulton, T. Kohn, D.M. Cwiertny. *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 1956-1978
- [10] M. J. Martínez Bueno , A. Agüera , M. J. Gómez , M. D. Hernando , J. F. García-Reyes, A. R. Fernández-Alba. *Analytical Chemistry* 79 (2007) 9372–9384
- [11] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F.J. de las Nieves. *Water Research* 37 (2003) 3180-3188
- [12] J.M. Herrmann. *Topics in Catalysis* 34 (2005) 49-65
- [13] M.I. Maldonado, P.C. Passarinho, I. Oller, W. Gernjak, P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185 (2007) 354-363
- [14] M. Ballari, O. Alfano, A. Cassano. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1847-1858
- [15] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59
- [16] J.M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 624–629

- [17] R. Enríquez, A. G. Agrios, P. Pichat. *Catalysis Today* 120 (2007) 196-202
- [18] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernández-Alba, S. Malato. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 349–357
- [19] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 588–606
- [20] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 265-288
- [21] Decreto 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento BOCM de (6 de julio de 2005) <http://gestiona.madrid.org> (02/2013)
- [22] V. Augugliario, M. Bellardita, V. Lodo, G. Palmisiano, L. Palmisiano, S Yurdakal. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 224-245
- [23] E. Grabowska, J Reszczyńska, A. Zaleska. *Water research* 46 (2012) 5453-5471
- [24] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J.C. Oliveira, M. Vincent. *Chemosphere* 47 (2002) 235-240
- [25] R. Enríquez, A. G. Agrios, P. Pichat. *Catalysis Today* 120 (2007) 196-202
- [26] C. S. Zalazar, R. L. Romero, C. A. Martín, A. E. Cassano. *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 5240 – 5254
- [27] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 223–231
- [28] C. Sirtori, A. Zapata, S. Malato, A. Agüera. *Journal of Hazardous Materials* 217-218 (2012) 217-223
- [29] Hoja de datos de seguridad Scala SC 40 <http://www.bayercropscience.cl> (Consultado: Enero 2013)
- [30] A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A. Fernández-Alba, S. Malato, M. I. Maldonado. *Environmental Science Technology* 34 (2000) 1563-1571
- [31] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027
- [32] G. Tchobanoglous, F.L. Burton “Ingeniería de las aguas Residuales : Treatment, disposal and Reuse” 3ª Edición, McGraw-Hill (1995)

- [33] E. Custodio, M.R. Llamas. “*Hidrología Subterránea*”. Editorial Omega, 2ª edición (1983)
- [34] K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. “*Methods of Seawater Analysis*”. WILEY Verlag–VCH, 3ª Edición (1983)
- [35] J.L. Martínez Vidal. “Calidad y contaminación de aguas subterráneas: Los sistemas acuíferos del campo de Dalías y Cuenca del Andarax” Universidad de Almería (1993) A. Pulido “Hidrogeología del entrono almeriense” Universidad de Almería (1997) www.dialnet.unirioja.es (Consultado: Enero 2013)
- [36] A. G. Rincón, C. Pulgarín. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283-302
- [37] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005) 89-96
- [38] W. Zhang, Y. Li, Y. Su, K. Mao, Q. Wang. *Journal of Hazardous Materials* 215-216 (2012) 252-258
- [39] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan. *Chemical Engineering Journal* 128 (2007) 51-57
- [40] A. Saber, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330
- [41] Saber Ahmed, M.G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib. *Desalination* 261 (2010) 3-18
- [42] C. Guillard, H. Lacheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36
- [43] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A. B. Ross. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 513-566
- [44] N. Klamerth, L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba. *Water research* 44 (2010) 545-554
- [45] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J.C. Olivera, M. Vincent. *Chemosphere* 47 (2002) 235-240
- [46] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos. *Water Research* 47 (2013) 957-995

- [47] P. Verlicchi, M. Al. Aukidi, A. Galetti, M. Petrovic, D. Barceló. *Science of the Total Environment* 430 (2012) 109-118
- [48] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyiannisa. *Journal of Hazardous Materials* 239-240 (2012) 1-18
- [49] Jones O.A.; Lester J. N.; Voulvoulis N. *Trends in Biotechnololy* 23 (2005) 63
- [50] Barceló D.; Petrovic M. "Emerging contaminants from industrial and municipal wastes. Occurrence, analysis and effects." *The Handbook of Environmental Chemistry 5-S1*, Springer, Berlin, Alemania, 2008.
- [51] Environmental Protection Agency (EPA), "Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water treatment processes", EPA/625/R-00/015, Cincinnati, Ohio, EEUU, 2001.
- [52] L. Prieto-Rodríguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, A. Agüera, J. Blanco, S. Malato. *Applied catalysis B: Environmental* 128 (2012) 119-125
- [53] L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klamerth, A. Agüera, E. M. Rodríguez, S. Malato. *Water Research* 47 (2013) 1521-1528
- [54] M. J. Martínez Bueno, A. Agüera, M. J. Gómez, M. D. Hernando, J. F. García-Reyes, A. R. Fernández-Alba. *Analytical Chemistry* 79 (2007) 9372-9384
- [55] B. Kasprzyk-Horderna, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy. *Water Research* 42 (2008) 3498-3518
- [56] M. Nan Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027
- [57] W.Y. Theo, J. A. Scott, R. Amal. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 629-639
- [58] Patente europea: P9902508 "Sedimentation Method of Colloidal Semiconductor Particles"
- [59] P. Fernández Ibáñez, F. Javier de las Nieves López, S. Malato Rodríguez "Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico Solar de aguas" CIEMAT (2004).
- [60] P. Leroy, C. Tournassat, M. Bizi. *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011) 442-453

Capítulo 6. Conclusiones

Finalmente, en este capítulo se recogen las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral.

Los resultados presentados en este trabajo han dado lugar a los siguientes conclusiones:

De la relación entre la concentración de TiO_2 , las medidas de reflectancia difusa, la actividad fotocatalítica y el estado de agregación del catalizador en suspensión, se puede concluir que:

1. El sistema de TiO_2 nanoestructurado menos agregado (P25 Aeroxide de Evonik-Degussa), alcanza un óptimo en la velocidad de fotodegradación a concentraciones más bajas de catalizador, hecho que puede ser explicado por una mayor dispersión de la radiación producida por el mayor número de partículas de pequeño tamaño en suspensión. Por el contrario, el sistema más agregado (P25/20 VP Aeroperl de Evonik-Degussa) alcanza un óptimo en la velocidad de degradación a cargas más altas de catalizador debido a la menor dispersión de la radiación, provocada por un número menor de partículas de mayor tamaño en la suspensión.

En relación al estudio comparativo de los catalizadores sintetizados mediante metodologías sol-gel, cabe destacar que:

2. La mayor eficiencia fotocatalítica alcanzada para cada una de las series de catalizadores preparados mediante metodologías sol-gel puede ser explicada por el empleo de una temperatura de calcinación óptima, que corresponde a un balance adecuado entre las propiedades estructurales (tamaño cristal, fase cristalina,...), las propiedades texturales (área superficial, porosidad...) y superficiales (acidez, concentración de grupos hidroxilo...).

3. La mayor eficiencia fotocatalítica observada en la serie TiEt, parece estar relacionada con un menor tamaño de partícula hidrodinámico en comparación al encontrado en las otras series sintetizadas, lo que favorece por un lado el acceso de los reactantes a la superficie del catalizador, y por otro, la absorción de la luz.

4. El catalizador TiO_2 TiEt-450, preparado mediante sol-gel con control de la hidrólisis del alcóxido de titanio en medio alcohólico en presencia de KCl, fue el más eficiente de todas las series sintetizadas por sol-gel. Este catalizador presentó un área superficial de $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y está constituido por nanopartículas cristalinas de anatasa de 15 nm densamente compactadas, que conforman partículas secundarias esféricas dispersas de tamaños muy uniformes, con una distribución porosa muy bien definida en el rango de

meso y macroporos. La mayor eficiencia de este catalizador parece estar relacionada con una distribución del tamaño de partícula hidrodinámico en suspensión menor ($\sim 3 \mu\text{m}$) que la del resto de los catalizadores sintetizados. Además, la transferencia de las cargas foto-generadas a través de los contactos entre los cristales de anatasa densamente agregados podría verse favorecida, originando así una mayor eficiencia fotocatalítica.

Del estudio del papel que juegan las caras cristalinas expuestas en distintos nanocristales de anatasa preparados mediante la metodología solvotermal, se puede destacar que:

5. La dinámica de las cargas foto-generadas en el proceso y la actividad fotocatalítica están muy influenciadas por la exposición de las distintas caras cristalinas en los nanocristales de anatasa, más específicamente, la estabilización de las cargas foto-generadas podría sugerir que las caras $\{001\}$ proveen sitios de oxidación y juegan un papel fundamental en el proceso, mientras que las caras $\{101\}$ de la anatasa aportan, en mayor medida, sitios de reducción y juegan un papel indirecto en el proceso foto-oxidativo.

6. La morfología cristalina observada en los nanocristales romboédricos truncados (NR), caracterizados por un porcentaje mayor de superficie asociada a las caras $\{001\}$, podría conducir a una mayor eficiencia en la separación del par e^-/h^+ favoreciendo así el rendimiento final del proceso fotocatalítico.

En relación a los estudios de fotocátalisis solar aplicada a escala de planta piloto en foto-reactores captadores parabólicos compuestos (CPC), se puede concluir que:

7. La concentración óptima de catalizador en dichos reactores CPC depende del tamaño en suspensión de las partículas de TiO_2 . En este sentido, se pudo comprobar que a medida que aumentaba el tamaño de partícula hidrodinámico de los mismos, el óptimo de la concentración de catalizador también aumentaba. Estos resultados confirman los estudios obtenidos a escala de laboratorio, que demostraron que los sistemas catalíticos menos agregados presentaban un óptimo de actividad fotocatalítica a concentraciones más bajas de catalizador.

8. De los estudios de actividad fotocatalítica llevados a cabo con una matriz de agua natural, se puede concluir que una elevada concentración de iones inorgánicos inhibe el proceso fotocatalítico, lo cual puede ser explicado, por un lado, por la mayor adsorción de los iones en la superficie del TiO_2 que compiten con la adsorción de las moléculas que

participan en el proceso (contaminantes, intermedios u oxidantes), y por otro, por la capacidad de algunos iones como Cl^- y HCO_3^- (detectados en concentraciones muy elevadas en la matriz de agua natural) de reaccionar con los huecos (h^+) y los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) foto-generados en el proceso, dando lugar a radicales de menor poder oxidante ($\text{CO}_3^{\cdot-}$, Cl^{\cdot}).

9. Se puede destacar que el tratamiento fotocatalítico de una mezcla compleja de pesticidas dio lugar a la completa degradación de los contaminantes originales, y a un elevado grado de mineralización de la materia orgánica, hecho que demuestra una buena eficacia del tratamiento fotocatalítico aplicado a mezclas de contaminantes con bajas cargas de carbono orgánico total.

10. Por otro lado, los estudios de degradación de la mezcla de contaminantes emergentes estudiada indican que el proceso fotocatalítico solar es una alternativa muy competitiva para el tratamiento de este tipo de micro-contaminantes ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). En este sentido, los catalizadores dieron lugar a la completa degradación de la mezcla de fármacos estudiada (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina, flumequina) en una matriz de agua natural con una elevada concentración de iones inorgánicos, requiriendo para ello tiempos de irradiación solar significativamente cortos ($t_{30w} < 1\text{h}$).

Finalmente en relación al comportamiento fotocatalítico de los dos catalizadores de óxido de titanio estudiados (TiO_2 comercial P25 de Evonik-Degussa, y TiEt-450 sintetizado en el laboratorio) en fotocatálisis solar se puede concluir que:

11. En primer lugar, aunque el catalizador P25 dio lugar a mejores resultados en la fotodegradación de mezclas de pesticidas, fenol y ácido dicloroacético; en la mineralización del pirimetanil, y especialmente en el tratamiento de mezclas de contaminantes emergentes ambos catalizadores presentaron fotoeficiencias muy similares.

12. Los mejores resultados obtenidos en la operación de sedimentación a valores de pH cercanos al punto isoeléctrico con el catalizador TiO_2 TiEt-450 , así como la posibilidad de recuperar este catalizador al pH natural de reacción, permiten prever una mayor eficiencia en la aplicación real de la fotocatálisis solar al tratamiento de mezclas multicomponentes de contaminantes emergentes en aguas naturales.

The results presented in this work support the following conclusions:

From the relationship between TiO₂ catalyst concentration, diffuse reflectance measurements, photocatalytic activity and aggregation of titania particles in aqueous suspensions, it can be concluded that:

1. Less aggregated nanostructured TiO₂ system (commercial TiO₂ P25 catalyst from Evonik-Degussa), attained an optimal photodegradation rate at lower catalyst concentrations. This fact could be explained as a consequence of higher light scattering provoked by higher number of smaller particle sizes in aqueous suspensions. On the contrary, more aggregated nanostructured TiO₂ system (P25/20 VP Aeroperl catalyst from Evonik-Degussa) reached an optimal photodegradation rate at higher catalyst concentrations, as a consequence of lower light scattering caused by the presence of lower number of bigger hydrodynamic particle size in aqueous suspensions.

From the comparative study of the catalysts synthesized by different sol-gel methods, it can be emphasized that:

2. The higher photoefficiencies achieved by the sol-gel synthesized catalysts can be explained by the application of an optimal heat-treatment which correspond to an adequate balance among their structural properties (crystal phases, mean crystal size, ..), textural properties (surface area, porosity...), and surface properties (surface acidity, hydroxyl groups concentration, ...).

3. The higher photocatalytic efficiency observed in TiEt series, seems to be related to a lower hydrodynamic particle size in comparison to that found in the other synthesized series, favoring the access of reactants to catalyst surface and, on the other hand, promoting the absorption of light.

4. The titania catalyst TiEt-450, obtained by sol-gel method controlling the hydrolysis of titanium alkoxide in alcoholic medium in presence of KCl, has presented the best photo-efficiency of all sol-gel series. This catalyst with a lower surface area 42 m²·g⁻¹, is constituted by anatase crystal nanoparticles densely packed, which conform secondary spherical particles with very uniform sizes that give place to a well-defined porosity distribution in the range of meso and macropores. The greater efficiency of the catalyst appears to be related with a lower hydrodynamic particle size (~ 3 μm) than the other

synthesized catalysts. In addition, interparticle photo-generated charges transfer between the anatase crystals might be favored.

From the study of the role that the exposed crystal faces plays in different anatase crystal morphologies, prepared by the solvothermal method, it can be highlight that:

5. The dynamics of photo-generated charges in the process and the photocatalytic activity are strongly influenced by the exposition of the different crystal faces in the anatase nanocrystals, more specifically, the stabilization of photo-generated charges could suggest that the {001} faces provide oxidation sites and play a critical role in the process, while the {101} anatase faces provide, to a greater extent, reduction sites and play an indirect role in the photo-oxidative process.

6. The crystal morphology identified in the rhombic truncated decahedral nanocrystals, NR, characterized by a higher percentage of surface associated with the {001} faces, could lead to a greater efficiency in the separation of the e^-/h^+ couple favoring the final yield of the photocatalytic process.

In relation to the studies of solar photocatalysis applied to pilot plant scale in compound parabolic collectors (CPC) photoreactors, it can be concluded that:

7. The optimum concentration of catalyst in CPC reactors depends on the TiO_2 suspension particles size. In this sense, an increase of the optimal catalyst concentration could be verified as hydrodynamic particle size increased. These results confirm the laboratory studies, which showed that less aggregated catalytic systems showed an optimal photocatalytic activity at lower catalyst concentrations.

8. From the photocatalytic activity studies carried out with tap water, it can be concluded that a high concentration of inorganic ions inhibited the photocatalytic process, which can be explained, on the one hand, by greater adsorption of ions on the surface of the TiO_2 that compete with the adsorption of molecules involved in the process (pollutants, intermediates or oxidizers), and, on the other hand, by the ability of some ions, such as Cl^- and HCO_3^- (detected in high concentrations in the tap water), to react with the holes (h^+) and hydroxyl radicals ($\cdot OH$) photo-generated in the process, giving rise to less oxidizing power radicals ($CO_3^{\cdot-}$, Cl^{\cdot}).

9. Photocatalytic treatment of a pesticide complex mixture showed a completed disappearance of original pollutants and a high degree of mineralization. This fact proves a good efficiency of this treatment applied to a pesticides mixture with low charges of total organic carbon.

10. On the other hand, photodegradation studies of this emerging contaminants mixture have showed that solar photocatalytic process is a promising alternative for this type of micro pollutants treatment ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). In this context, the studied catalysts gave place to the complete photodegradation of the studied pharmaceutical mixture (carbamezapine, ibuprofen, sulfamethoxazol, ofloxacin, flumequine) in a natural water matrix, with a high concentration of inorganic ions at certainly very short irradiation times ($t_{30w} < 1\text{h}$).

Finally, about the photocatalytic behavior of both titania catalysts (comercial P25 Evonik-Degussa TiO_2 and laboratory synthesized TiEt-450) applied to solar photocatalysis can be concluded that:

11. First, though P25 catalyst showed better results in pesticides mixture, phenol and dichloroacetic acid photodegradation, both catalysts showed similar photoefficiencies in pyrimethanil mineralization and, specially, in the treatment of emerging contaminants mixtures.

12. The best results obtained in the sedimentation process at pH closed to PZC values obtained with TiEt-450 catalyst, and the possibility to recover this catalyst at natural pH in reaction conditions, makes possible to predict an improved behavior in the application of solar photocatalysis of real diluted mixtures of emerging contaminants.