

**Universidad
Rey Juan Carlos**

INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2002-2003

Trabajo de Fin de Carrera

**DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DEL
FENOL**

Autor: Rebeca Yuste Pilar

**Directores: José Aguado Alonso
M^a José López Muñoz**



Universidad

Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

TRABAJO DE FIN DE CARRERA INGENIERO QUÍMICO

Autorización de lectura

Alumno: REBECA YUSTE PILAR
Título del Proyecto: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL
Director (1): D. JOSÉ AGUADO ALONSO
Director (2): Dña. MARÍA JOSÉ LÓPEZ MUÑOZ

Los abajo firmantes, como directores del proyecto, autorizan la presentación del mismo para su defensa y lectura.

Firmado:

José Aguado Alonso

Firmado:

María José López Muñoz

Móstoles, a 16 de Septiembre de 2003

Este trabajo se ha desarrollado bajo la dirección de José Aguado y M^a José López, con la colaboración de Begoña Rupérez, en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. A ellos quiero agradecer su ayuda y esfuerzo durante este tiempo, ya que sin ellos este trabajo habría sido imposible.

Quiero agradecer a mis padres su amor y cariño, que me ha dado fuerzas en todo momento para seguir adelante. Gracias por estar ahí siempre que os necesité.

Gracias Gustavo, por ser como eres, por tu amor, por tu comprensión, por tu cariño. Gracias por tu compañía en los buenos y en los malos momentos y por compartir conmigo todos ellos.

A mis compañeras de la universidad, por todos los momentos que hemos vivido durante cinco años, en especial a Bea; me llevo una gran amiga.

A mis amigos, en especial a Luis y Edu, y a todos aquellos que me han rodeado y me han hecho la vida más alegre.

ÍNDICE



1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	3
2.1. PROBLEMÁTICA DEL FENOL COMO CONTAMINANTE.....	3
2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs).....	4
2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	11
2.3.1. INTRODUCCIÓN.....	11
2.3.2. FUNDAMENTOS.....	11
2.3.3. USO DEL TiO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR.....	13
2.3.4. CINÉTICA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO.....	15
2.3.5. INFLUENCIA DE DOPANTES EN LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO.....	16
2.3.6. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES METÁLICOS DISUELTOS EN EL MEDIO DE REACCIÓN EN LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO	17
3. OBJETIVOS	19
4. METODOLOGÍA	20
3.1. SISTEMA DE REACCIÓN.....	20
3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE REACCIÓN.....	21
3.2.1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.....	21
3.3. CATALIZADORES EMPLEADOS. MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	23
3.3.1. MÉTODO DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN.....	23
3.3.2. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE.....	23
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	24
3.4.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	25
3.4.3. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO	25

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
5.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN EN EL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	26
5.1.1. OXIDACIÓN DE FENOL EN AUSENCIA DE CATALIZADOR	28
5.1.1.1. Efecto de la irradiación UV	28
5.1.1.2. Efecto de la presencia de oxígeno	30
5.1.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADOR EN AUSENCIA DE IRRADIACIÓN UV	31
5.1.3. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL	32
5.1.3.1. Efecto de la masa de catalizador	35
5.1.3.2. Efecto de la velocidad de agitación	38
5.1.3.3. Efecto de la concentración de oxígeno	41
5.1.3.4. Efecto del pH	43
5.1.3.5. Efecto de la concentración inicial de fenol	45
5.1.3.6. Efecto del tipo de fase cristalina del dióxido de titanio	49
5.2. EMPLEO DE TiO ₂ P-25 DEGUSSA CON METALES DE TRANSICIÓN EN DISOLUCIÓN	52
5.2.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE METAL	52
5.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ION METÁLICO	55
5.2.3. DEGRADACIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE Cu(II) y AUSENCIA DE OXÍGENO	58
5.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE TiO ₂ DOPADOS CON COBRE	59
5.3.1. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	60
5.3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	60
5.3.1.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	60
5.3.1.3. ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO	62
5.3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE TiO ₂ /Cu	62
6. CONCLUSIONES	67
7. BIBLIOGRAFÍA	69

1. RESUMEN

El fenol es un contaminante potencial de las aguas residuales debido a su alta toxicidad y alta demanda de oxígeno. Los tratamientos físicos y biológicos empleados convencionalmente, en ocasiones no son suficientes para la degradación total del fenol por lo que es necesario buscar alternativas para su tratamiento. En este trabajo se ha estudiado el empleo de la fotocatalisis heterogénea como alternativa a los tratamientos convencionales para la degradación de este compuesto orgánico en disoluciones acuosas.

La fotocatalisis heterogénea es una técnica emergente para la purificación de agua y aire, que presenta elevada eficacia y permite la degradación del fenol a CO_2 y H_2O mediante la oxidación del compuesto orgánico por medio de radicales hidroxilo. Se basa en la irradiación con luz ultravioleta de la especie contaminante en presencia de un catalizador adecuado. Al irradiar un material semiconductor, como el dióxido de titanio, con luz de energía superior a la que separa sus bandas de conducción y valencia se promueve una separación de cargas. El hueco generado es captado por un ion hidroxilo y forma un radical OH^\bullet que oxida el compuesto orgánico.

En este trabajo se ha empleado como catalizador el dióxido de titanio comercial P-25 Degussa, y se ha realizado un estudio para optimizar las variables de operación, tales como concentración de catalizador, cantidad de oxígeno necesario, velocidad de agitación y pH. Los resultados del estudio indican que los mejores resultados se obtienen cuando se trabaja con una concentración de catalizador 0.05 g/l, pH 3.5, velocidad de agitación del medio de reacción media y aire como fuente de oxígeno. Se

han detectado distintos compuestos intermedios tales como catecol, hidroquinona, benzoquinona y ácidos acético, maleico y oxálico. También se han propuesto un mecanismo de reacción y un modelo cinético.

La presencia de iones metálicos de transición en disolución puede incrementar la velocidad de reacción en las reacciones fotocatalíticas. Ésta depende de la concentración y del tipo de ion metálico debido al potencial de reducción de la especie metálica. Se ha probado el efecto producido por Cu(II) y Ni(II). Los mejores resultados se han obtenido cuando se trabaja con Cu(II) en disolución con concentración 10^{-5} M, ya que incrementa notablemente la actividad que presenta el TiO₂ P-25 Degussa en ausencia de iones metálicos en disolución.

Debido a los buenos resultados que ofrece la presencia este ion metálico en disolución, se ha dopado el dióxido de titanio comercial con Cu(II) mediante dos métodos de síntesis diferentes: adsorción en disolución e impregnación a humedad incipiente. En ambos casos el espectro UV-Visible se ve desplazado hacia la región del visible, lo que supone una ventaja puesto que permite un mejor aprovechamiento de la luz solar, pero la actividad catalítica disminuye respecto a la del TiO₂ P-25 Degussa.



2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1. PROBLEMÁTICA DEL FENOL COMO CONTAMINANTE

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química y otras industrias relacionadas con ella está en forma de corrientes acuosas, que en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Éste es el caso de los compuestos fenólicos que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. Estas corrientes son especialmente dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando a su funcionamiento.

Si el agua que contiene fenol se clora, aumenta su potencial tóxico ya que se forman clorofenoles (mono-, di- o triclorofenol) cuyos niveles permitidos son mucho menores, más de un orden de magnitud, que los del fenol puesto que se degradan más lentamente que éste. Estos compuestos dan olor y sabor a las aguas y son detectados a menudo en aguas residuales tratadas.

El fenol es un contaminante potencial de las aguas residuales debido a su alta toxicidad, alta demanda de oxígeno (2.4 mg O₂/mg de fenol) y lenta biodegradabilidad. Concentraciones de fenol de 2 mg/l son tóxicas para los peces y concentraciones entre 10 y 100 mg/l producen la muerte de la vida acuática en 96 horas.

Una alternativa que se emplea cuando el tratamiento biológico es inviable es la **adsorción en carbón activo o resinas de tipo polimérico**. Una de las ventajas de la adsorción es que se lleva a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión, pero aunque el carbón activo es un adsorbente casi universal, la clave de la economía del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización.

Debido al hecho de que los tratamientos químicos y biológicos convencionales a menudo no son suficientes para la completa degradación del fenol, se están estudiando diversas alternativas a los mismos. De éstas, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) son probablemente la mejor opción para el futuro próximo.

2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs)

Durante las dos épocas pasadas, los requerimientos medioambientales se han vuelto más estrictos debido a la toma de conciencia de la importancia de la salud humana y medioambiental. Por ello se han desarrollado diversas tecnologías altamente eficientes durante los últimos quince años. Entre éstas se encuentran los **Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)**, que son definidos como procesos de oxidación en fase acuosa en los que las especies oxidantes son los radicales hidroxilo.

Los AOPs han demostrado ser una tecnología altamente eficaz tanto para el tratamiento de aguas contaminadas como para la purificación de aire. Permiten tratar aguas residuales municipales e industriales y aguas subterráneas contaminadas. También se emplean en la potabilización de aguas. Existe una gran variedad de métodos englobados dentro de los Procesos de oxidación avanzada. Dentro de ellos se incluyen procesos que usan ozono (O₃), radiación UV, ozono en combinación con radiación UV

(O₃/UV), ozono con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂), peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta (UV/H₂O₂), O₃/UV/H₂O₂ o Fe²⁺/H₂O₂ y la fotocatalisis heterogénea, en la que se emplea un óxido semiconductor como el dióxido de titanio en combinación con radiación UV y oxígeno.

Los Procesos de Oxidación Avanzada se pueden usar para la degradación de diversos contaminantes como compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC), fenol, clorofenoles, pesticidas, herbicidas, cianuros, dioxinas y furanos. Ofrecen la ventaja de destruir los contaminantes, en contraste con las técnicas convencionalmente empleadas, como es el empleo de carbón activo u otros tratamientos físicos como el “stripping” con aire, que sólo transfieren los contaminantes de una fase a otra. Además con los AOPs, no sólo los compuestos orgánicos sino también los inorgánicos e incluso microorganismos son degradados o transformados en sustancias menos perjudiciales.

El principal problema de los Procesos de Oxidación Avanzada radica en el alto coste de los reactivos, como el ozono, el peróxido de hidrógeno y la luz ultravioleta. Respecto a esta última, el uso de radiación solar como fuente de energía reduciría los costes.

Los Procesos de Oxidación Avanzada presentan una cinética de primer orden respecto a la concentración de los contaminantes y de los radicales hidroxilo. Estos últimos, son especies altamente inestables y reactivas que se generan como especies intermedias en el mecanismo de reacción.

Las características principales de los radicales hidroxilo son la posibilidad de su generación mediante diferentes caminos y su alta capacidad de oxidación. Por este motivo, los Procesos de Oxidación Avanzada constituyen una alternativa interesante a los tratamientos convencionales para llevar a cabo la degradación del fenol.

A continuación, se resumen las principales características de los diferentes métodos englobados dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada.

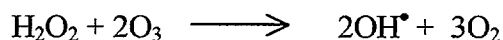
▪ **Ozonización (O₃)**

En un proceso de ozonización hay dos posibles vías de oxidación: oxidación directa en la que se produce la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, y la vía radicalica donde las reacciones se producen entre los radicales generados en la descomposición del ozono (radicales hidroxilo) y los compuestos disueltos.

Se utilizan condiciones suaves de temperatura y, principalmente, se emplea en la obtención de agua potable debido a la baja solubilidad del ozono y al coste que supone generar este reactivo. Las concentraciones iniciales de contaminante no deben ser demasiado elevadas (no superiores a cientos de ppm para el fenol). En algunos casos, se puede combinar con otros agentes, como por ejemplo la radiación UV.

▪ **Combinación de ozono y peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂)**

En este sistema los radicales hidroxilo son generados en un mecanismo radicalico por la interacción entre el ozono y el peróxido de hidrógeno. La reacción global es la que se muestra a continuación:



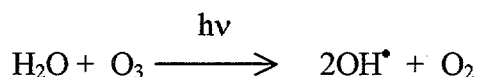
La eficiencia de este proceso puede incrementarse utilizando radiación UV.

▪ **Irradiación con luz ultravioleta**

Este método se basa en suministrar energía sobre los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las moléculas de modo que éstas quedan excitadas durante el tiempo suficiente para producir reacciones.

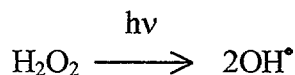
▪ **Combinación de irradiación UV con ozono (UV/O₃)**

En este proceso se produce un efecto sinérgico importante entre el ozono y la radiación UV. La energía suministrada por ésta interacciona con el ozono. La reacción global es:



▪ **Combinación de irradiación UV con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂)**

La radiación UV produce la fotólisis de las moléculas de H₂O₂. El mecanismo aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la transformación de la molécula en radicales hidroxilo de acuerdo con la siguiente reacción:



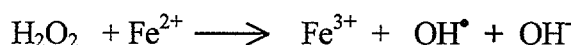
Para generar radiación UV se suelen usar lámparas de mercurio con un máximo de emisión a 254 nm, aunque si bien con ellas no se consigue la máxima eficiencia puesto que la máxima absorbancia del H₂O₂ de radiación UV se produce a 220 nm. Excesivas concentraciones de H₂O₂ en el medio pueden hacer el proceso UV/H₂O₂ menos efectivo.

▪ **Combinación de irradiación UV con ozono y peróxido de hidrógeno (UV/O₃/H₂O₂)**

Este es un método rápido y completo de mineralización de contaminantes. Es considerado como el más eficiente para el tratamiento de efluentes altamente contaminados. Supone una combinación de los dos métodos anteriores. La reacción transcurre con la generación de radicales OH[•].

▪ **Proceso Fenton**

Este sistema consiste en la generación de radicales hidroxilo por la reacción entre peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II). La reacción global para la producción de radicales hidroxilo en medio ácido es:

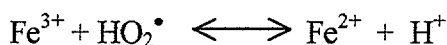
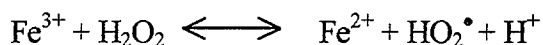


Los radicales hidroxilo formados pueden reaccionar con los iones Fe²⁺ para producir iones Fe³⁺ como muestra la siguiente reacción:



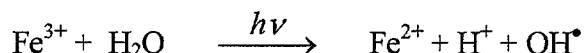


Los iones Fe^{3+} también catalizan la descomposición del H_2O_2 , sin generación de radicales hidroxilo:



▪ **Combinación de irradiación UV con cationes Fe^{3+} (Fe^{3+}/UV)**

Mediante la reacción fotoquímica entre agua y Fe^{3+} también se generan radicales hidroxilo:



Esta reacción no puede ser considerada como la mayor fuente de radicales hidroxilo si se compara con la generación de radicales OH^{\bullet} cuando se usa peróxido de hidrógeno y radiación UV, pero presenta la ventaja de que es una fuente barata de esta especie oxidante.

Cuando se lleva a cabo la irradiación con luz UV de energía apropiada, la presencia de Fe^{3+} en el medio incrementa la velocidad de degradación del fenol en soluciones acuosas y proporciona una mayor mineralización de este compuesto orgánico. La velocidad de degradación del fenol depende fuertemente de la concentración de iones Fe^{3+} y existe una relación óptima de $\text{Fe}^{3+}/\text{fenol}$.

▪ **Fotocatálisis heterogénea**

Se basa en la irradiación con luz ultravioleta de la especie contaminante en presencia de un catalizador adecuado. Al irradiar un material semiconductor, como el dióxido de titanio, con luz de energía superior a la que separa sus bandas de conducción y valencia se promueve una separación de cargas.

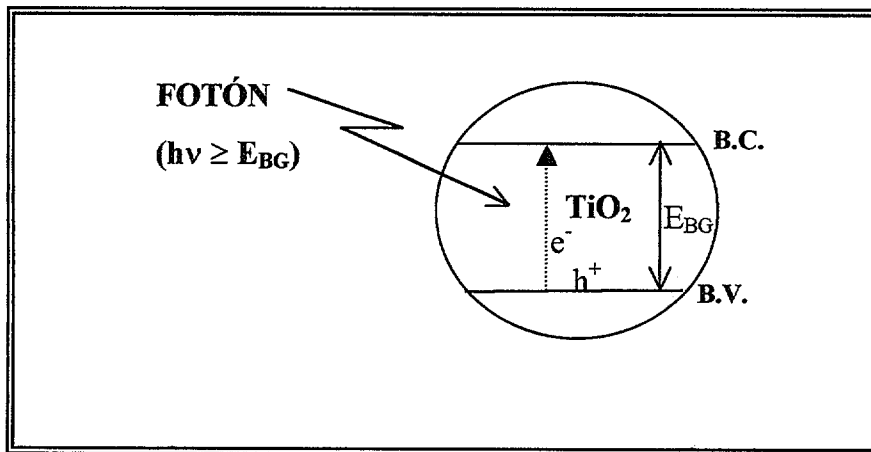


Figura 2.1. Irradiación del TiO_2 con luz UV

Los electrones que han sido promovidos a la banda de conducción y los huecos formados en la banda de valencia migran hacia la superficie del catalizador (Figura 2.2.).

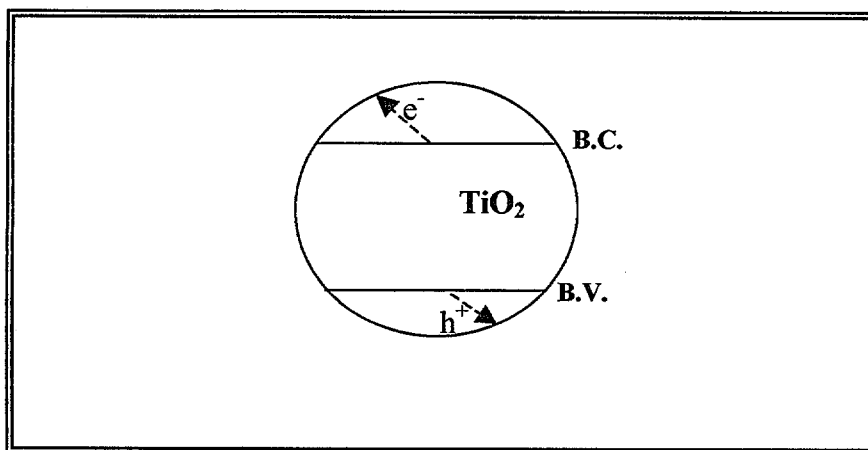


Figura 2.2. Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador

La captura de los huecos y electrones por especies adsorbidas genera radicales muy reactivos capaces de producir la oxidación de compuestos contaminantes, como es el caso del fenol (Figura 2.3.).

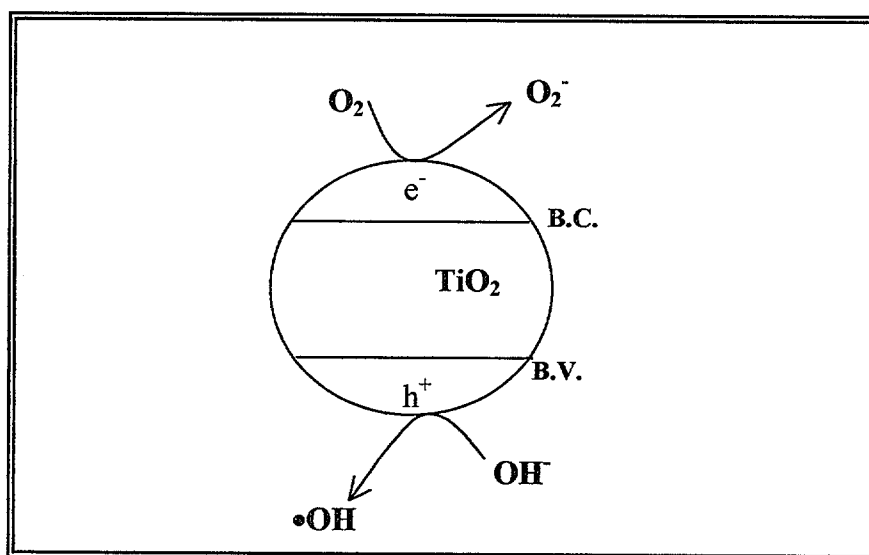


Figura 2.3. Captura de los electrones y huecos por especies adsorbidas

Los radicales OH^\bullet producen la oxidación de los compuestos orgánicos y su degradación fotocatalítica obteniendo como productos finales de reacción CO_2 y H_2O .

La fotocatalisis heterogénea es actualmente un proceso potencial en la descontaminación y purificación del aire y agua, por eliminación y recuperación de complejos metálicos y compuestos orgánicos disueltos en agua y en la esterilización y desinfección del agua.

Entre las distintas técnicas empleadas para la eliminación de fenol en aguas residuales, la oxidación fotocatalítica ha demostrado elevada eficacia y viabilidad económica (Augugliaro y col., 1988; Dumitriu y col., 2000).

2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

2.3.1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis ha ganado mucha atención en los últimos años y existen numerosas publicaciones que desvelan el éxito de diversos procesos en los que se emplean semiconductores policristalinos como catalizadores. El semiconductor policristalino más utilizado es el dióxido de titanio en las fases Anatasa o Rutilo, debido a su foto-estabilidad, a que no tiene un valor del “band-gap” demasiado elevado y por el hecho de que no presenta toxicidad.

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Además, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía y el empleo de oxígeno como medio oxidante le otorga un importante y significativo valor medioambiental. El proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

2.3.2. FUNDAMENTOS

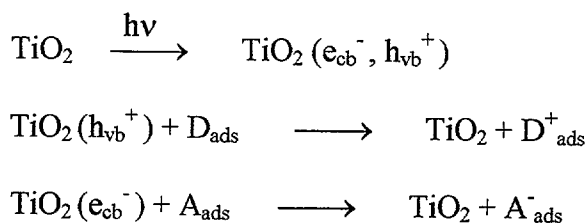
Los principios básicos de la fotocatalisis heterogénea pueden resumirse de la siguiente manera: un semiconductor se caracteriza por tener una estructura electrónica de bandas en la que la banda ocupada de mayor energía, denominada banda de valencia (BV), y la desocupada de menor energía, banda de conducción (BC), están separadas por un valor de energía que se conoce como “band gap”. Cuando un fotón de energía superior o igual a la energía del “band gap” es absorbido por una partícula de semiconductor, un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción con la simultánea generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia. El electrón (e_{cb}^-) y el hueco (h_{vb}^+) pueden:

- Recombinarse en la superficie o en el interior de la partícula en tan sólo nanosegundos, y entonces se disiparía energía en forma de calor.
- Ser atrapados en la superficie del semiconductor donde reaccionan con especies adsorbidas (dadoras (D) yceptoras (A)). Como consecuencia se produce un conjunto de reacciones que permiten la oxidación del compuesto orgánico.

El valor de energía en la parte inferior de la banda de conducción es el potencial de reducción de los fotoelectrones y la energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los fotohuecos; cada valor representa la capacidad del sistema para producir reducciones y oxidaciones. Por ese motivo, para una misma pareja redox, se pueden observar diferentes caminos de reacción en presencia de dos semiconductores con valores de “band gap” similares, dependiendo de la posición de sus bandas de conducción y valencia.

La eficiencia de un fotocatalizador depende de la competición de los distintos procesos de transferencia de electrones y huecos a las especies presentes en la interfase frente a su desactivación por recombinación de los mismos.

El proceso de fotocatalisis heterogénea es una secuencia compleja de reacciones que puede expresarse de la siguiente manera:



La oxidación que se produce mediante este mecanismo permite la degradación completa de compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O .

Para elegir las condiciones experimentales favorables deben tenerse en cuenta los factores termodinámicos y cinéticos de los procesos de degradación fotocatalítica. La cinética del proceso está condicionada por:

- El grado de recombinación de los pares (e^-h^+) fotoproducidos.
- La adsorción-desorción del compuesto que reacciona en la superficie del catalizador.
- La transferencia de carga entre la superficie del sólido y el compuesto que hay que degradar.

Los factores anteriores pueden estar influenciados por la presencia de algunas especies inorgánicas, como Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} y H_2O_2 , sobre las partículas del semiconductor, usadas como aditivos en el medio de reacción o como dopantes del catalizador.

2.3.3. USO DEL TiO_2 COMO FOTOCATALIZADOR

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más usado por sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química y bajo coste. Además presenta la ventaja de no ser tóxico.

El TiO_2 existe en tres formas cristalográficas, anatasa, rutilo y brookita, pero en fotocatálisis sólo se emplean la anatasa y el rutilo. El valor de energía de “band gap” de la anatasa (3.23 eV, 384 nm) y del rutilo (3.02 eV, 411 nm), unido a la posición de la banda de valencia permite que se generen huecos muy energéticos en el semiconductor, lo que incrementa la facilidad para que se den reacciones de oxidación.

En ambas estructuras, cada átomo de titanio está en el centro de un octaedro de átomos de oxígeno. Cada oxígeno tiene tres átomos de titanio coplanares envolventes. En el rutilo, los átomos de oxígeno forman una red hexagonal compacta ligeramente

distorsionada. Los tres ángulos Ti-O-Ti son prácticamente iguales con un valor de 120° . En la anatasa, un ángulo de Ti-O-Ti es de 180° y los otros dos de 90° . Los oxígenos forman una red cfc (Figura 2.4. y 2.5.).

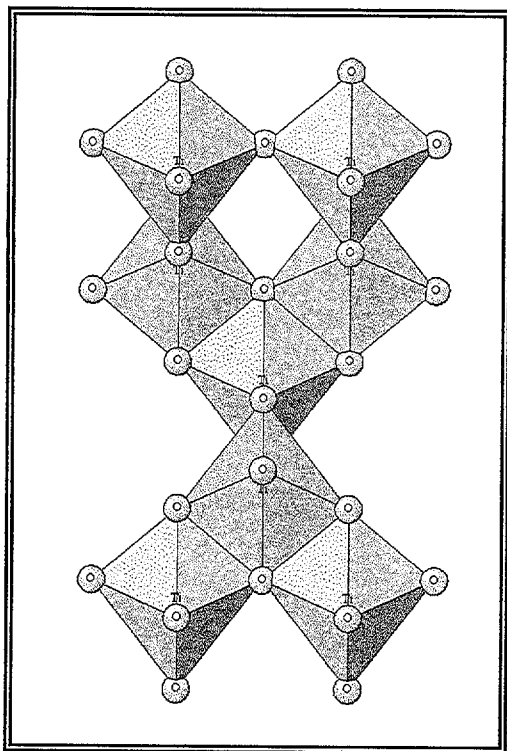


Figura 2.4. Estructura cristalográfica de la
Anatasa

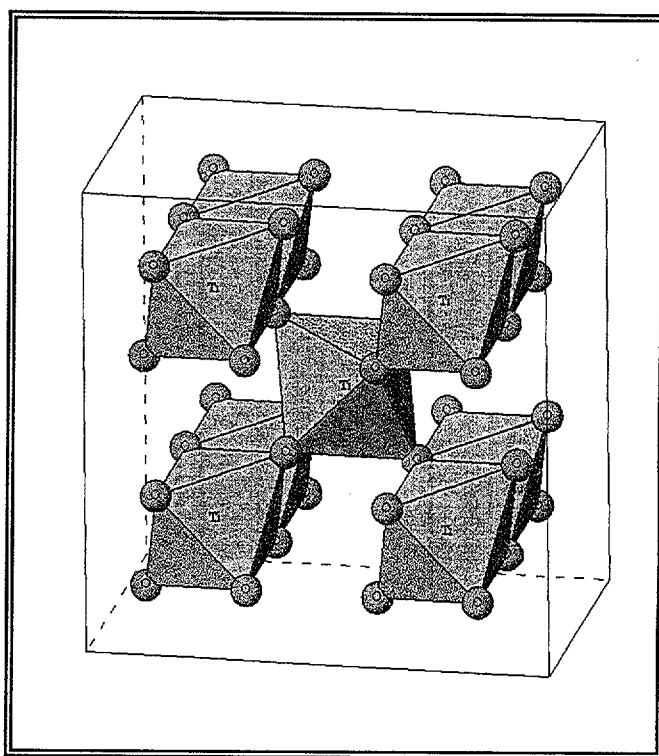


Figura 2.5. Estructura cristalográfica del
Rutilo

Se ha encontrado en un gran número de casos que la anatasa es fotocatalíticamente más activa que el rutilo. La forma comercial más popular del TiO₂ es producida por la compañía alemana Degussa, con el nombre P-25. Este material contiene alrededor de 80% de anatasa y 20% de rutilo y posee una excelente actividad fotocatalítica. Aunque se han publicado diversos estudios con el fin de establecer el por qué de esta elevada actividad hasta la fecha no se ha determinado inequívocamente.

2.3.4. CINÉTICA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO

En un sistema fotocatalítico los factores que afectan a las reacciones redox son:

- Concentración de los pares electrón-hueco.
- pH del medio de reacción.
- Temperatura
- Método de preparación de la fase cristalina.

➤ **Concentración de los pares electrón-hueco**

La concentración de éstos depende de la intensidad de la radiación de energía y de su grado de recombinación. Un exceso de luz promueve la rápida recombinación del par electrón-hueco.

➤ **pH del medio de reacción**

El pH de la disolución determina la carga superficial del semiconductor y la cantidad de sustrato que será transformada. Los procesos de adsorción tienen mucha importancia porque las reacciones fotocatalíticas se originan en la interfase sólido-líquido, por ello es determinante la carga superficial de las partículas de catalizador.

➤ **Temperatura**

La temperatura modifica la velocidad de reacción. Altas temperaturas conducen generalmente a mayores velocidades de reacción porque provocan mayor frecuencia de colisión entre el sustrato y el semiconductor.

➤ **Método de preparación de la fase cristalina**

El método de preparación de la fase cristalina es muy importante porque en función de ésta la adsorción-desorción de sustrato en la superficie del catalizador, la transferencia de carga entre la superficie del sólido y los reactivos y el grado de recombinación de las parejas fotoproducidas será diferente. En numerosos casos se ha encontrado que la fase anatasa presenta mayor fotoreactividad que la fase rutilo. Las



fases anatasa y rutilo tienen valores de “band gap” similares por lo que esto no justifica la diferencia de fotoactividades.

La diferencia de fotoactividades de las dos fases puede explicarse porque el grado de recombinación de los electrones y los huecos es diferente, siendo superior para el rutilo, lo que supone un papel negativo ya que implica una menor disponibilidad de pares electrón-huecos.

2.3.5. INFLUENCIA DE DOPANTES EN LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Las extensas aplicaciones de los métodos fotocatalíticos en los que se emplea dióxido de titanio como catalizador para el tratamiento y purificación de aguas residuales han promovido el estudio de la utilización de catalizadores de TiO_2 dopado con metales de transición, puesto que se ha comprobado que la presencia de muchos de ellos incrementa la actividad en la fotodegradación de algunos contaminantes orgánicos.

Por ejemplo, según Butler (Butler y col., 1993) la velocidad de oxidación fotocatalítica del tolueno se incrementa cuando se dopa el TiO_2 puro con Fe(III) , Cu(II) y Mn(II) , mientras que cuando se dopa con Ru(III) , Os(III) , Re(V) , V(IV) y Rh(III) se intensifica la actividad fotocatalítica para la oxidación de CHCl_3 . Por otra parte, Yuan (Yuan y col., 2002), demuestra que si se co-dopa el dióxido de titanio con Zn(II) y Fe(III) se puede aumentar la actividad fotocatalítica para la degradación del fenol respecto al TiO_2 puro.

Los efectos inducidos que tiene el ion metálico que se usa como dopante en la fotoactividad del catalizador dependen de muchos factores, tales como: la concentración del mismo, el tamaño de las partículas de TiO_2 , la distribución del metal en la partícula de catalizador, el método de preparación y tratamiento térmico y el potencial de reducción del metal de transición.

El dióxido de titanio es uno de los fotocatalizadores más eficientes, y para producir la fotoexcitación de las partículas semiconductoras se requiere la aplicación de

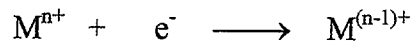
luz con energía mayor que la energía del “band gap” (E_{bg}). Para la anatasa $E_{bg} = 3.2$ eV y para el rutilo $E_{bg} = 3.02$ eV y la absorción se produce para 380 y 410 nm respectivamente. Por lo tanto, sólo la fracción UV de la irradiación solar ($\approx 5\%$) es activa en los procesos de fotocatalisis. Sin embargo, la incorporación de iones metálicos dentro de la red cristalina del TiO_2 puede extender significativamente la absorción del fotocatalizador dentro de la región del visible, lo que supone una gran ventaja puesto que permitiría utilizar la irradiación solar.

La presencia de iones metálicos forma un espacio de carga permanente cuyas fuerzas eléctricas mejoran la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco y la inhibición de su recombinación durante la migración de éstos hacia la superficie de la partícula, lo que intensifica la actividad fotocatalítica. Desde un punto de vista químico, se puede decir que el efecto de dopar el TiO_2 es equivalente a la introducción de defectos en la red.

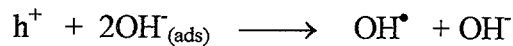
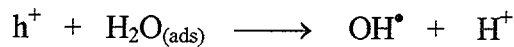
2.3.6. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES METÁLICOS DISUELTOS EN EL MEDIO DE REACCIÓN EN LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO

La presencia de iones metálicos disueltos es común en aguas residuales industriales, y puede afectar positivamente a la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas.

Numerosos estudios (Butler y col., 1993; Litter, 1999) han demostrado que la presencia de algunos metales de transición disueltos en el medio de reacción supone un aumento de la fotooxidación de compuestos orgánicos. Otros, por el contrario, tienen un efecto negativo sobre el proceso. Así por ejemplo, la adición a la disolución de determinados iones metálicos, principalmente Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ag^+ , aumenta la actividad fotocatalítica en la eliminación de ciertos hidrocarburos aromáticos como el ácido benzoico, ácidos alifáticos, fenol y de otros compuestos orgánicos. Este efecto es atribuido a la capacidad del ion metálico de capturar el electrón generado en la superficie del semiconductor:



donde M^{n+} representa los iones metálicos. De este modo se evita la recombinación del par electrón-hueco, lo que deriva en un incremento de formación de radicales OH^{\bullet} mediante las siguientes reacciones:



El efecto depende fuertemente del tipo y concentración del ion metálico. Uno de los parámetros más importantes que afectan a la eficiencia del proceso es el potencial redox del par metálico, ya que sólo las especies con un potencial de reducción más positivo que el nivel inferior de energía de la banda de conducción pueden fotoreducirse (Figura 2.6.).

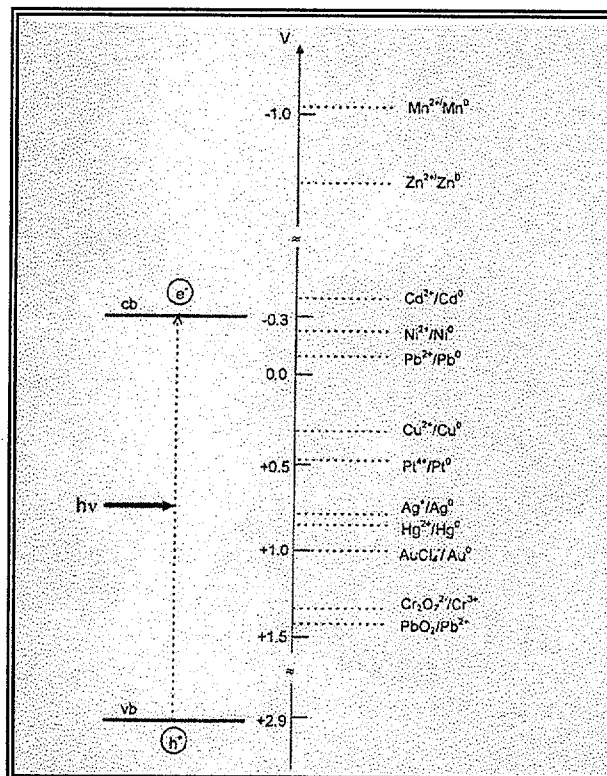


Figura 2.6. Posiciones de los potenciales redox de varios pares metálicos respecto a los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción del TiO₂ Degussa P-25 a pH=0

3. OBJETIVOS



Los objetivos de este trabajo son:

- Optimización de las condiciones de trabajo en el sistema fotocatalítico de reacción, utilizando como catalizador TiO_2 P-25 Degussa, con el objetivo de maximizar la eliminación de fenol.
- Comprobar el efecto que tiene sobre la actividad del catalizador la adición de iones de metales de transición en el medio de reacción. Investigaciones anteriores demuestran que la presencia de iones metálicos en disolución puede incrementar la actividad catalítica del TiO_2 P-25 Degussa en la eliminación de otros compuestos orgánicos. Se trata de comprobar si se puede extrapolar este efecto a la degradación del fenol.
- Modificar el dióxido de titanio con el fin de desplazar la absorción del semiconductor hacia la región del visible, con el objetivo de aprovechar la fracción del visible de la radiación solar. Para ello se han sintetizado catalizadores de TiO_2 dopado con cobre (II).

4. METODOLOGÍA

3.1. SISTEMA DE REACCIÓN

Las reacciones se han llevado a cabo en un sistema de reacción Heraeus UV Reactor, que se muestra en la figura 3.1.

El sistema de reacción consta de:

- Lámpara de descarga de mercurio Heraeus TQ 150 de media presión y 150 W.
- Camisa refrigerante que permite la circulación de agua para la refrigeración de la lámpara, evitando de este modo el aumento de temperatura cuando la lámpara se usa durante periodos de irradiación largos.
- Baño de refrigeración: se ha empleado una disolución de sulfato de cobre que permite la absorción de la radiación con longitud de onda menor a 300 nm.
- Reactor de vidrio con cuatro bocas, tres de ellas laterales y una central. En la boca central se introduce la lámpara, una de las bocas laterales se emplea para introducir el difusor de aire y otra para la toma de muestra. La tercera boca lateral se utiliza para el venteo del reactor.
- Placa magnética y agitador para mantener el catalizador en suspensión y homogeneizar el medio de reacción.

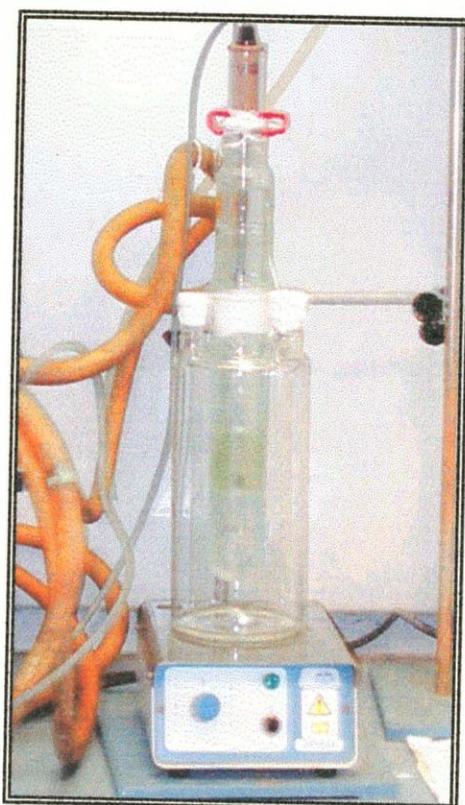


Figura 3.1. Instalación experimental

3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE REACCIÓN

3.2.1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS

En esta técnica, la muestra de reacción se inyecta en una sección de la columna. Un eluyente es bombeado y arrastra la muestra a través de la columna. La diferente interacción de los distintos componentes que constituyen la muestra con la columna permite la separación de los mismos.

Los análisis se han llevado a cabo en un equipo Varian Polaris UV-Visible Detector, modelo Pro Star 320.

La fase móvil empleada ha sido una mezcla metanol/agua al 20%, preparada con los reactivos que se indican a continuación. Se ha hecho pasar por la columna a una velocidad de 0.6 ml/min.

FASE MÓVIL

- 400 mL H₂O
- 100 ml MeOH (Scharlau, grado HPLC)
- 2 g NaH₂PO₄ (Aldrich)
- pH = 2.6 (ajustado con H₃PO₄ al 85%)

En ocasiones el detector presenta ruido, que se define como la variación de la respuesta que no es directamente atribuida a la muestra. Puede ser debido a distintos factores como temperatura, pulsaciones de la bomba, burbujas de aire o impulsos de la señal eléctrica. A veces, es causado por la contaminación de la columna. El producido por burbujas de aire, pulsaciones de la bomba o contaminantes de la fase móvil debe ser eliminado para solucionar el problema.

Las burbujas de aire se eliminan de la fase móvil mediante desgasificadores. Todas las fases móviles contienen gases disueltos que afectan potencialmente a la operación de la bomba y el detector. Algunas, como la mezcla agua/metanol, promueven la formación de burbujas durante la mezcla. Por ello se ha empleado borboteo de helio para desoxigenarla. La efectividad de este proceso es proporcional al flujo de helio. En ocasiones, como alternativa al borboteo de helio se ha empleado la técnica de ultrasonidos de la fase móvil durante 5 minutos tras su preparación.

El resultado del análisis se refleja en una cromatograma, donde aparecen una serie de señales correspondientes a los distintos componentes de la muestra. Cada compuesto tiene un tiempo de retención característico, que depende de la interacción del mismo con la columna. Conocido el tiempo de retención en la columna de los compuestos que se estudian, se identifica la señal del cromatograma que corresponde a cada uno de ellos. El área de cada señal es proporcional a la concentración del componente en la muestra inyectada. La preparación previa de una recta de calibrado para cada compuesto analizado permite determinar su concentración a partir del área de la señal en el cromatograma.

3.3. CATALIZADORES EMPLEADOS. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Se han empleado tres catalizadores comerciales distintos:

- Dióxido de titanio P-25 Degussa
- Dióxido de titanio KRONOS
- Anatasa ACROS

También se han preparado catalizadores de TiO₂ P-25 Degussa dopado con cobre (II). Para ello se han empleado dos métodos de síntesis diferentes.

3.3.1. MÉTODO DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

Se utiliza un sistema tampón NH₄⁺/NH₄OH, (NH₄)₂(SO₄) preparado con 33 g de sulfato amónico y 6.5 ml de amoníaco concentrado en 100 ml de agua. A continuación se añade la cantidad equivalente de nitrato de cobre (Cu(NO₃))₂·4H₂O, Scharlau), para preparar el catalizador con la concentración de cobre deseada. Se agita suavemente durante 72 horas, se filtra y se introduce en la estufa durante 4 horas a 110 °C. Finalmente se calcina con un gradiente de temperatura de 1.4 °C/min hasta los 400 °C, durante 4 horas.

3.3.2. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE

Se prepara una disolución de nitrato de cobre de concentración equivalente a la concentración de cobre deseada en el catalizador. Con una bureta se añade la disolución sobre el soporte gota a gota (0.5 ml de disolución/g de soporte). Cada vez que se añade una gota se mueve con el mortero para distribuirla lo más homogéneamente posible por toda la masa de catalizador. Se añaden 0.5 ml/g soporte.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Esta técnica se basa en la ley de Bragg que predice que la difracción de un haz de rayos X monocromático en un cristal se produce para valores discretos del ángulo de incidencia θ .

La difracción de rayos X proporciona una medida cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas del material. El análisis cuantitativo se fundamenta en el hecho de que la intensidad de una reflexión de la fase cristalina que se analiza depende de la concentración de dicha fase en la muestra. El análisis cualitativo se realiza mediante comparación de los difractogramas de las muestras con los de las fases puras.

Se han registrado los difractogramas en un intervalo de 2θ de 20 a 35°. En este intervalo se encuentran las intensidades máximas de difracción de las fases cristalinas del dióxido de titanio de interés en fotocatalisis: anatasa y rutilo.

En las fichas de la base de datos del ICDD correspondientes a las fases cristalinas anatasa y rutilo se observa que la difracción 110 del rutilo presenta una intensidad bastante grande ($d = 3.52 \text{ \AA}$) y se encuentra bastante cercana al máximo de difracción de la anatasa, la reflexión 101 ($d = 3.52 \text{ \AA}$). Para una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), estos máximos se encuentran centrados aproximadamente en $2\theta = 25.3$ (101 anatasa) y $2\theta = 27.4$ (110 rutilo).

El difractómetro empleado es un modelo Philips X'PERT MPD, con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), conectado a un ordenador DACO-MP, que procesa los resultados del análisis.

3.4.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Con esta técnica se obtiene información de las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares. A partir del espectro obtenido es posible realizar la determinación del valor de “band gap” del material semiconductor estudiado. Para ello se utiliza una fuente de energía radiante continua de intensidad tal que no varíe apreciablemente con la longitud de onda. Esta radiación es consecuencia de una excitación de átomos y moléculas.

Los espectros se han registrado como la función de Kubelka-Munk, $F(R)$ frente a longitud de onda (λ). El equipo empleado es un espectrofotómetro UV-Visible Varian modelo Cary 500 Scan.

3.4.3. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Se trata de una técnica de fisisorción de gases que permite obtener información sobre las propiedades texturales del catalizador. Para llevar a cabo el análisis, en primer lugar se realiza una desgasificación adecuada de la muestra y a continuación se hace pasar el gas de análisis, en este caso un flujo caliente de N_2 . Se deja en contacto con la muestra el tiempo suficiente para que ésta quede saturada (tiempo de equilibrado) y se toman datos de la cantidad de gas adsorbido en el sólido para diferentes presiones parciales de adsorbato a temperatura constante. De este modo se genera la isoterma de adsorción.

El cálculo del área superficial se ha realizado empleando el modelo teórico de la ecuación B.E.T., que fue obtenido por Brunauer, Emmett y Teller para explicar la adsorción en multicapas. En él se realiza una linealización de la isoterma entre los valores de presión relativa 0.05-0.15.

$$\frac{1}{n^a(1-P)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a C} \left[\frac{1-P}{P} \right]$$

El equipo empleado es un modelo ‘Micromeritics Tristar 3000’ por fisisorción de nitrógeno a 77 K.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN EN EL SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Con el objetivo de establecer las condiciones óptimas de reacción, en primer lugar se estudiaron las condiciones de irradiación.

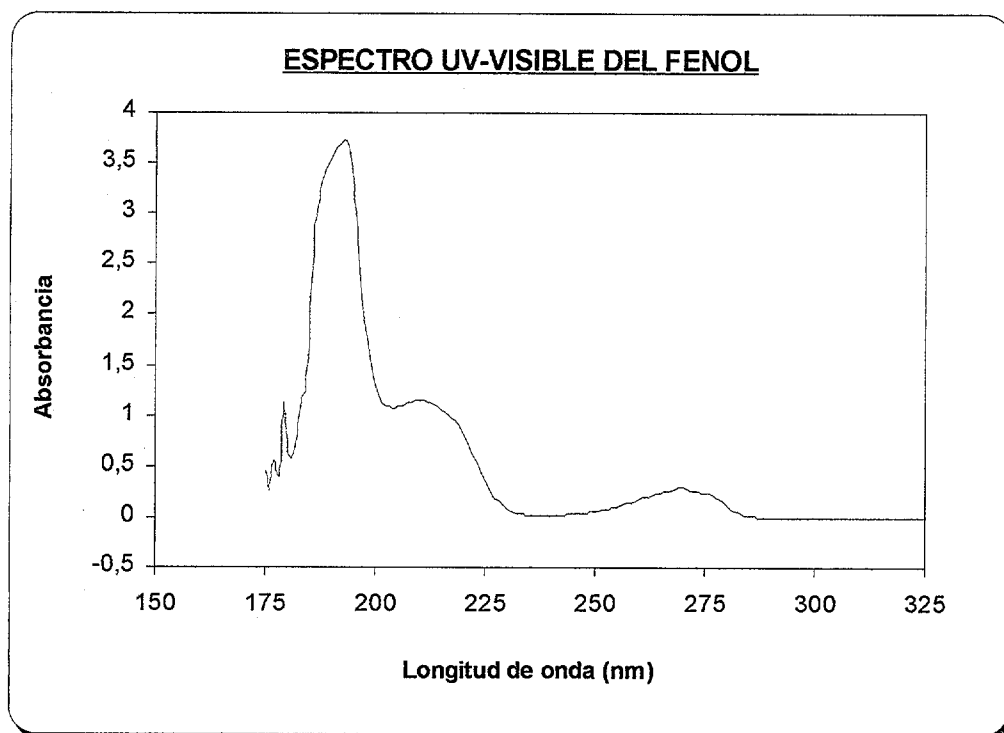


Figura 5.1. Espectro UV-Visible del fenol 10 ppm

En la Figura 5.1. se muestra el espectro UV-visible del fenol con concentración 10 ppm. En él se puede observar que presenta tres bandas de absorción: 191, 209 y 269 nm. La absorción de radiación en ese intervalo espectral produce la fotólisis del compuesto orgánico.

Como fuente de radiación se ha empleado dos lámparas diferentes, una de la marca comercial Heraeus (TQ 150 de media presión y 150 W), cuyo espectro de emisión aparece en la Figura 5.2., y otra de la marca comercial Helios (85P 501 I 5, modelo UV 12F, 125 W) (espectro no disponible).

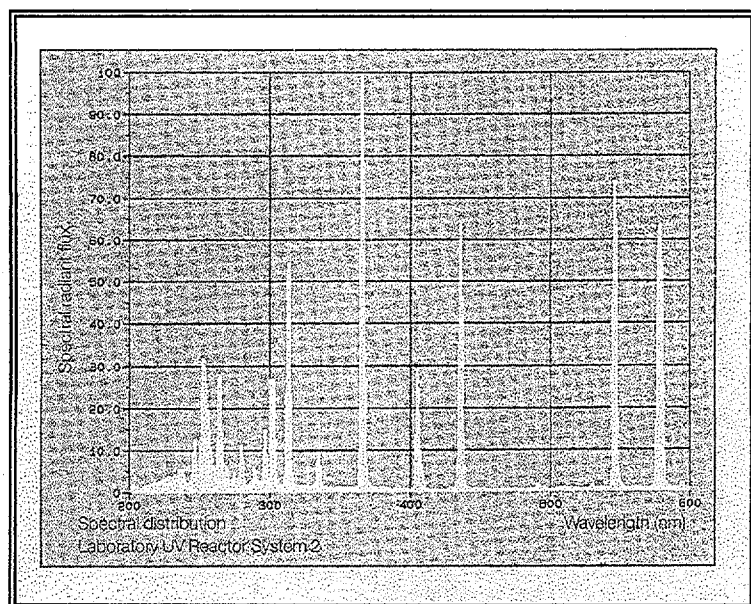


Figura 5.2. Espectro de emisión de la lámpara Heraeus TQ 150

Ambas lámparas tienen sus máximos de emisión aproximadamente a 365 nm, valor que se corresponde con la energía del “band gap” del TiO_2 . Esto permite que se dé en el semiconductor la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, y por tanto puedan llevarse a cabo procesos fotocatalíticos. Pero como puede observarse en la Figura 5.2., la lámpara Heraeus también presenta bandas de emisión a longitudes de onda menores, lo que produciría la fotólisis del fenol. Para evitar esto, se ha interpuesto un filtro de sulfato de cobre entre la lámpara y el medio de reacción, ya que éste absorbe radiación de longitudes de onda menores a 300 nm, que son las que producirían la fotólisis del fenol.



5.1.1. OXIDACIÓN DE FENOL EN AUSENCIA DE CATALIZADOR

Se ha estudiado el efecto de la irradiación UV y de la presencia de oxígeno en la oxidación del fenol cuando no se añade catalizador en el medio de reacción.

5.1.1.1. EFECTO DE LA IRRADIACIÓN UV

Para comprobar si se produce degradación de fenol en ausencia de irradiación UV se ha realizado una reacción en ausencia de catalizador y de irradiación UV, partiendo de una disolución de fenol de concentración 100 ppm, cuyos resultados se presentan en la figura 5.3.

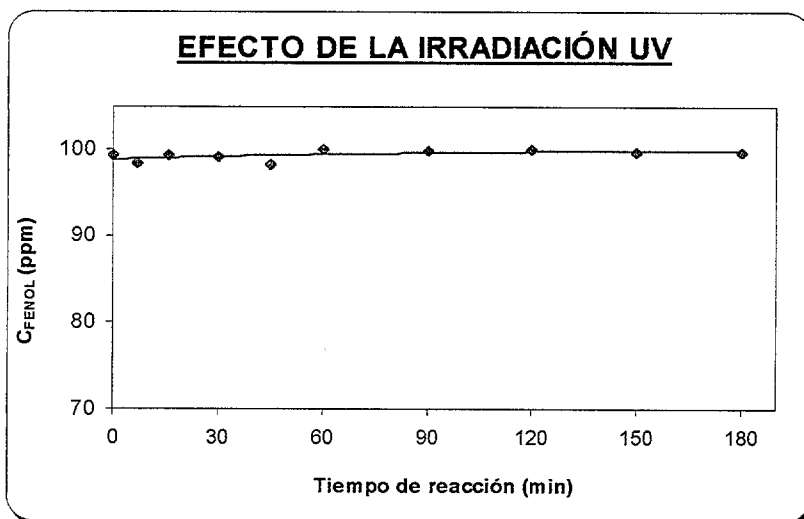


Figura 5.3. Degradación de fenol. Reacción blanco sin irradiación UV

Los resultados indican que el fenol no se degrada en ausencia de catalizador e irradiación UV aunque haya suficiente oxígeno en el medio.

Para comprobar si se produce degradación fotocatalítica del compuesto orgánico se han llevado a cabo dos reacciones en ausencia de catalizador empleando dos lámparas de irradiación UV diferentes. En primer lugar, se ha utilizado la lámpara de Helios (85P 504 I 5, UV 12F).

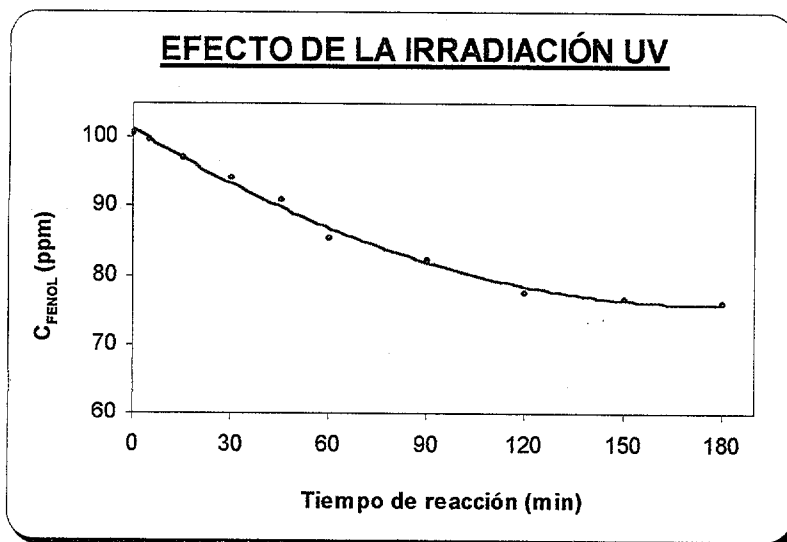


Figura 5.4. Degradación de fenol. Irradiación con lámpara UV Helios

Los resultados que se presentan en la figura 5.4. demuestran que esta lámpara produce degradación fotocatalítica del compuesto orgánico. Esto se debe a que la lámpara emite mayor cantidad de radiación de longitud de onda menor a 365 nm que la que es capaz de absorber el filtro de sulfato de cobre.

Para poder aislar el efecto del catalizador se debe evitar la fotólisis, por ello se ha empleado la lámpara de Heraeus TQ 150 de descarga de mercurio de presión media con filtro de sulfato de cobre. Los resultados conseguidos con esta lámpara se muestran en la figura 5.5.

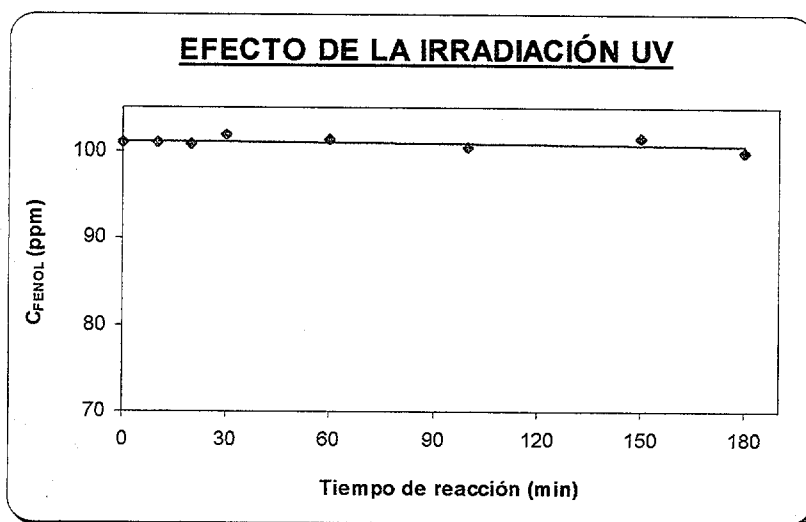


Figura 5.5. Degradación de fenol. Irradiación con lámpara Heraeus TQ 150

En dicha figura se observa que cuando se emplea esta lámpara no se produce degradación fotocatalítica de fenol, por ello se ha empleado como fuente de irradiación UV en el resto de los experimentos realizados.

5.1.1.2. EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO

Para estudiar como afecta la presencia de oxígeno a la degradación fotocatalítica del fenol se han llevado a cabo dos reacciones en presencia de radiación UV, una en presencia de oxígeno y otra en ausencia de dicho gas. Los resultados se presentan en la Figura 5.6.

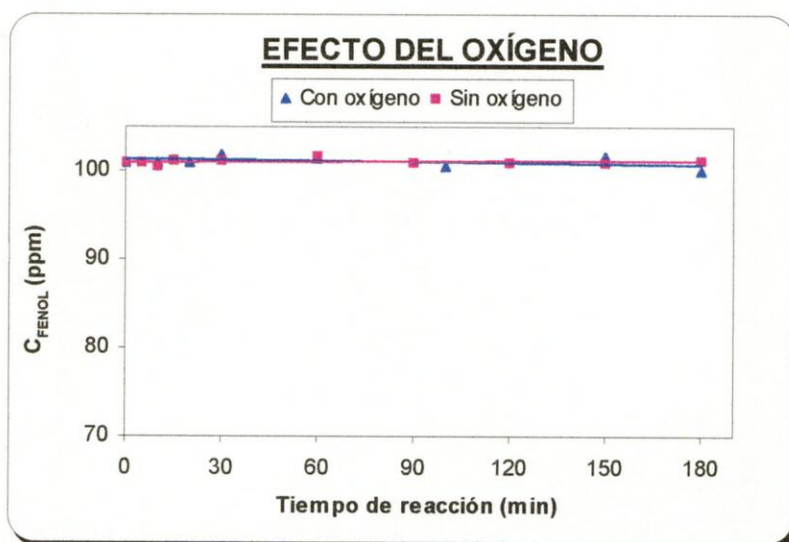


Figura 5.6. Efecto del oxígeno en la degradación de fenol

Los resultados demuestran que la presencia de oxígeno en ausencia de catalizador no produce degradación de fenol.

5.1.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON CATALIZADOR EN AUSENCIA DE IRRADIACIÓN UV

Con el objetivo de comprobar si se produce adsorción de fenol en el catalizador TiO_2 P-25 Degussa, se ha llevado a cabo una reacción partiendo de una disolución de fenol de concentración 100 ppm, en presencia de 1 g/l de catalizador, con oxígeno y agitación, pero en ausencia de irradiación UV.

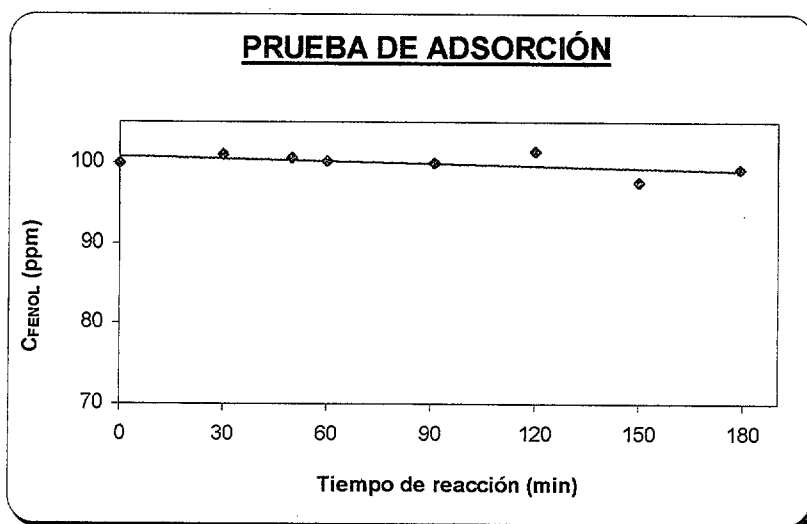


Figura 5.7. Prueba de adsorción de fenol en TiO_2 P-25 Degussa

Los resultados que se presentan en la Figura 5.7. indican que no se produce adsorción significativa de fenol en el catalizador.

Una vez descartada la fotólisis directa del fenol y su adsorción en el catalizador en las condiciones de reacción empleadas, cualquier disminución de fenol que se observe en las reacciones que se presentan a continuación han de ser atribuidas al proceso fotocatalítico.

5.1.3. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL

De acuerdo con el estudio de Devlin (Devlin y col., 1984), el fenol se degrada fotocatalíticamente según el siguiente mecanismo de reacción.

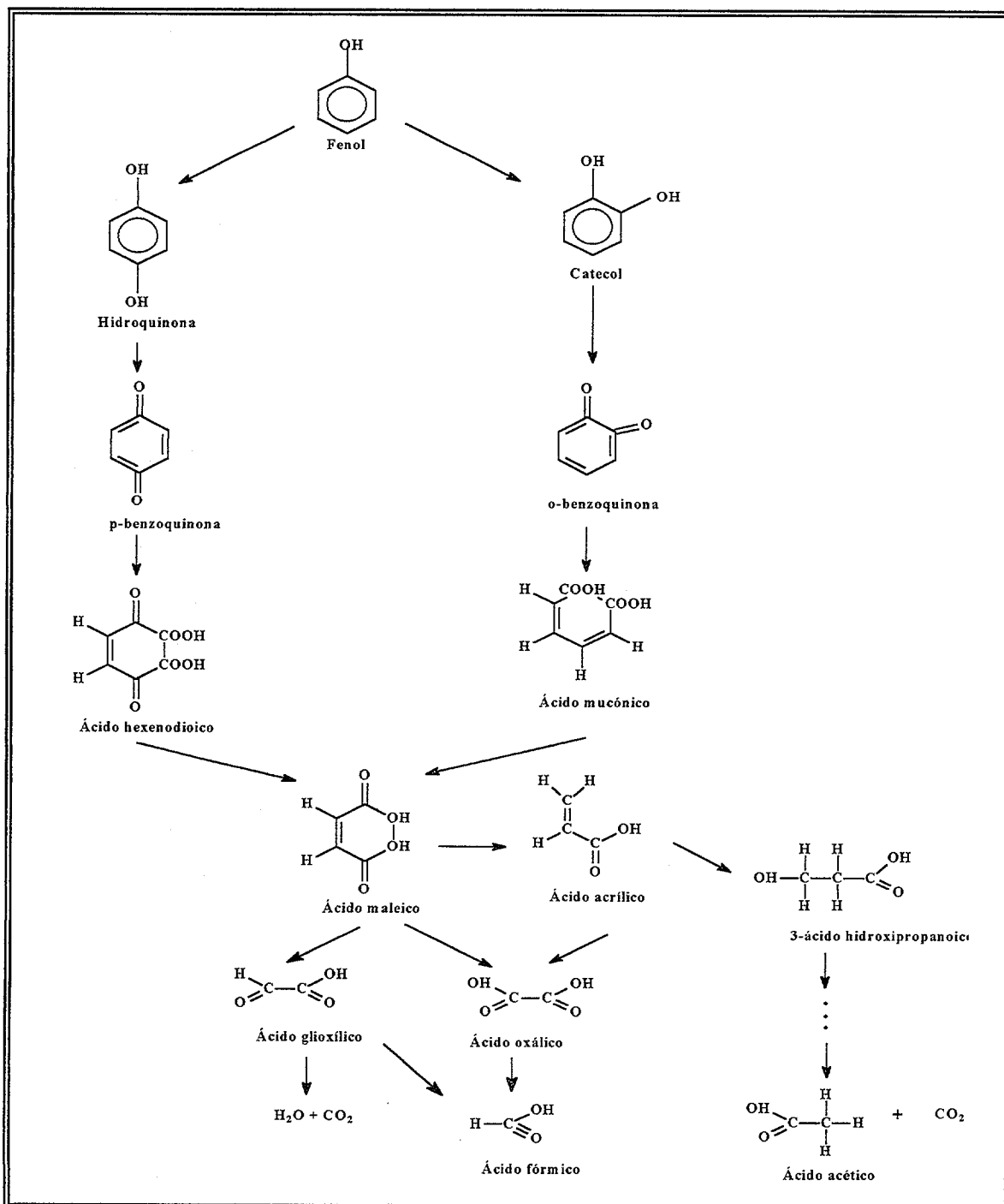


Figura 5.8. Mecanismo de degradación fotocatalítica del fenol

Con un tiempo prolongado de reacción se obtienen como productos finales H_2O y CO_2 . De este modo, se consigue la degradación total del fenol.

Se ha realizado en primer lugar una reacción partiendo de una disolución de fenol de concentración 100 ppm, en presencia de radiación UV, oxígeno y agitación, y con una concentración de catalizador TiO_2 P-25 Degussa de 1 g/l. La reacción se ha llevado a cabo a $pH = 3.5$, puesto que según distintos artículos (Butler y col., 1993; Augugliano y col., 1988), los máximos rendimientos se alcanzan cuando se trabaja a dicho pH .

La evolución de la concentración de fenol con el tiempo se presenta en la Figura 5.9.

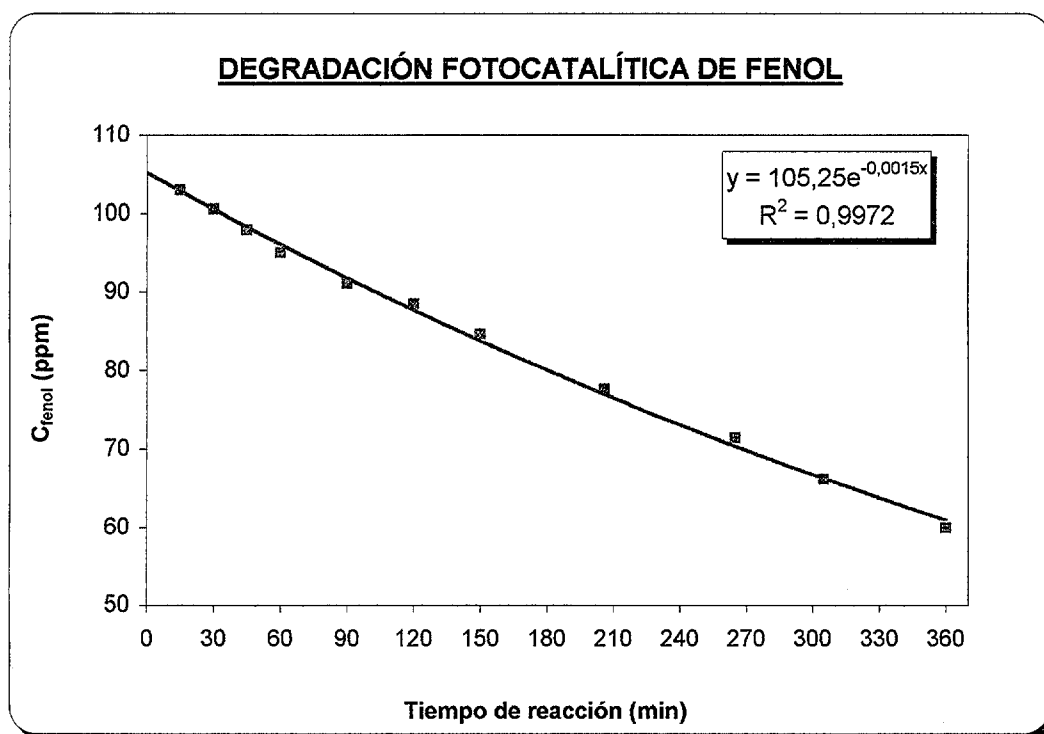


Figura 5.9. Degradación fotocatalítica del fenol

En dicha figura puede observarse que tras 6 horas de reacción se consigue una conversión del fenol del 43%. Las muestras de reacción se han analizado con cromatografía de líquidos y se han detectado distintos productos, entre ellos, catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácido oxálico, maleico y acético. Las concentraciones de

catecol e hidroquinona se han cuantificado a partir de sus respectivas rectas de calibrado. Los resultados se muestran en la Figura 5.10.

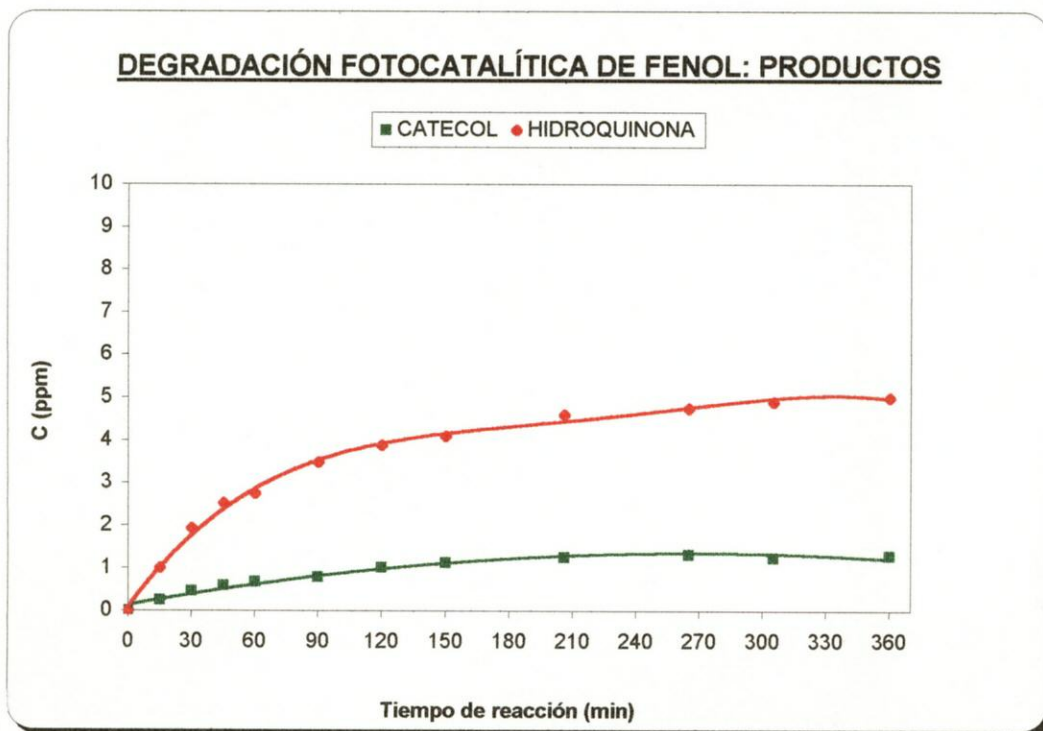


Figura 5.10. Formación de catecol e hidroquinona

La tendencia de ambos productos indica que con un mayor tiempo de reacción la concentración de ambos comienza a disminuir. Esto se debe a que se degradan en otros productos tales como el ácido maleico, oxálico y acético y finalmente CO_2 y H_2O , según el mecanismo de reacción propuesto en la Figura 5.8.

El ajuste de la evolución de la concentración de fenol con el tiempo de la Figura 5.9. se presenta en la siguiente ecuación:

$$C = 105.25 \cdot e^{-0.0015 \cdot t}$$

Lo que pone de manifiesto que la descomposición del fenol sigue una cinética de primer orden.

Los resultados de este experimento previo ponen de manifiesto la viabilidad de la fotocatalisis como método para la degradación de fenol de aguas residuales, si bien es necesario optimizar las condiciones de reacción para mejorar los resultados que se obtienen cuando se emplea dióxido de titanio P-25 Degussa como fotocatalizador.

5.1.3.1. EFECTO DE LA MASA DE CATALIZADOR

Se ha llevado a cabo un estudio con el fin de determinar la influencia de la cantidad de catalizador TiO_2 P-25 Degussa sobre la degradación de una disolución de fenol de concentración 100 ppm, en presencia de radiación UV, oxígeno y agitación. Se ha probado con un intervalo de masas de catalizador comprendido entre 0.01 y 1 g/l. Las reacciones se han realizado durante 3 horas y a $\text{pH}=3.5$.

La evolución de la concentración de fenol con el tiempo para cada una de las concentraciones de catalizador se presenta en la Figura 5.11.

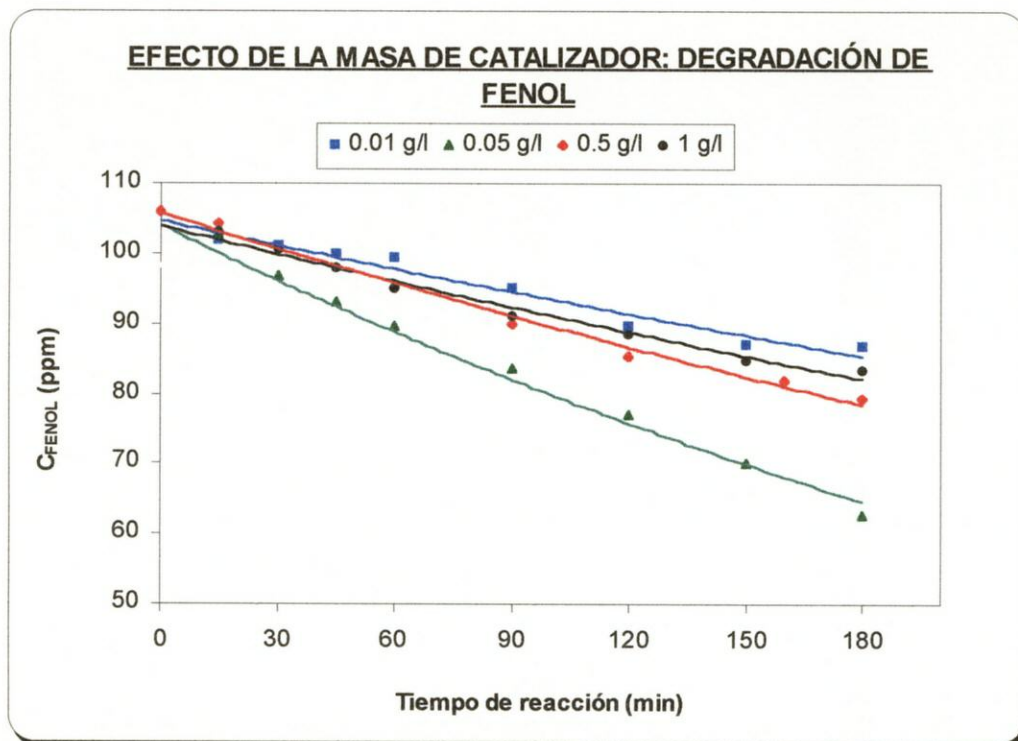


Figura 5.11. Degradación fotocatalítica del fenol. Efecto de la masa de catalizador

Tabla 5.1. Constantes cinéticas de las reacciones de degradación de fenol

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)
0,01	0,0011
0,05	0,0026
0,5	0,0017
1	0,0013

La masa óptima de trabajo es 0.05 g de catalizador. Una masa superior provoca el apantallamiento de las partículas de catalizador impidiendo un buen aprovechamiento de la radiación UV, así como un buen acceso de los reaccionantes a la superficie del mismo. Según aumenta la masa, este efecto es más acusado y por tanto la degradación del fenol conseguida es menor. Una masa de catalizador inferior a 0.05 g es insuficiente para conseguir una buena actividad, ya que la superficie específica total disponible no es suficiente.

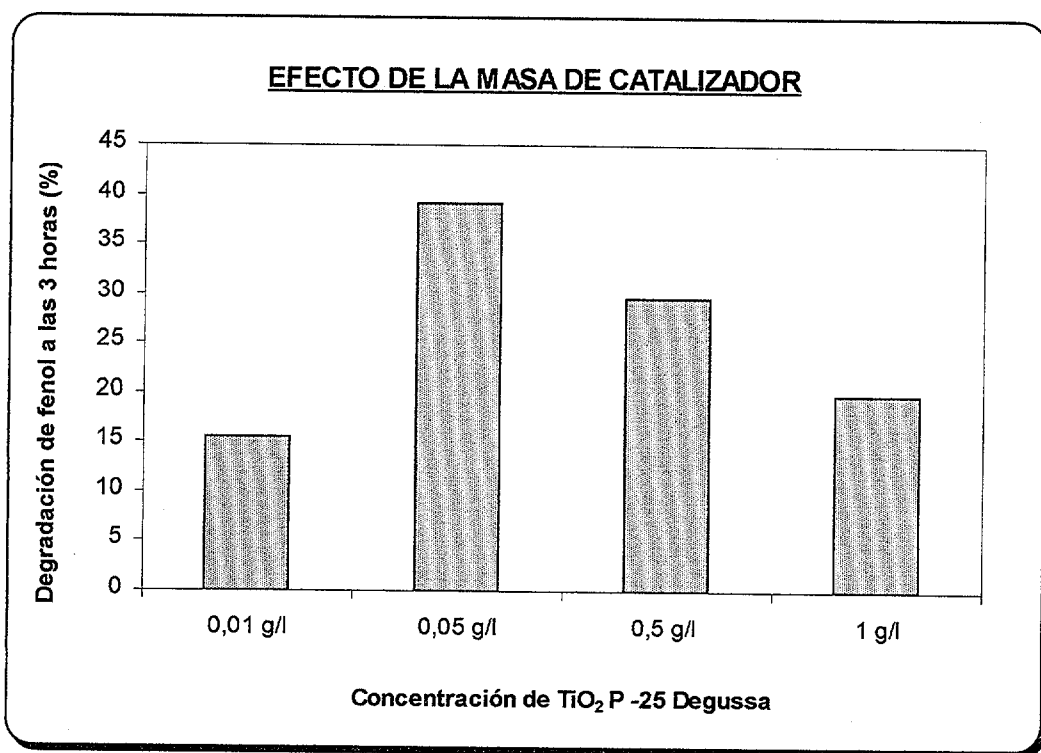


Figura 5.12. Eliminación de fenol tras 3 horas de reacción



Tras tres horas de reacción con una concentración de catalizador de 0.05 g/l se alcanza una degradación de fenol del 42%. Los peores resultados se obtienen cuando se trabaja con 0.01g/l de catalizador consiguiendo el 16% de eliminación del compuesto orgánico de partida.

Se ha cuantificado la evolución de dos productos de reacción: catecol e hidroquinona. (Figura 5.13 y 5.14).

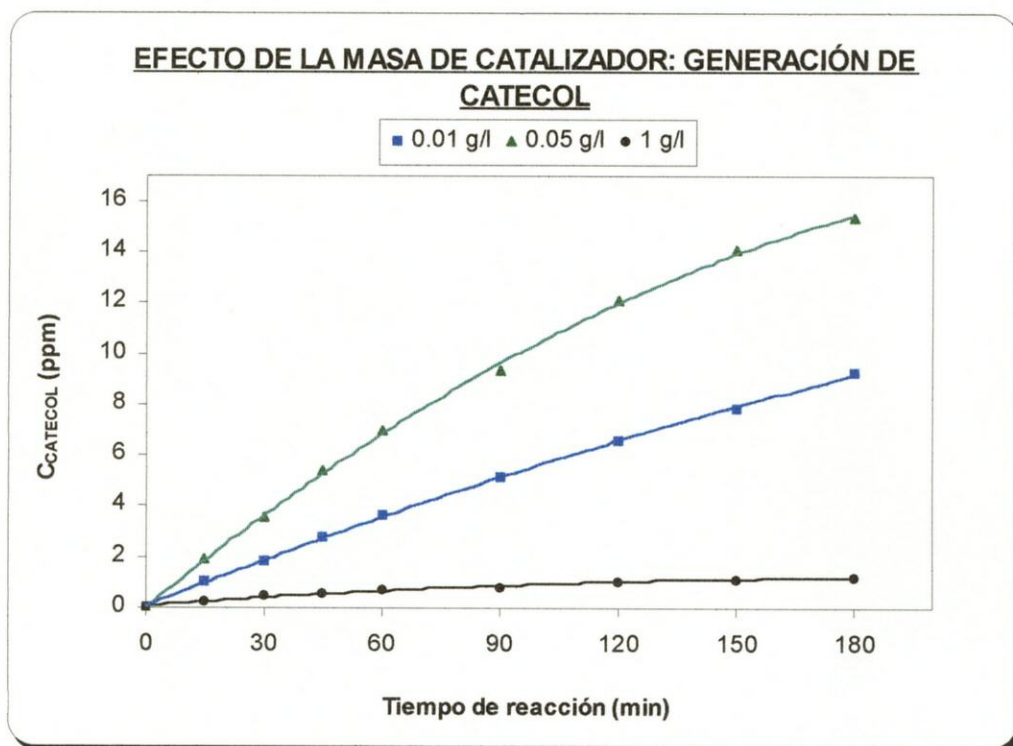


Figura 5.13. Formación de catecol. Efecto de la masa de catalizador

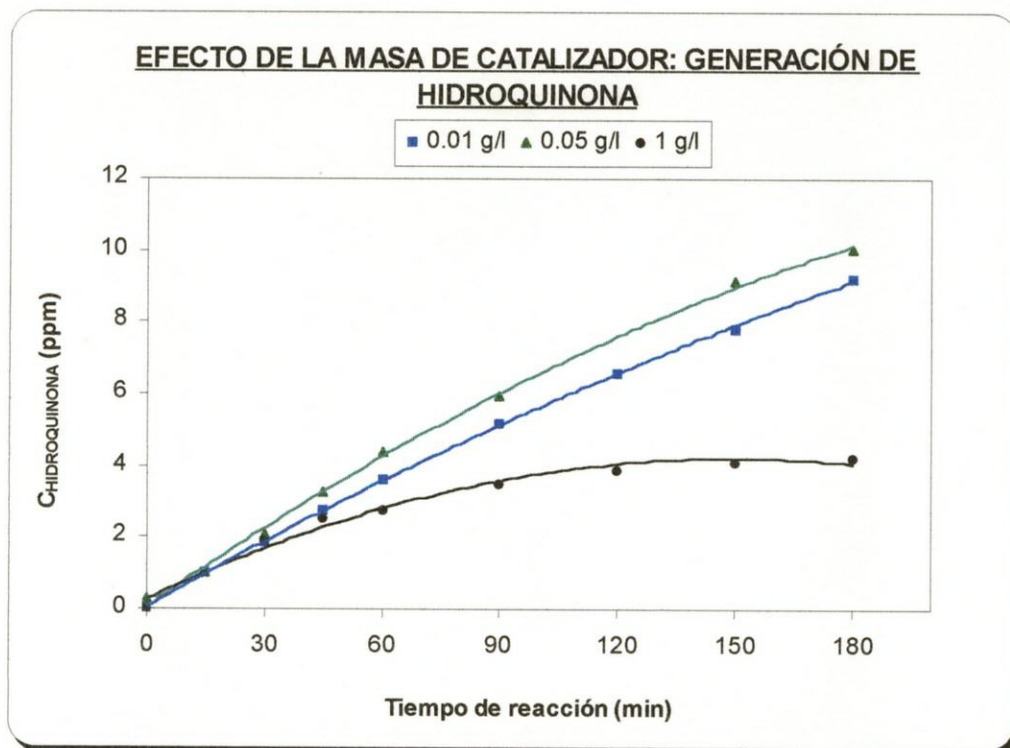


Figura 5.14. Formación de hidroquinona. Efecto de la masa de catalizador

Ambos productos son intermedios de reacción inestables y son degradados fotocatalíticamente. La tendencia de los dos compuestos es creciente, pero la cinética de formación no es exponencial como la de desaparición de fenol. Esto indica que ambos compuestos desaparecen tras su generación por la transformación en otros productos de reacción, según el mecanismo presentado en la Figura 5.8.

5.1.3.2. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para comprobar cuál es la velocidad de agitación óptima se han llevado a cabo tres experimentos variando este parámetro y partiendo en los tres casos de una disolución de fenol de concentración 90 ppm a pH=3.5. Una de las pruebas se ha realizado sin agitación, otra con agitación media y la última con agitación alta. Se ha utilizado una masa de catalizador TiO_2 P-25 Degussa de 0.05 g/l puesto que previamente se ha comprobado que es la que permite obtener mejores resultados. En las Figura 5.15. y 5.16. se presenta la comparación entre los tres experimentos.

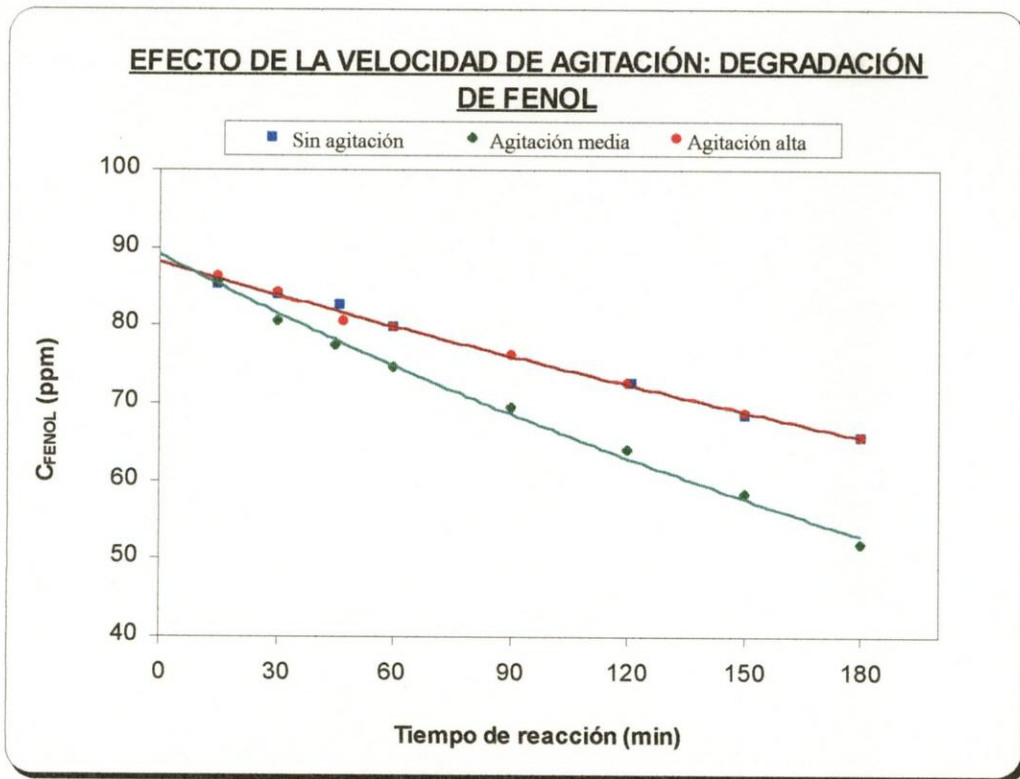


Figura 5.15. Degradación fotocatalítica de fenol. Efecto de la velocidad de agitación

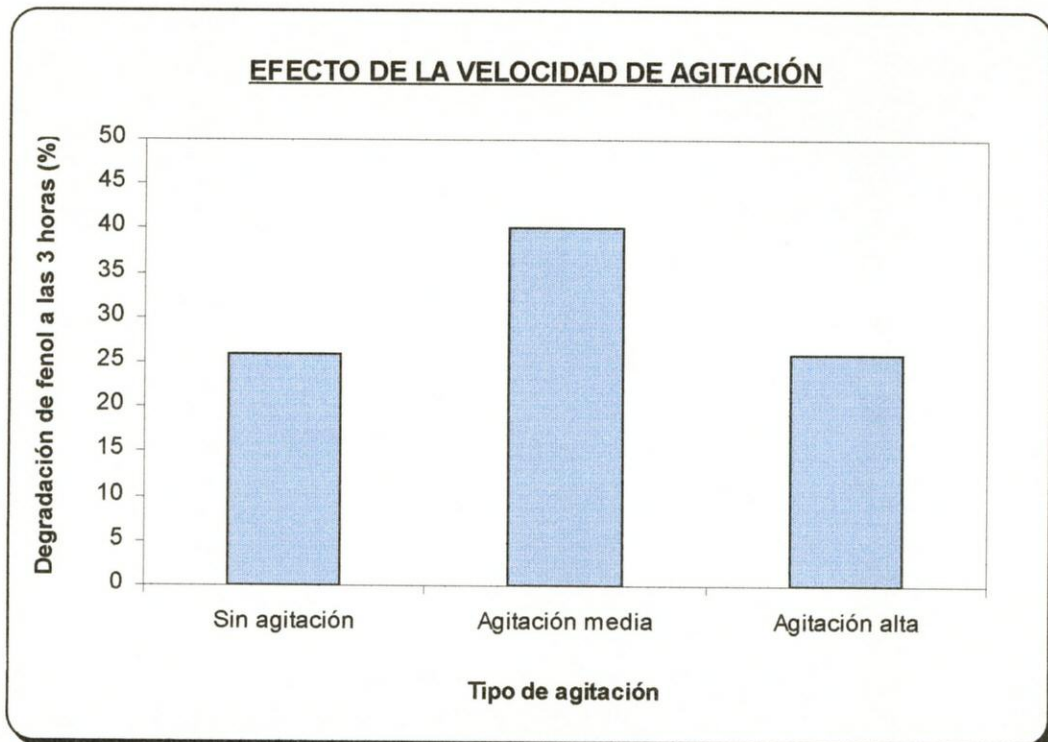


Figura 5.16. Eliminación de fenol a las 3 horas de reacción

Cuando se trabaja con velocidad de agitación media se consigue una degradación del fenol del 42% tras tres horas de reacción, mientras que cuando no existe agitación o la agitación es demasiado alta tan sólo se alcanza el 26% de la eliminación del compuesto orgánico.

En ausencia de agitación la actividad es baja porque el catalizador no está homogéneamente repartido en todo el volumen de reacción, de modo que parte puede quedarse en el fondo del reactor. Esto hace que la accesibilidad de los reaccionantes a la superficie del catalizador sea difícil.

Para una velocidad de agitación elevada el rendimiento de la degradación del fenol disminuye hasta valores coincidentes con los alcanzados en ausencia de agitación. Esto puede explicarse por la formación de un vórtice pronunciado que hace que la velocidad relativa entre las partículas de catalizador y el fluido disminuya sustancialmente, ya que las partículas sólidas giran en paralelo sin que haya una adecuada mezcla en el sistema de reacción.

Se ha cuantificado la evolución de dos productos de reacción: catecol e hidroquinona. (Figura 5.18 y 5.19).

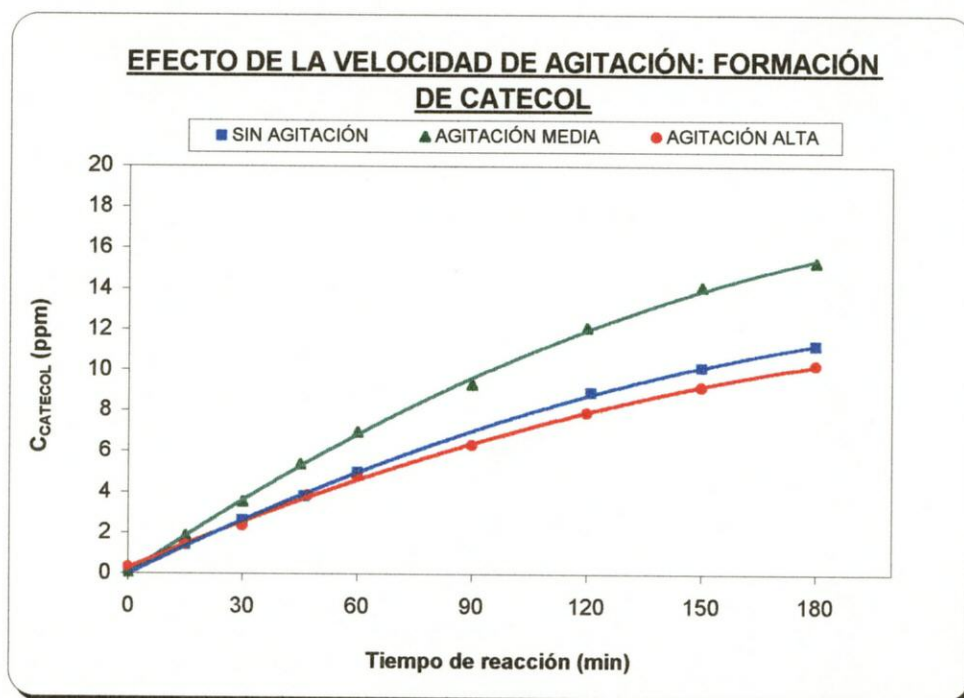


Figura 5.17. Formación de catecol. Efecto de la velocidad de agitación

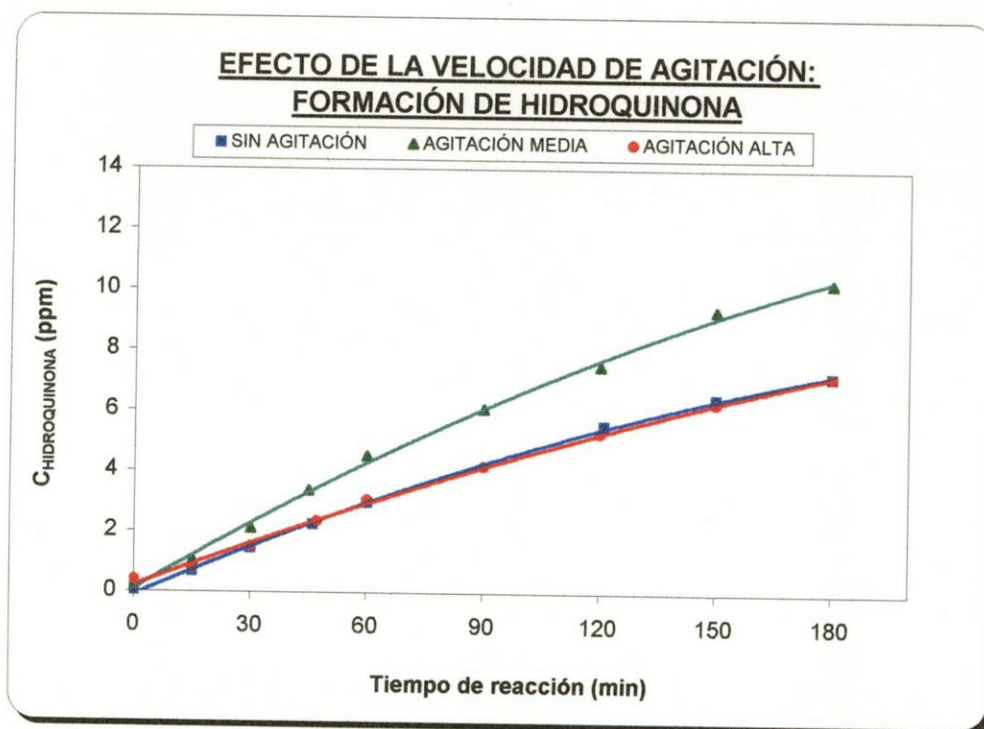


Figura 5.18. Formación de hidroquinona. Efecto de la velocidad de agitación

La formación de catecol e hidroquinona es mayor cuando se trabaja con velocidad de agitación media. Las cantidades obtenidas de ambos productos son similares cuando se trabaja sin agitación y con velocidad de agitación alta.

5.1.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

Se ha realizado un estudio para determinar la influencia de la concentración de oxígeno. Todos los experimentos se han llevado a cabo a partir de una disolución de fenol de concentración 100 ppm, con agitación media, en presencia de 0.05 g/l de catalizador y a pH 3.5.

Se han realizado tres experimentos. Uno de ellos se ha llevado a cabo utilizando como fuente de oxígeno aire y otro empleando oxígeno puro. El tercero se ha realizado en ausencia de oxígeno borboteando para ello nitrógeno en la suspensión. Con este estudio se pretende comprobar, por un lado, si el oxígeno que aporta el aire es suficiente o es necesario emplear oxígeno puro, y por otro, si en presencia de nitrógeno se produce degradación fotocatalítica del fenol.

Los resultados obtenidos en los tres experimentos se presentan en la Figura 5.19.

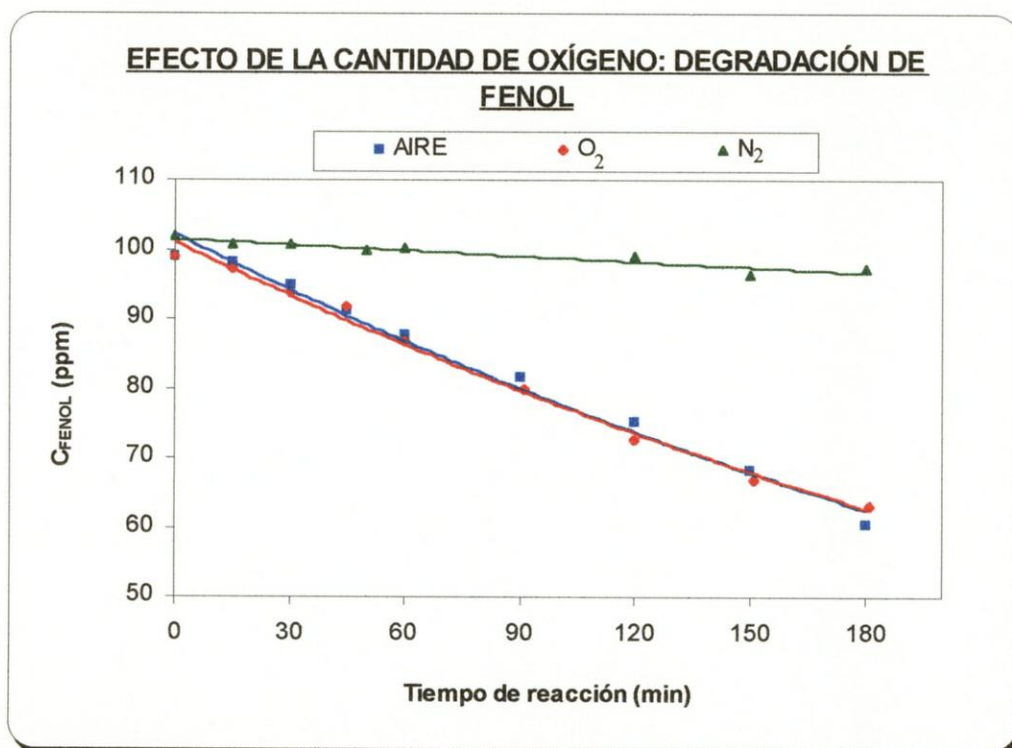


Figura 5.19. Degradación fotocatalítica de fenol. Efecto de la cantidad de oxígeno

Tabla 5.2. Constantes cinéticas de las reacciones de degradación de fenol

Cantidad de oxígeno	k (min ⁻¹)
Aire	0,0026
Oxígeno puro	0,0026
Nitrógeno	0,0003

En la Figura 5.19. puede apreciarse como los resultados alcanzados cuando se emplea como fuente de oxígeno aire u oxígeno puro son similares. Esto indica que la cantidad de oxígeno que aporta el aire es suficiente para que se produzca la degradación del fenol. Los resultados también indican que un exceso de oxígeno no incrementa la eliminación fotocatalítica del compuesto orgánico. El oxígeno actúa como captador de los electrones que migran desde la banda de conducción a la superficie del catalizador y de este modo se generan iones superóxido. Estos iones pueden captar protones del medio y formar iones hidropéroxido que también pueden actuar como oxidantes del compuesto orgánico.

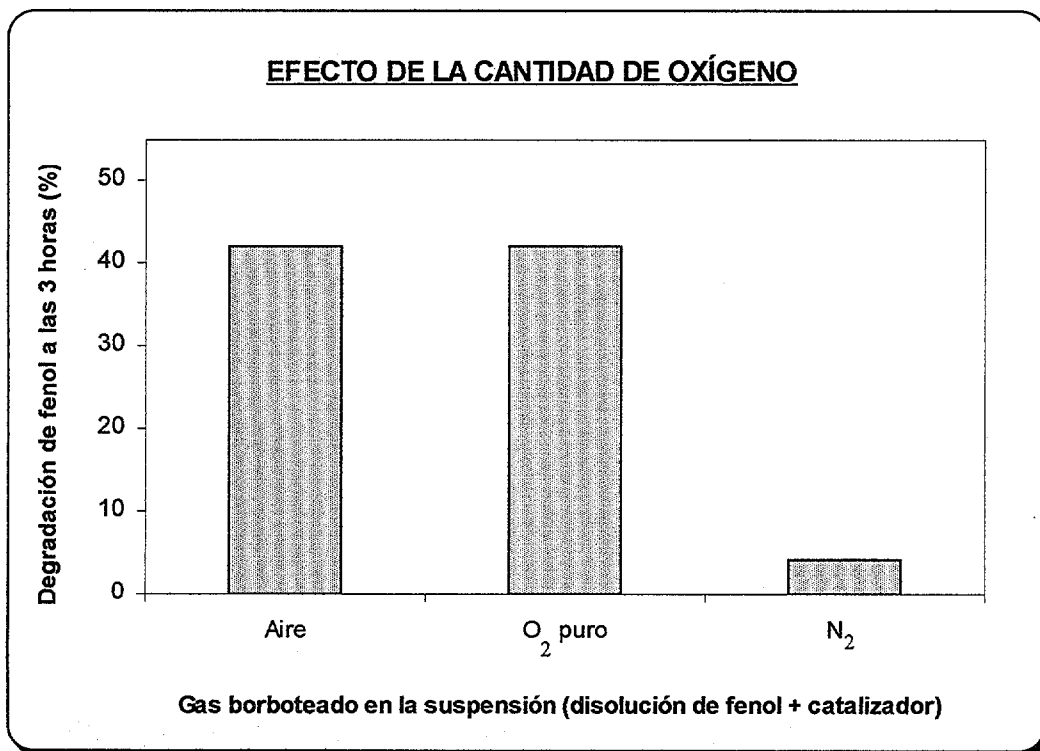
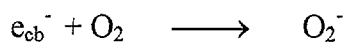


Figura 5.20. Eliminación de fenol a las 3 horas de reacción

La conversión de fenol que se alcanza tras 3 horas de reacción cuando se emplea como fuente de oxígeno aire u oxígeno puro es del 42 %. Cuando la reacción se lleva a cabo con N₂ se produce una pequeña degradación del fenol (4 %). El N₂ es un gas inerte y no es capaz de captar los electrones que se encuentran en la superficie de las partículas de catalizador. Al no existir un agente capaz de capturarlos, se favorecen los procesos de recombinación entre los huecos y electrones fotogenerados. El resultado es una drástica disminución de la actividad fotocatalítica como queda puesto de manifiesto en las Figura 5.19. y 5.20.

5.1.3.4. EFECTO DEL pH

El pH de la disolución determina la carga superficial del semiconductor y la cantidad de sustrato que será transformada. Este efecto se ha estudiado en un intervalo de pH entre 3.5 y 11, para una disolución de fenol de 100 ppm con una concentración de catalizador de 0.05 g/l, agitación media y burbujeo de aire como fuente de oxígeno. Los resultados se presentan en la Figura 5.21.

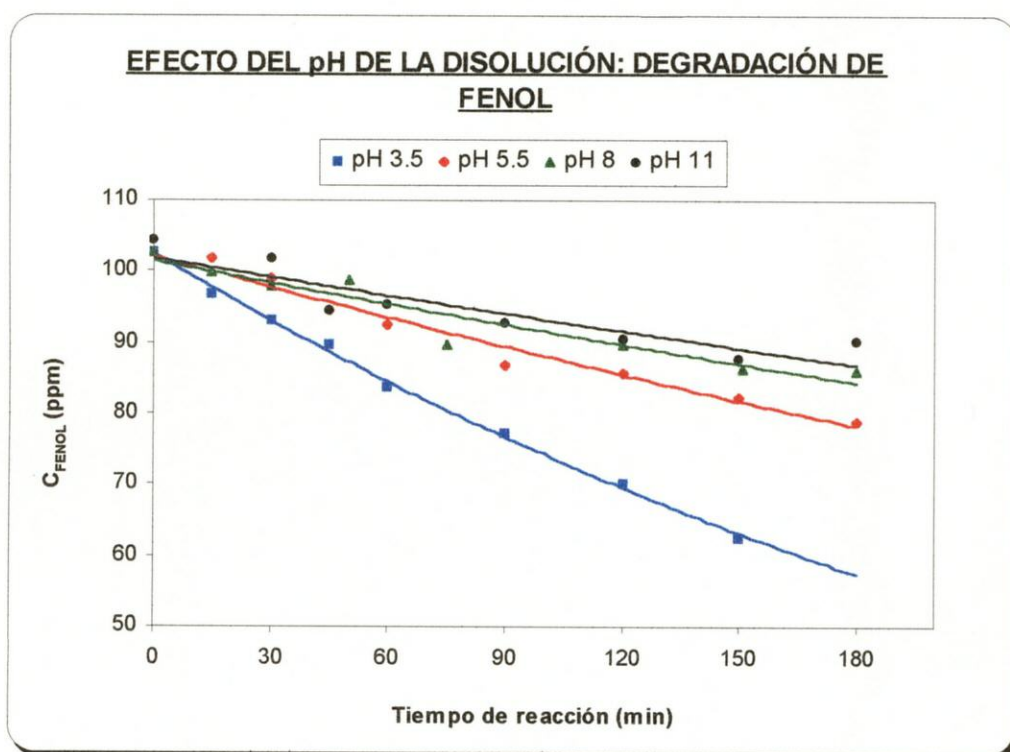


Figura 5.21. Degradación fotocatalítica del fenol. Efecto del pH

Como puede observarse, la conversión del fenol aumenta según se disminuye el valor del pH.

En medio ácido, los iones superóxido generados cuando las moléculas de oxígeno capturan los electrones que migran de la banda de conducción a la superficie de catalizador pueden reaccionar con los protones del medio y generar iones hidróperóxido que también actúan como oxidantes. Según aumenta del pH del medio la cantidad de protones es menor y por tanto el conjunto de iones hidróperóxido generados también disminuye.

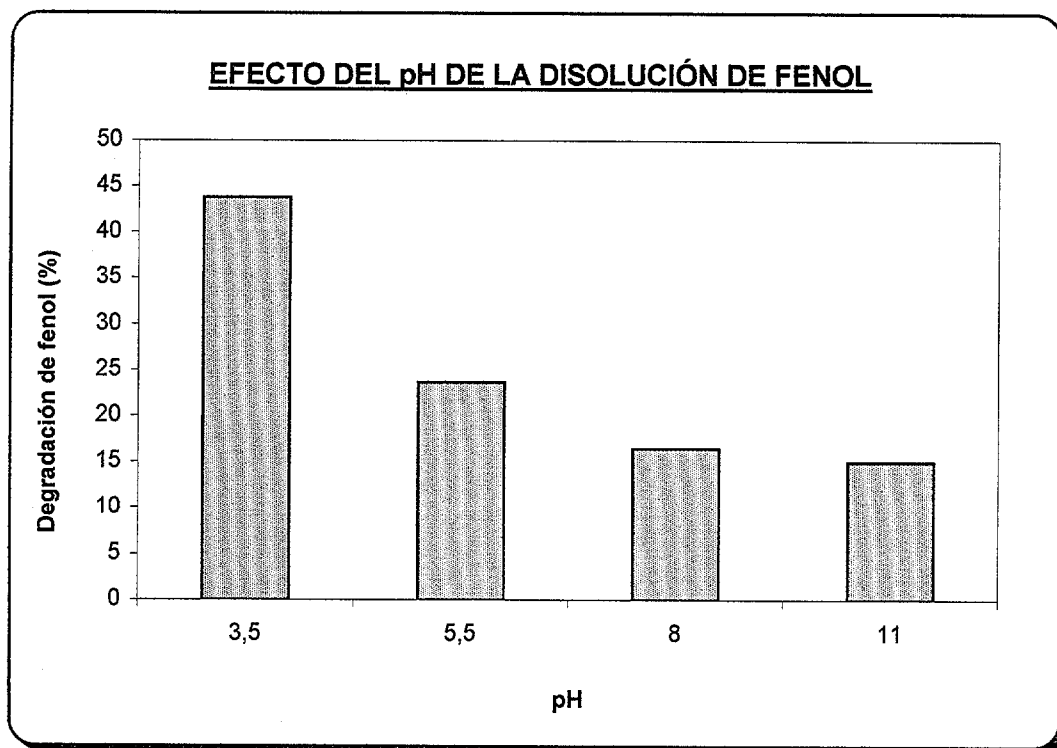


Figura 5.22. Eliminación de fenol a las 3 horas de reacción

En la figura 5.22 se presenta la variación de la conversión del fenol al cabo de 3 horas de reacción para diferentes valores de pH. Puede observarse que trabajando a $\text{pH} = 3.5$ se consigue una degradación de fenol del 42 %. La eliminación de este compuesto orgánico disminuye según aumenta el pH hasta alcanzar una conseguir una degradación del 14% cuando se trabaja a $\text{pH} = 11$.

5.1.3.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL

Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de fenol en la fotodegradación de este compuesto orgánico. Este estudio se ha realizado para tres concentraciones iniciales de fenol diferentes (100, 50 y 15 ppm). Los tres experimentos se han llevado a cabo con las mismas condiciones experimentales: 0.05 g/l de TiO_2 P-25 Degussa, pH 3.5, agitación a velocidad media y borboteo de aire como fuente de oxígeno. La variación de la concentración de fenol con el tiempo se presenta en la figura 5.23. para los tres experimentos.

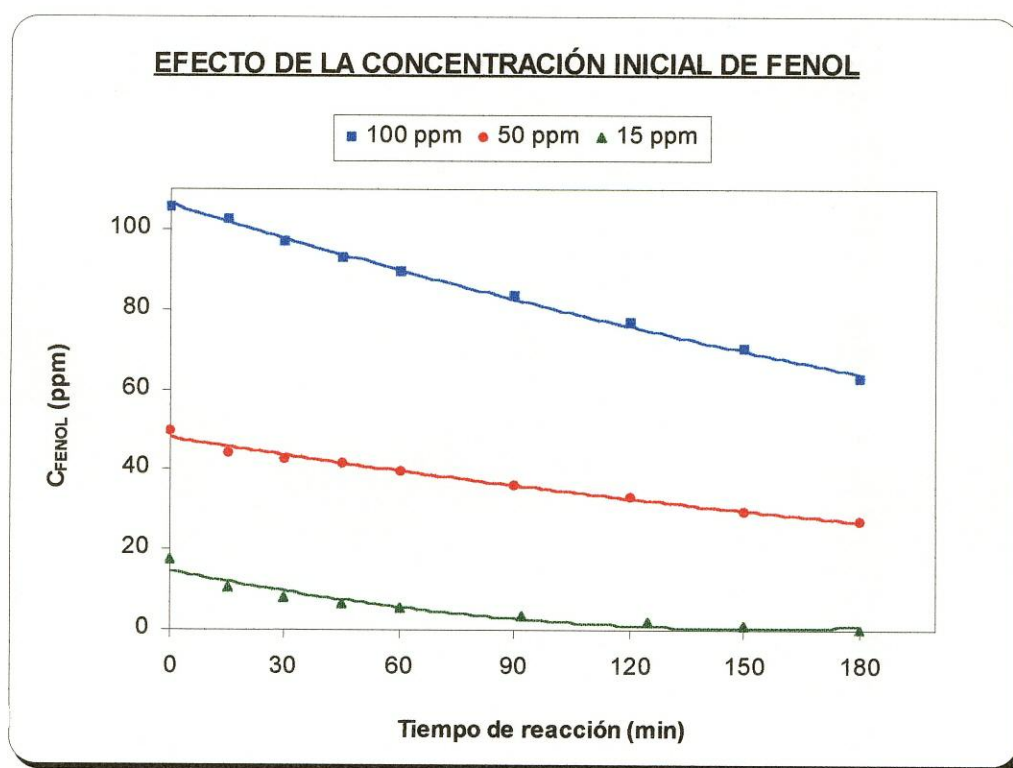


Figura 5.23. Degradación fotocatalítica de fenol. Efecto de la concentración inicial de fenol

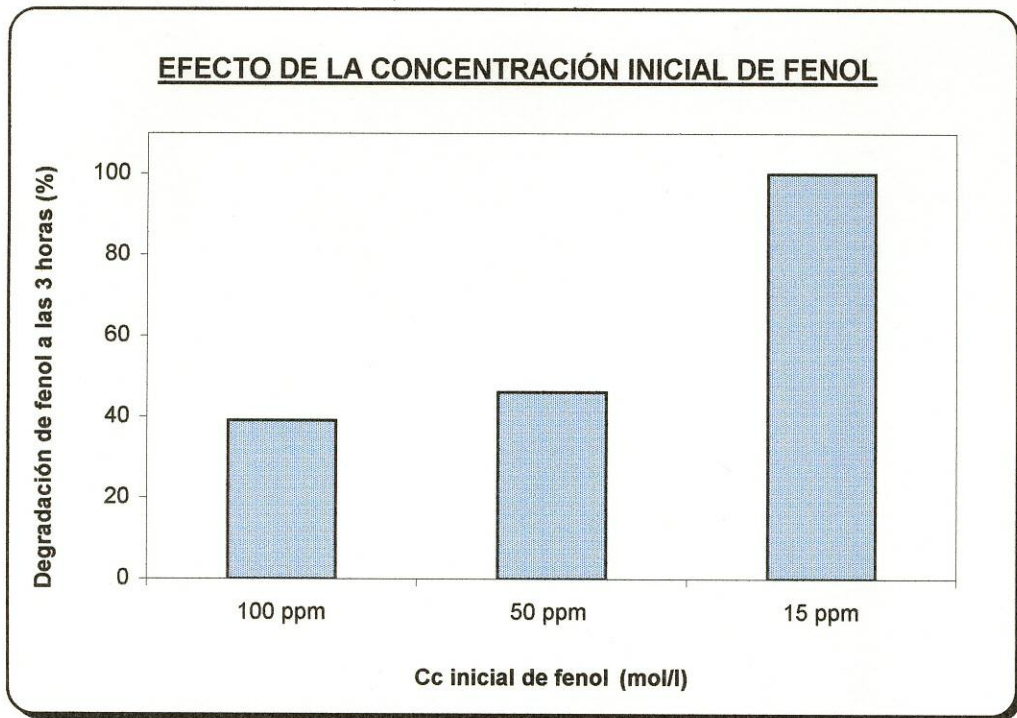


Figura 5.24. Eliminación de fenol a las 3 horas de reacción

Como en previos experimentos la desaparición de fenol sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración de fenol. Cuanto menor es la concentración inicial de fenol, la conversión del mismo es mayor.

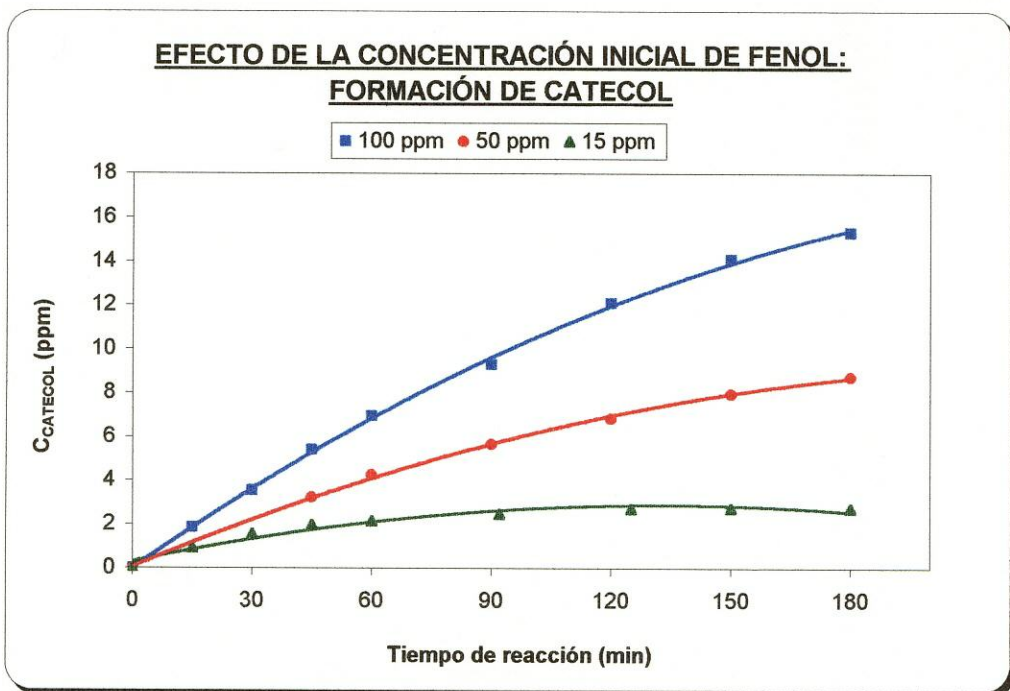


Figura 5.25. Formación de catecol. Efecto de la concentración inicial de fenol

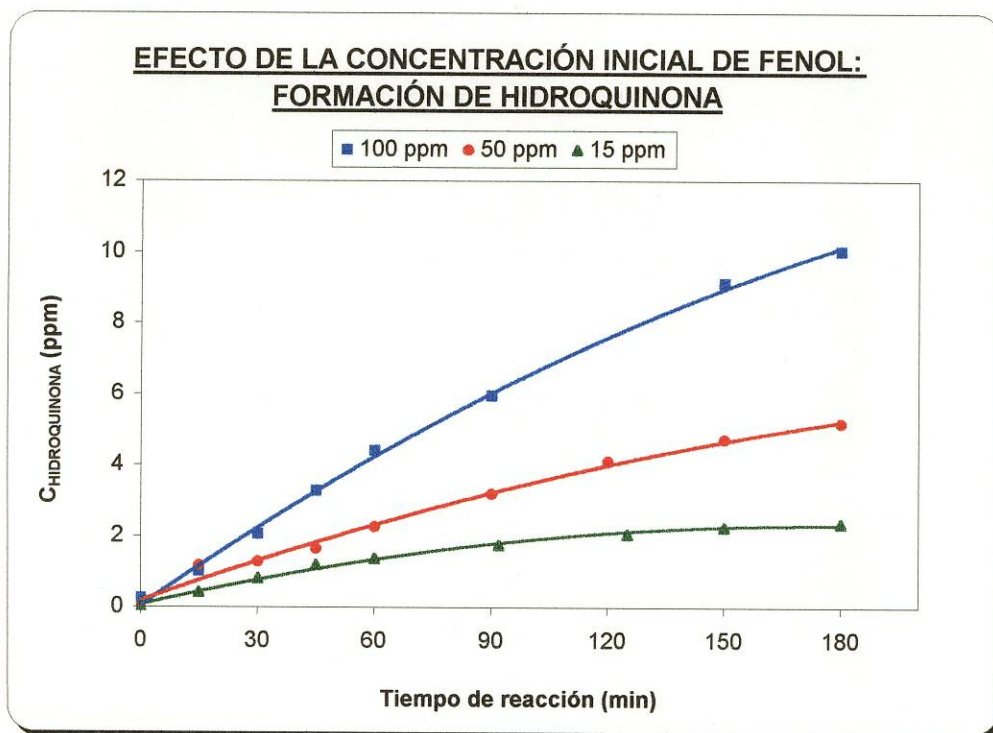


Figura 5.26. Formación de hidroquinona. Efecto de la concentración inicial de fenol

En las Figuras 5.25. y 5.26. se presentan las concentraciones de catecol e hidroquinona obtenidos en los experimentos anteriores. Puede observarse que la formación de ambos productos sigue la misma tendencia independientemente de la concentración inicial de fenol. La concentración de catecol e hidroquinona es directamente proporcional a la cantidad de fenol fotodegradado.

Cuando se parte de una disolución de fenol de concentración 15 ppm se alcanza la degradación total del compuesto orgánico. En las Figuras 5.25. y 5.26. se observa que en este caso, para un tiempo de reacción de 180 minutos, cuando la cantidad de fenol es prácticamente nula, la concentración de catecol e hidroquinona en la disolución tiende a disminuir de manera más rápida que cuando se parte de una disolución de concentración inicial de fenol mayor. Esto se debe a que en ese momento el fenol ya se ha degradado totalmente y los productos que se generan inmediatamente tras su eliminación (catecol e hidroquinona), según el mecanismo de reacción propuesto en la Figura 5.8., están comenzando a degradarse fotocatalíticamente.

5.1.3.6. EFECTO DEL TIPO DE FASE CRISTALINA DEL DIÓXIDO DE TITANIO

La fase cristalina es muy importante porque en función de ésta la adsorción-desorción de sustrato en la superficie del catalizador, la transferencia de carga entre la superficie del sólido y los reactivos, y el grado de recombinación de las parejas fotoproducidas será diferente.

Se ha realizado un estudio comparativo empleando tres tipos de catalizadores de dióxido de titanio: P-25 Degussa, Anasata ACROS y TiO₂ Kronos. La composición de cada uno, en términos de fases cristalinas, es diferente. El dióxido de titanio P-25 Degussa contiene alrededor de 80% de fase cristalina anatasa y 20% de rutilo. La anatasa ACROS está constituida únicamente por fase cristalina anatasa. El TiO₂ Kronos se ha caracterizado con la técnica de rayos X para determinar sus fases cristalinas.

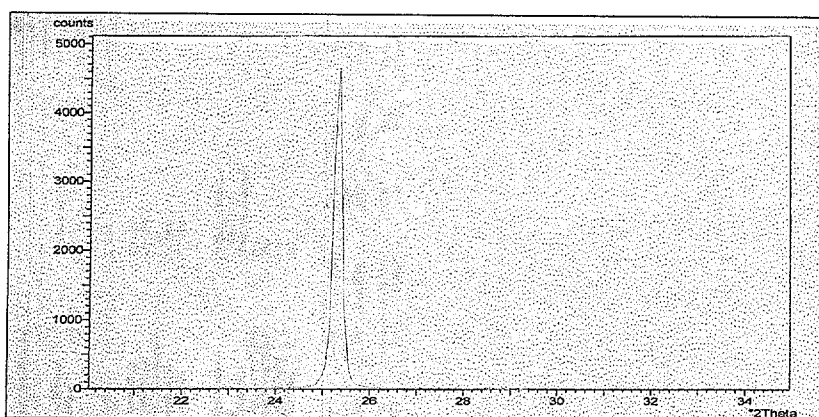
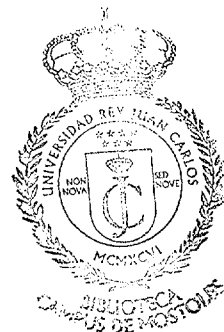


Figura 5.27. Difractograma de rayos X del catalizador Kronos



Según las fichas de la base de datos del ICDD correspondiente a la anatasa y rutilo, la anatasa presenta una máxima de difracción en $2\theta = 25,3$ y el rutilo en $2\theta = 27,4$. Esto indica que el catalizador Kronos está constituido únicamente por fase anatasa.

Para llevar a cabo la comparación de los tres catalizadores, los tres experimentos se han llevado a cabo con las mismas condiciones experimentales: 0.05 g/l de

catalizador, pH 3.5, agitación a velocidad media y borboteo de aire como fuente de oxígeno.

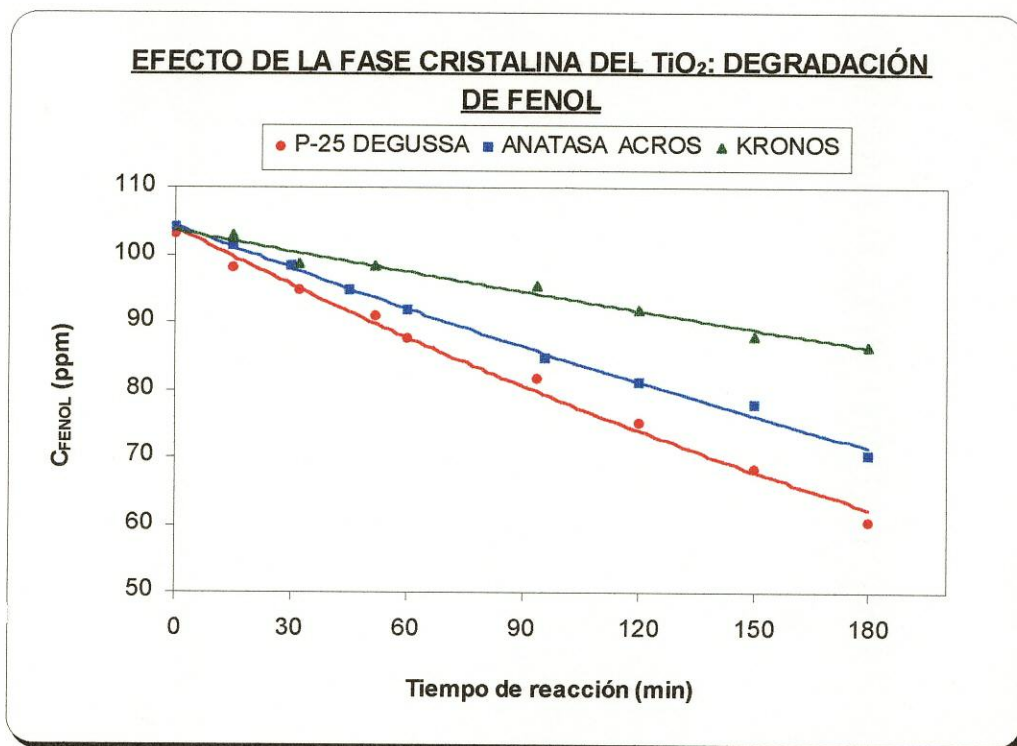


Figura 5.28. Degradación fotocatalítica del fenol. Efecto del tipo de fase cristalina

El catalizador comercial P-25 Degussa presenta mejor actividad que el dióxido de titanio al 100% como fase cristalina anatasa. Aunque en previas investigaciones se ha comprobado que la fase cristalina anatasa es más activa que la fase rutilo, se cree que la relación 4/1 de anatasa/rutilo de la muestra comercial P-25 Degussa confiere a este catalizador de una excelente actividad.

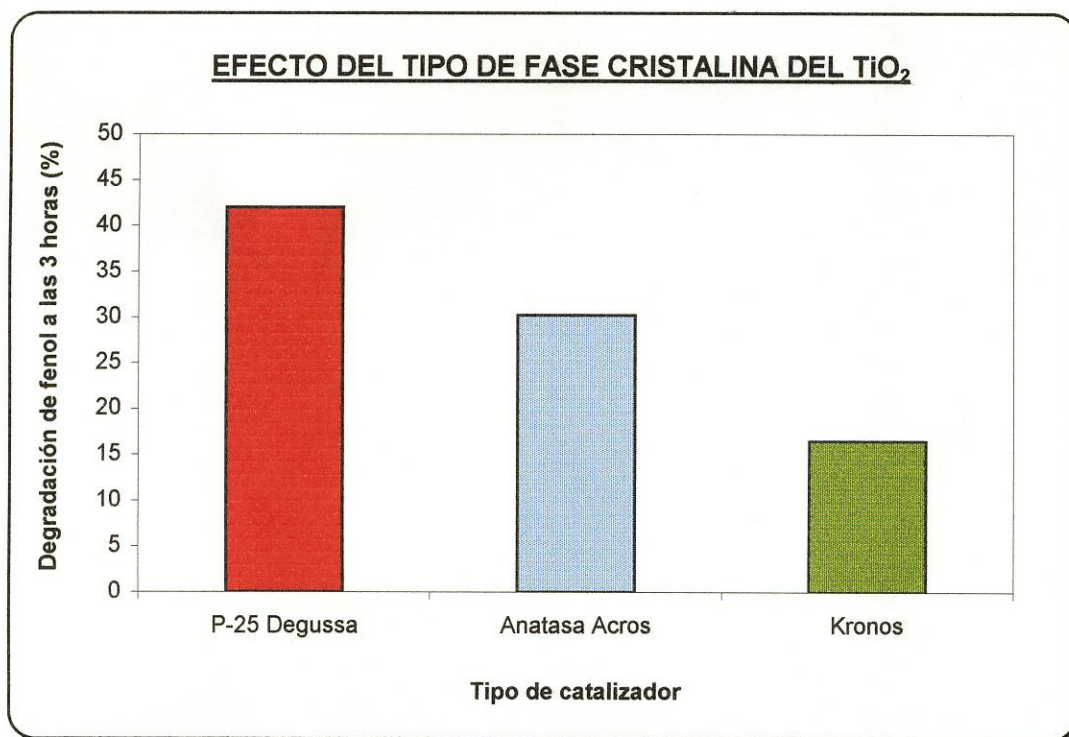


Figura 5.29. Degradación fotocatalítica de fenol a las 3 horas de reacción

Cuando se emplea como catalizador dióxido de titanio P-25 Degussa con concentración 0.05 g/l se alcanza una degradación del fenol del 42%. El catalizador constituido únicamente por fase cristalina anatasa de la marca comercial ACROS también presenta buenos resultados, obteniendo una eliminación del compuesto orgánico del 30%, pero no mejora la actividad del TiO₂ P-25 Degussa. Los peores resultados se han obtenido con el catalizador de la marca comercial KRONOS con el que tan sólo se consigue una degradación del 16%. Como puede verse, el que el dióxido de titanio esté en la forma cristalina anatasa no garantiza su actividad fotocatalítica. Junto a la fase cristalina son importantes otros factores tales como el área superficial, impurezas metálicas, etc. Estos factores pueden justificar la diferencia en los resultados obtenidos con los dos catalizadores que presentan únicamente fase cristalina anatasa: catalizador KRONOS y anatasa ACROS.

5.2. EMPLEO DE TiO_2 P-25 DEGUSSA CON METALES DE TRANSICIÓN EN DISOLUCIÓN

Con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del dióxido de titanio P-25 Degussa se han añadido iones metálicos en disolución en el medio de reacción. Estudios previos (Butler y col., 1993) han demostrado que la presencia de éstos en disolución puede aumentar la degradación fotocatalítica de otros compuestos orgánicos. Con este estudio se trata de comprobar si también es aplicable a la degradación del fenol.

5.2.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE METAL

Se ha probado con dos metales de transición en disolución distintos, con concentración 10^{-5} M: Cu (II) y Ni (II). En todos los casos se ha partido de una disolución de fenol de concentración 100 ppm y se han empleado las variables de operación previamente optimizadas:

- 0.05 g/l de TiO_2 P-25 Degussa
- pH 3.5
- Agitación media
- Fuente de oxígeno: aire

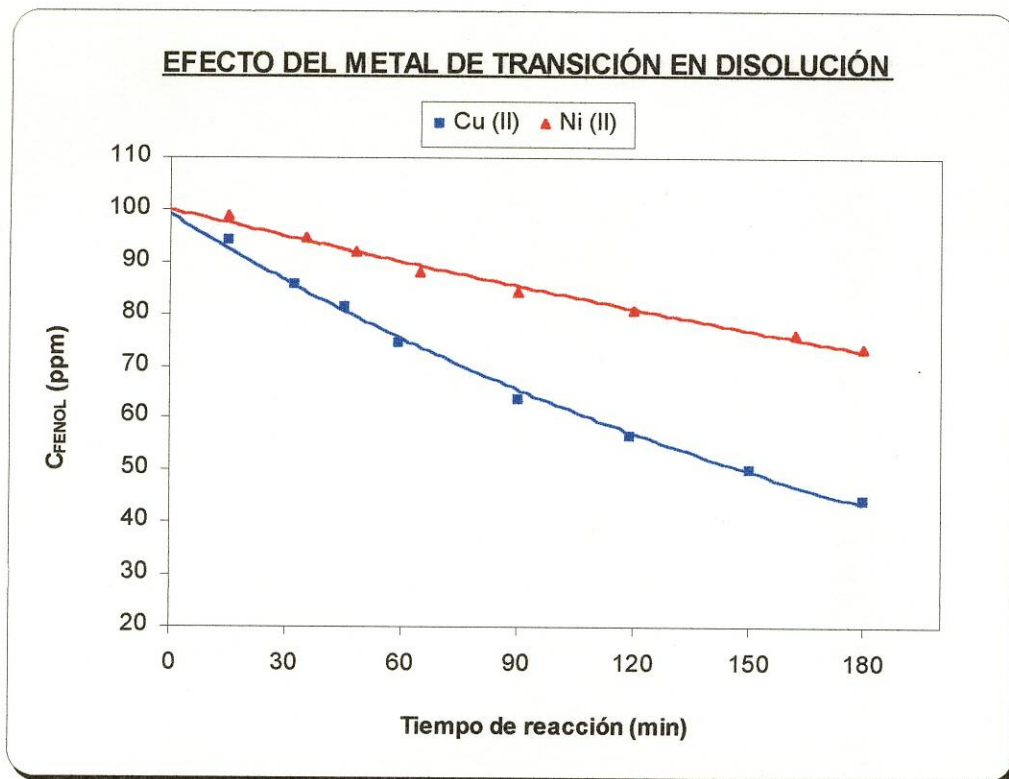


Figura 5.30. Degradación fotocatalítica de fenol. Efecto del tipo de metal en disolución

Cuando se trabaja con Cu(II) en disolución, con concentración 10^{-5} M, se incrementa notablemente la velocidad de reacción respecto a cuando no se añaden metales de transición en disolución. El efecto es atribuido a la capacidad de los iones metálicos de capturar los electrones que migran de la banda de conducción a la superficie, reduciendo la recombinación de los pares electrón-hueco. Esto supone un aumento en la formación de OH^{\bullet} , que se traduce en un incremento en la degradación de fenol.

Sin embargo, cuando se utiliza Ni(II), con la misma concentración (10^{-5} M), la actividad disminuye respecto a cuando se trabaja en ausencia de metales de transición en disolución. Esto puede deberse a dos motivos:

- No se está utilizando la concentración óptima de trabajo de estos dos metales.
- O bien, debido a las características intrínsecas de los metales de transición empleados.

Un exceso de concentración puede provocar el efecto contrario al que se pretende conseguir con la adición de iones metálicos en disolución, debido a que se produce una competición de los iones Ni^{2+} con las moléculas de O_2 por los electrones y de los iones metálicos reducidos con los OH^- por los huecos.

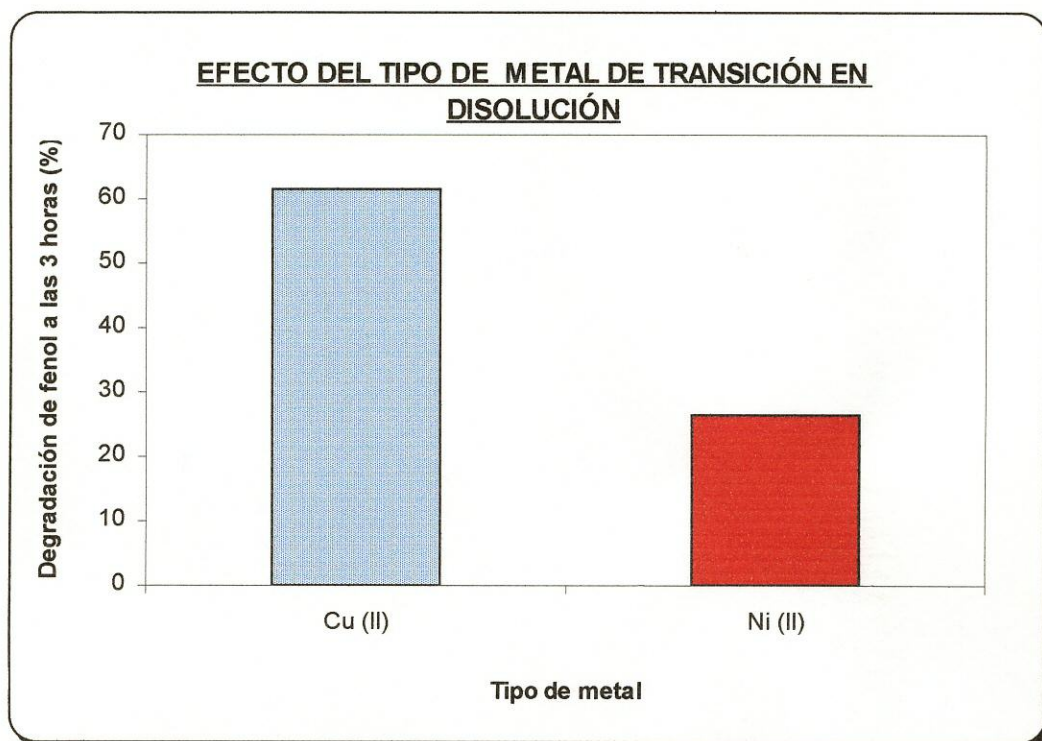


Figura 5.31. Degradación fotocatalítica del fenol tras 3 horas de reacción

Cuando se emplea Cu(II) en disolución con concentración 10^{-5} M se alcanza una degradación del fenol del 62 % en tres horas de reacción, mientras que cuando los iones metálicos empleados son Ni(II) tan solo se consigue una eliminación del compuesto orgánico del 27%.

5.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN METÁLICO

Se ha realizado un estudio para determinar como afecta la concentración del ion metálico en el medio de reacción a la velocidad de degradación de fenol. De este modo que se pretende determinar:

- Cuál es la concentración óptima del ion metálico en la disolución, que permite obtener la máxima degradación del fenol.
- Si la disminución de la actividad del catalizador cuando se añade Ni^{2+} con concentración 10^{-5}M en disolución, respecto a cuando no se añaden metales en disolución, se debe a que no se ha empleado la concentración óptima de trabajo.

En el apartado anterior se ha determinado que cuando se trabaja con Cu(II) en disolución con concentración 10^{-5}M , la actividad aumenta respecto a cuando no se añaden iones metálicos en disolución. Para comprobar si variando la concentración de Cu(II) se consigue mejorar la actividad, se ha realizado un estudio del efecto de la concentración de Cu(II) en disolución.

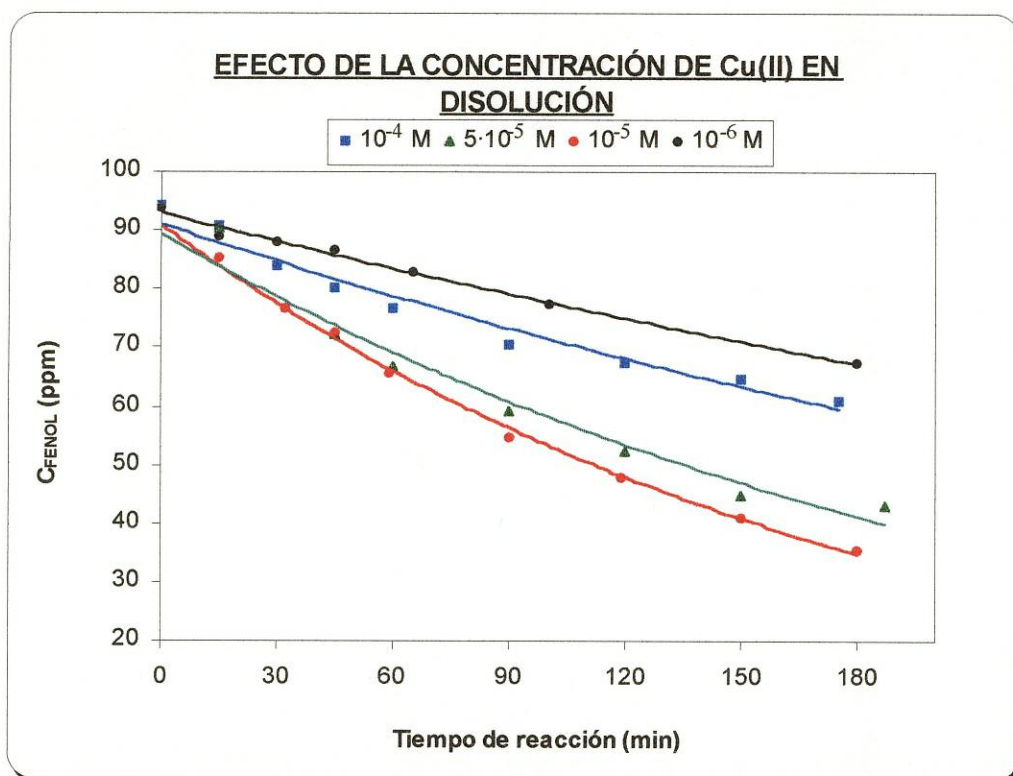


Figura 5.32. Degradación fotocatalítica del fenol. Efecto de la concentración de Cu(II) en disolución

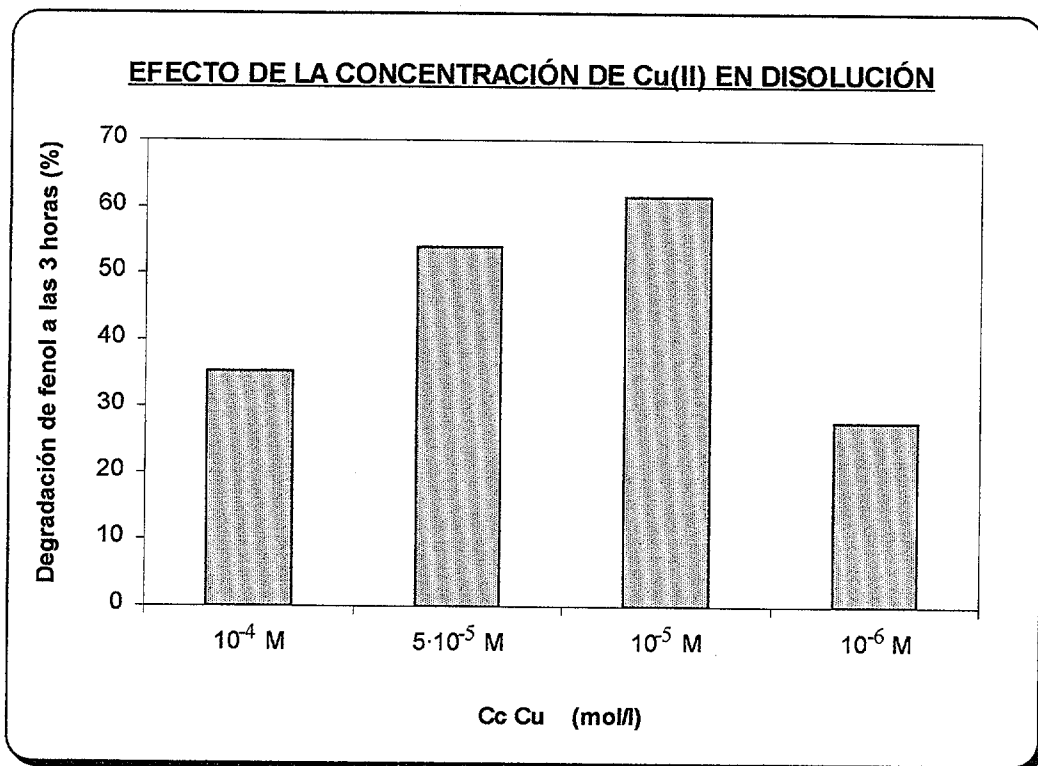
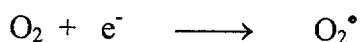


Figura 5.33. Degradación fotocatalítica del fenol tras 3 horas de reacción

La concentración óptima de trabajo de Cu(II) en disolución es 10^{-5} M. Con una concentración menor la cantidad de cobre no es suficiente para alcanzar el máximo rendimiento que supone la presencia de este metal en la disolución. Una concentración mayor a la óptima produce una disminución de la degradación fotocatalítica de fenol por distintos motivos:

- La excesiva concentración de iones metálicos en disolución produce absorción de parte de la radiación UV.
- Los iones de Cu(II) compiten con las moléculas de oxígeno por los electrones de la superficie, de modo que disminuye la formación de iones hidróperóxido que también pueden actuar como agentes oxidantes del compuesto orgánico.



- Los iones Cu^+ pueden competir con los grupos OH^- por los huecos, de manera que disminuye la formación de radicales OH^\bullet .



En el apartado anterior también se determinó que el Ni(II) en disolución con concentración 10^{-5} M disminuye la actividad del TiO_2 P-25 Degussa. Este efecto puede deberse a las características del metal o a la concentración del ion metálico.

Una característica del metal que afecta de manera importante a la eficiencia del proceso es el potencial redox del par metálico, ya que sólo las especies con un potencial de reducción más positivo que el nivel inferior de energía de la banda de conducción puede fotoreducirse. El Ni^{2+} presenta esta característica, pero su potencial redox es menos positivo que el del Cu^{2+} , de modo que en un planteamiento inicial se puede suponer que la adición de Ni^{2+} en disolución no permitirá superar la degradación de fenol alcanzada con el Cu^{2+} . Se ha realizado un experimento variando la concentración de Ni^{2+} en disolución para determinar si modificando la concentración de Ni^{2+} en disolución la actividad del catalizador varía.

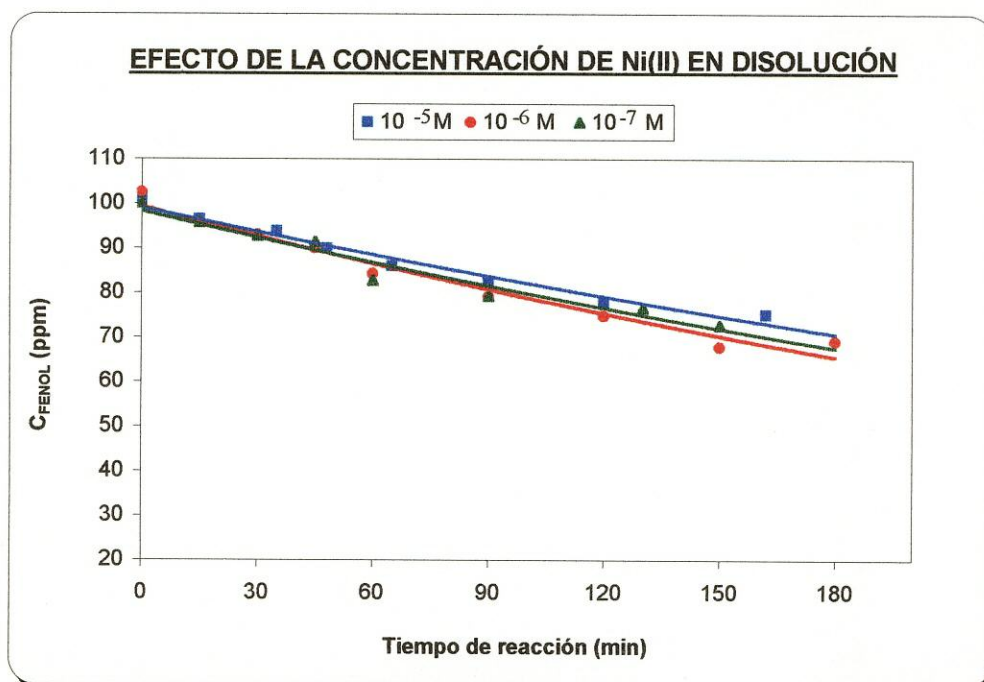


Figura 5.34. Degradación fotocatalítica del fenol. Efecto de la concentración de Ni(II) en disolución

Si se disminuye la concentración de Ni(II) a 10^{-6} M y 10^{-7} M, sigue sin mejorarse la actividad del TiO₂ P-25 Degussa, aunque cuando se añade Ni(II) con concentración 10^{-6} M la degradación de fenol aumenta respecto a cuando se emplea 10^{-5} M de Ni(II) en disolución desde el 27 % hasta el 35 %. Esto significa que tanto la concentración de este ion metálico en disolución como las características intrínsecas del metal afecta a la eficiencia del proceso.

5.2.3. DEGRADACIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE Cu(II) y AUSENCIA DE OXÍGENO

Para determinar si se produce degradación de fenol en ausencia de oxígeno se ha realizado un experimento con Cu(II) en disolución, con concentración 10^{-5} M, en ausencia de oxígeno. De este modo, sólo el Cu(II) actúa como captador de los electrones de la superficie de las partículas de catalizador.

Se ha partido de una disolución de fenol de concentración 100 ppm y se han empleado las condiciones óptimas de operación. Para conseguir un medio anóxico se ha borboteado N₂ en el medio de reacción.

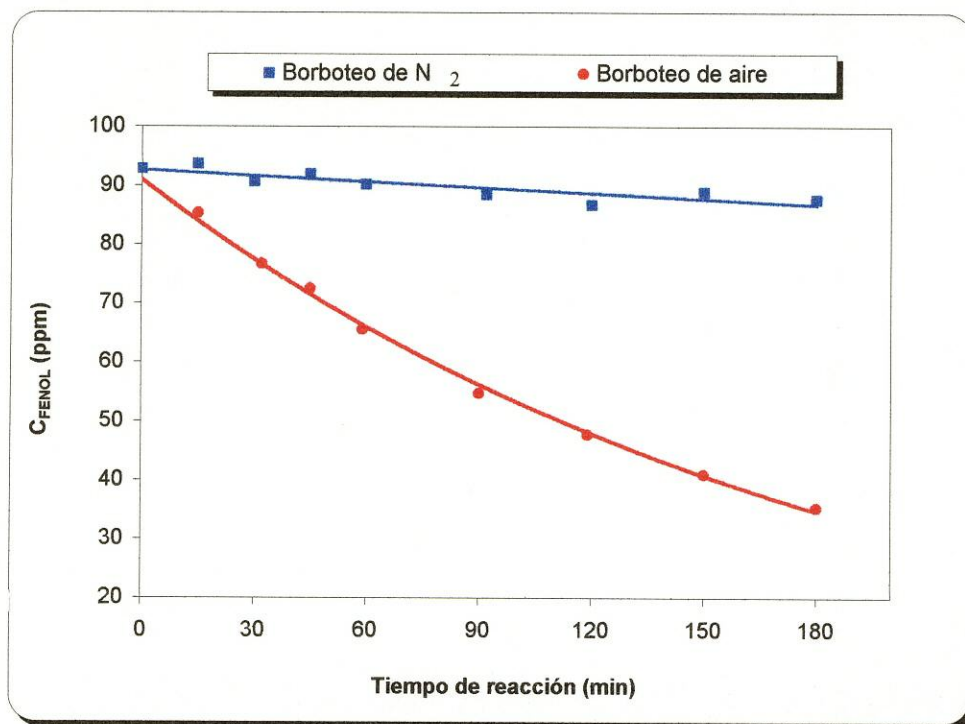


Figura 5.35. Degradación fotocatalítica del fenol

En ausencia de oxígeno en el medio, se produce una degradación de fenol del 7%, lo que significa que parte de los electrones de la superficie del catalizador son captados por los iones de Cu(II) en disolución. De este modo se evita la recombinación del par electrón-hueco, lo que deriva en un incremento de formación de radicales OH^{*}. Esto justifica el hecho de que la presencia de iones metálicos en disolución incremente la velocidad de degradación del fenol.

5.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE TiO₂ DOPADOS CON COBRE

A la vista de los resultados obtenidos con la adición de los iones de metales de transición a la disolución, se planteó el objetivo de modificar el TiO₂ comercial mediante la introducción de dopantes con el fin de estudiar si se obtienen resultados similares.

El incremento de la actividad catalítica del dióxido de titanio debido a la presencia de cobre en disolución justifica la preparación de catalizadores de dióxido de titanio dopados con cobre (II).

Además, numerosos estudios han demostrado que la presencia de metales de transición dopando el TiO₂ puede extender significativamente la absorción del fotocatalizador dentro de la región del visible, lo que permitiría un mejor aprovechamiento de la luz solar.

Los efectos del ion metálico que se usa como dopante en la fotoactividad del catalizador dependen de muchos factores, tales como la concentración del mismo, el tamaño de las partículas de TiO₂, la distribución del metal en la partícula de catalizador, el método de preparación y tratamiento térmico y el potencial de reducción del metal de transición.

Se han preparado catalizadores de TiO₂ dopado con cobre (II) empleando como soporte el dióxido de titanio comercial P-25 Degussa, con el fin de desplazar la

absorción del semiconductor hacia la región del visible. Para ello se han utilizado dos métodos de síntesis distintos, preparando mediante cada uno de ellos tres catalizadores diferentes con concentración 1%, 3% y 6% en peso de Cu(II). Tal y como se ha explicado previamente en la parte experimental, uno de los métodos empleados ha sido el de adsorción en disolución y el otro el método de impregnación a humedad incipiente.

5.3.1. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

5.3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han caracterizado todas las muestras mediante difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas que tienen. A continuación se presenta como ejemplo el difractograma de rayos X de la muestra de TiO₂/Cu al 3% en peso, preparada mediante el método adsorción en disolución.

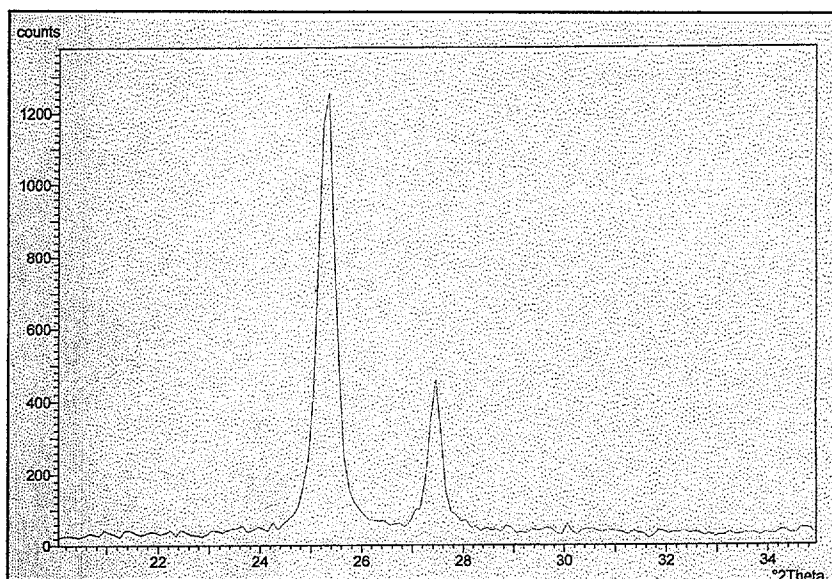


Figura 5.36. Difractograma de rayos X del catalizador TiO₂/Cu al 3% en peso. Método de adsorción en disolución

En todos los casos, las muestras presentan el mismo difractograma que el dióxido de titanio P-25 Degussa. Todos los catalizadores preparados están constituidos por fase cristalina anatasa y rutilo en la misma relación (4/1) que el catalizador comercial. Esto significa que al dopar el dióxido de titanio no se modifica la composición cristalina.

5.3.1.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Se han realizado los espectros de emisión UV-Visible de los seis catalizadores sintetizados y se ha comparado el espectro de estas muestras con el del catalizador comercial TiO_2 P-25 Degussa, con el fin de determinar si se ha desplazado la absorción del semiconductor hacia la región de visible.

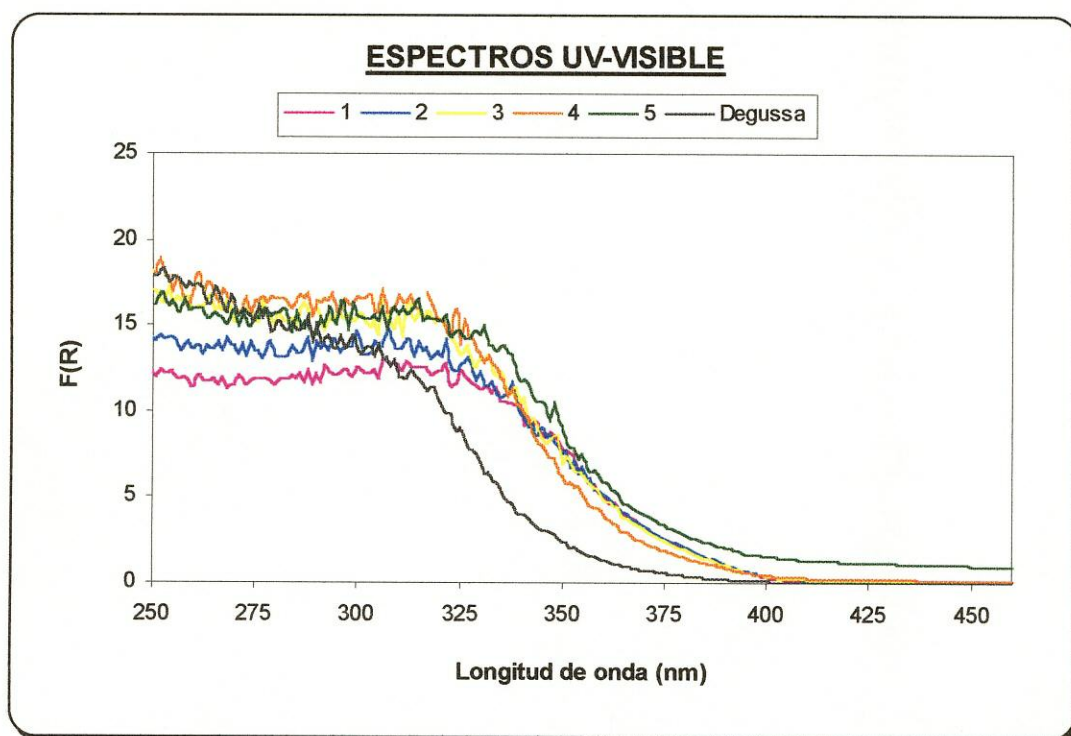


Figura 5.37. Espectros UV-Visible

Leyenda de la Figura 5.37.

- 1: TiO_2/Cu 1% método de adsorción en disolución
- 2: TiO_2/Cu 3% método de adsorción en disolución
- 3: TiO_2/Cu 6% método adsorción en disolución
- 4: TiO_2/Cu 1% método de impregnación a humedad incipiente
- 5: TiO_2/Cu 3% método de impregnación a humedad incipiente
- 6: TiO_2/Cu 6% método de impregnación a humedad incipiente

Degussa: TiO_2 P-25 Degussa

Los resultados indican que en todos los casos el espectro UV-Visible de los catalizadores preparados de TiO_2/Cu se ve desplazado hacia la región del visible respecto al del TiO_2 P-25 Degussa, lo que supone una ventaja puesto que permite un mejor aprovechamiento de la radiación solar.

Se han calculado los valores de energía necesaria que debe tener un fotón para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción de los catalizadores preparados, con la simultánea generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia. Estos valores se han calculado mediante la ecuación de Plank a partir de la longitud de onda que debe tener la radiación para que se dé el proceso fotocatalítico. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	E (e.V)
P-25 Degussa	355	3,50
1	380	3,27
2	380	3,27
3	380	3,27
4	375	3,31
5	383	3,24

El catalizador con 3% de Cu preparado mediante el método de impregnación a humedad incipiente es el que tiene un valor de energía de “band gap” menor, luego requiere una radiación de menor energía para se dé la fotocatalisis. Los catalizadores preparados mediante el método de adsorción en disolución tienen un valor de “band gap” ligeramente superior al anterior, pero la diferencia es prácticamente despreciable.

5.3.1.3. ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

El cálculo del área superficial se ha realizado empleando el modelo teórico de la ecuación B.E.T.

Tabla 5.4. Área superficial BET

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)
2	32,9856
3	30,734
4	39,4119
5	39,6333
6	33,734
P-25 Degussa	43,5549

En todos los catalizadores preparados el área superficial es inferior al del dióxido de titanio P-25 Degussa, que se usa como soporte para preparar los catalizadores. Esto puede deberse bien a que al incorporar metales en el catalizador se

forman óxidos que disminuyen el área superficial del catalizador, o bien a que durante el proceso de síntesis se produce sinterización de las partículas.

5.3.2. ACTIVIDAD CATALITICA DE TiO_2/Cu

Se ha probado la actividad de estos catalizadores en la degradación fotocatalítica del fenol, empleando las condiciones óptimas de operación previamente determinadas.

En la siguiente figura se presenta la actividad de los catalizadores de TiO_2 dopado con cobre(II) preparados mediante el método de adsorción en disolución al 1, 3, 6% en peso.

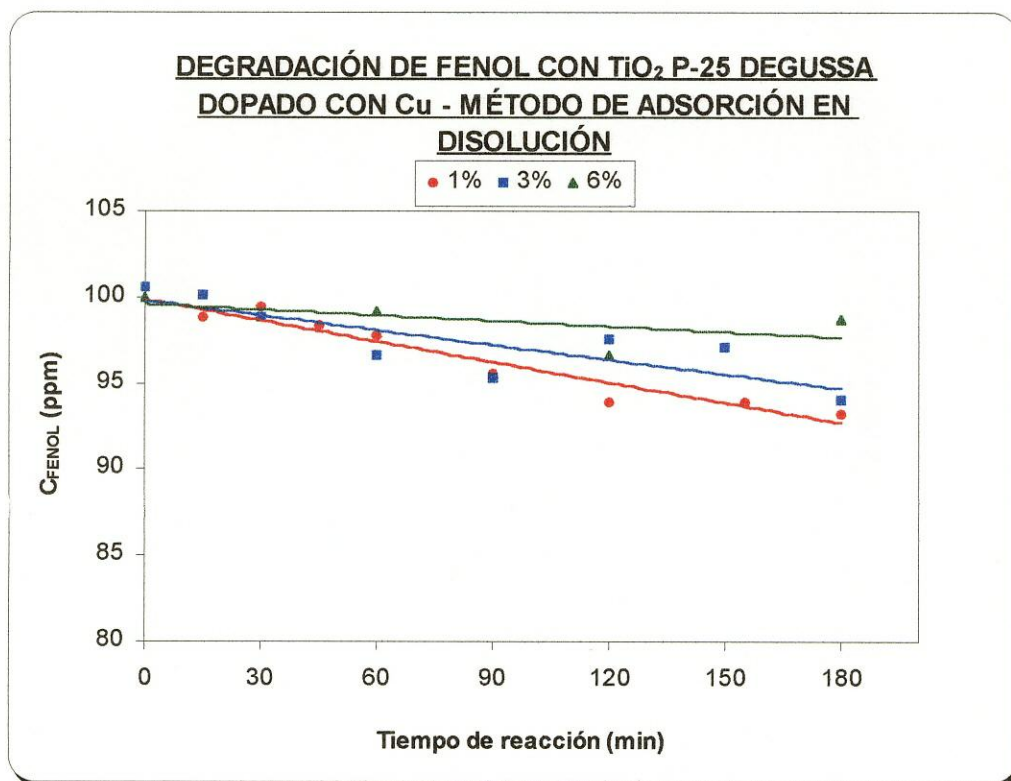


Figura 5.38. Degradación fotocatalítica del fenol en presencia de TiO_2/Cu preparado por el método de adsorción en disolución

Tabla 5.5. Constantes cinéticas de las reacciones de degradación de fenol

% peso de Cu	k (min ⁻¹)
1	0,0004
3	0,0003
6	0,0001

Los mejores resultados se obtienen cuando se trabaja con Cu al 1% en peso. Según aumenta la cantidad de Cu(II) en el catalizador disminuye la actividad. Esto indica que un exceso de cobre supone un efecto perjudicial, puesto que limita la accesibilidad de los reaccionantes a los centros activos. La degradación de fenol que se consigue en todos los casos es muy pequeña si se compara con la que se alcanza cuando se emplea el dióxido de titanio P-25 Degussa sin dopar.

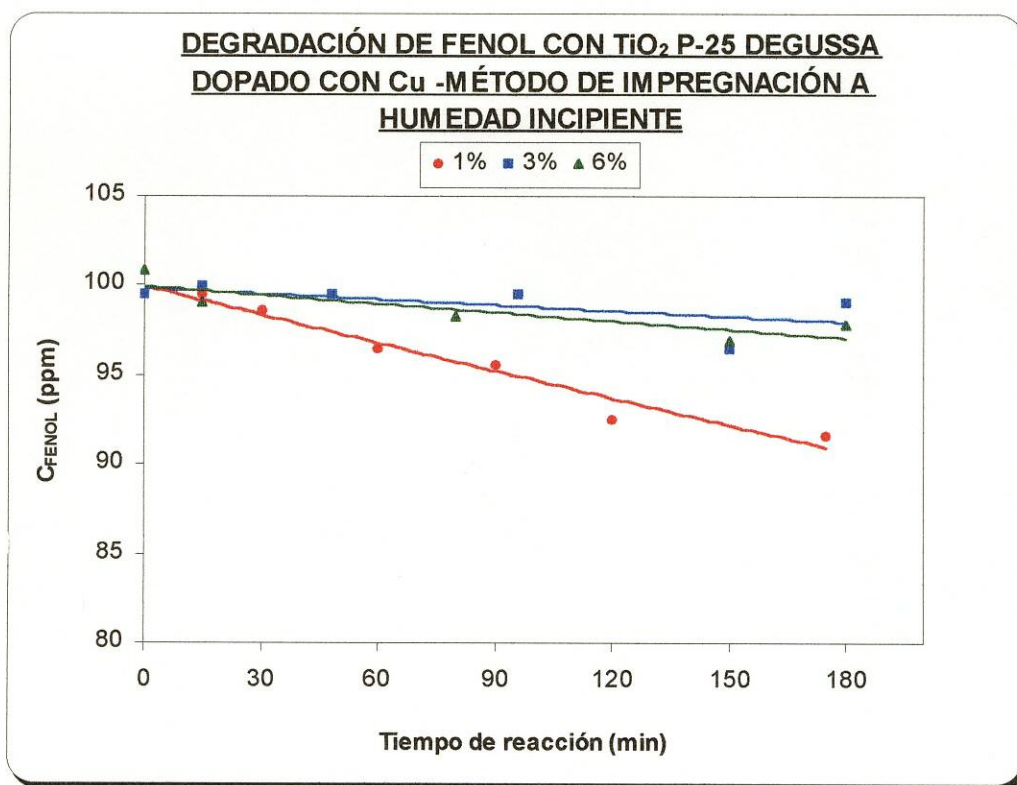


Figura 5.39. Degradación fotocatalítica del fenol en presencia de TiO₂/Cu preparado por el método de impregnación a humedad incipiente

Tabla 5.6. Constantes cinéticas de las reacciones de degradación de fenol

% peso de Cu	k (min ⁻¹)
1	0,0005
3	0,0002
6	0,0001

Cuando se dopa el dióxido de titanio con cobre mediante el método de impregnación a humedad incipiente los resultados son similares a los obtenidos cuando se utiliza el método de adsorción en disolución para dopar el dióxido de titanio. Al igual que con el método de síntesis anterior, según aumenta la cantidad de cobre(II), la actividad del catalizador disminuye.

En la siguiente figura se presenta la comparación de los seis catalizadores.

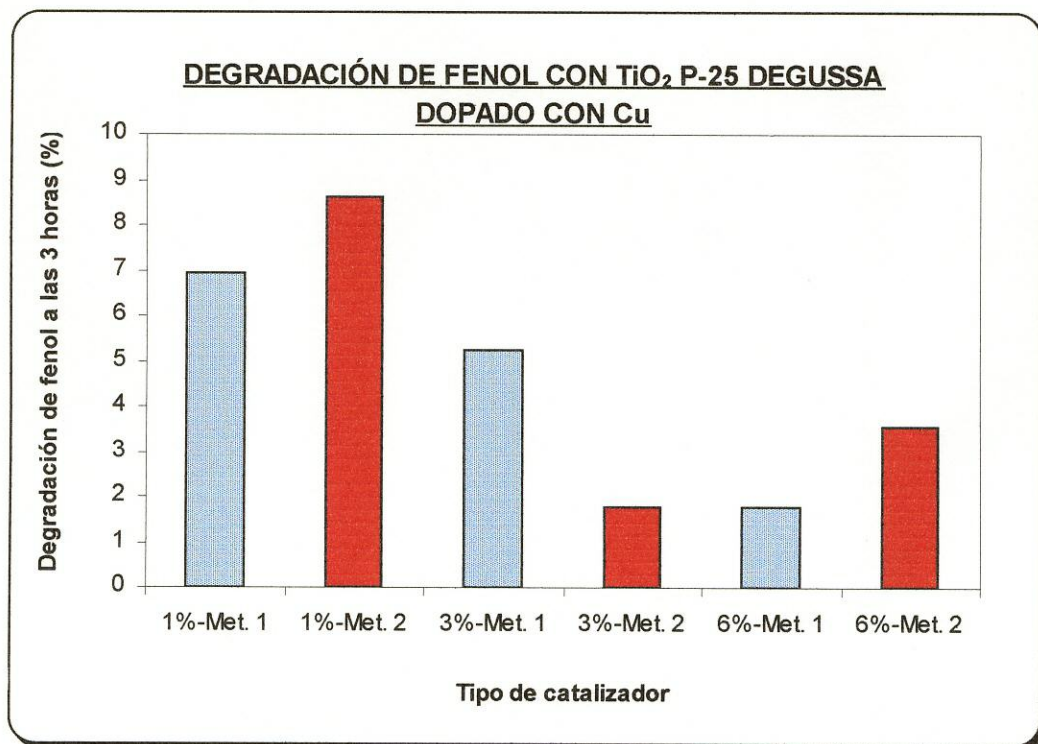


Figura 5.40. Degradación fotocatalítica del fenol con TiO₂/Cu

Levyenda de la Figura 5.40.

Método 1: método de adsorción en disolución

Método 2: método de impregnación a humedad incipiente

El catalizador que permite obtener una mayor degradación del fenol es el que se ha preparado con el método de impregnación a humedad incipiente con 1% en peso de Cu(II). Con este catalizador se consigue una eliminación del fenol del 9% tras tres horas de reacción. No obstante, si se comparan estos resultados con los obtenidos con el catalizador TiO₂ P-25 Degussa sin dopar, empleando las mismas condiciones de operación, la degradación de fenol alcanzada con este último es mucho mayor (43 %).

Se concluye por tanto que los dos métodos de síntesis empleados para la incorporación de cobre en TiO₂ no son efectivos en conseguir un aumento de actividad del catalizador respecto a la degradación de fenol.

Una explicación posible es que la introducción del metal de transición suponga un incremento de los posibles centros de recombinación (e^-h^+) lo que es contrario al objetivo buscado.

6. CONCLUSIONES



1.- Se ha comprobado la viabilidad de la fotocatalisis como técnica de eliminación de fenol de aguas residuales. El empleo de dióxido de titanio P-25 Degussa como catalizador permite obtener excelentes resultados en la degradación fotocatalítica de este compuesto orgánico. La velocidad de reacción depende de un conjunto de parámetros, tales como, masa de catalizador, velocidad de agitación del medio de reacción, pH de la disolución y cantidad de oxígeno. Cuando se trabaja con las condiciones óptimas de operación se alcanza, tras tres horas de reacción, una eliminación de fenol del 43 %. Las condiciones óptimas se consiguen cuando se emplean 0.05 g/l de catalizador, pH 3.5, agitación a velocidad media y aire como fuente de oxígeno.

2.- La fase cristalina afecta a la velocidad de reacción, ya que en función de ésta la transferencia de carga entre los reaccionantes y el sólido, la adsorción-desorción del sustrato de la superficie del catalizador, y el grado de recombinación de las parejas fotoproducidas será diferente. Se ha comprobado que el dióxido de titanio P-25 Degussa es el catalizador que mejores resultados proporciona, y se cree que es debido a la relación 4/1 de anatasa/rutilo de su estructura. Cuando el catalizador utilizado es dióxido de titanio, únicamente como fase anatasa, la degradación del fenol disminuye. Una posible causa, es que la recombinación de los pares electrón-hueco sea más rápida que cuando la estructura está formada por una relación 4/1 de anatasa/rutilo.

3.- La actividad del dióxido de titanio P-25 Degussa puede incrementarse añadiendo metales de transición en el medio de reacción. El efecto es atribuido a la capacidad de los iones metálicos de capturar los electrones que migran de la banda de conducción a la superficie, reduciendo la recombinación de los pares electrón-hueco. El Cu(II) en disolución con concentración 10^{-5} M permite incrementar notablemente la constante cinética de la reacción y por tanto la degradación del fenol, mientras que el Ni(II), con la misma concentración que el Cu(II), no consigue mejorar la actividad del catalizador. Este efecto se debe tanto al tipo como a la concentración del ion metálico. Un parámetro importante que afecta a la eficiencia del proceso es el potencial redox del par metálico, ya que sólo las especies con un potencial de reducción más positivo que el nivel inferior de energía de la banda de conducción pueden fotoreducirse. Se ha comprobado que la concentración del ion metálico influye de manera importante a la velocidad de degradación. Un exceso de concentración puede provocar el efecto contrario al perseguido, debido a que se produce una competencia de los iones metálicos con las moléculas de O_2 por los electrones y con los grupos hidroxilo por la captura de huecos.

4.- Cuando se dopa este catalizador comercial con Cu(II) el espectro de absorción se desplaza hacia la región del visible, lo que supone una excelente ventaja puesto que permite aprovechar la radiación solar en la fotocatalisis. Sin embargo, los métodos de síntesis empleados no son efectivos, puesto que aunque permiten preparar catalizadores de dióxido de titanio con esta importante propiedad, la actividad catalítica disminuye.

5.- Podrían realizarse futuras investigaciones enfocadas en la búsqueda de nuevos métodos de síntesis de dióxido de titanio dopado Cu(II) y otros metales de transición que además de extender el espectro de absorción hacia la región del visible, incrementarían la actividad fotocatalítica.

7. BIBLIOGRAFÍA

ARTÍCULOS

- Augugliaro, V.; Palmisano L.; Sclafani A. **Photocatalytic Degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions**. Toxicological and Environmental Chemistry 16 (1988) 89-109.
- Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Martra, G.; Gargano, M. **Preparation, characterization and activity of Cu/TiO₂ catalysts**. Journal of catalysis (1997) 165.
- Bokhimi, X.; Novaro, O.; López, T.; Chimal, O.; Asomoza A.; Gómez R. **Copper precursor effect on reducibility and titania phases concentration of sol-gel Cu/TiO₂ catalyst**. Journal of solid state chemistry 144 (1999) 349-353.
- Butler E.C; Davis, A.P. **Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals**. Journal photochemical photobiol. A: Chem. 70 (1993) 273-283.
- Chatterjee, D.; Mahata, A. **Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light**. Applied catalysis B: Environmental 33 (2001) 119-125.
- Devlin, H.R.; Harris, I.J. **Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 23 (1984) 687-92.
- Dumitriu, D; Bally, A.R.; Ballif, C.; Hones P. **Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering**. Applied Catalysis B: Environmental 25 (2000) 83-92.
- Dvoranová, D.; Brezová, V.; Mazúr M. **Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalyst**. Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 91-105.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras S.; Pascual, E. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water Research 36 (2002) 1034-1042.

- He, C.; Yu, Y.; Hu X.; Larbot, A. **Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films.** Applied surface science 200 (2002) 239-247.
- Litter, M.I. **Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems.** Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89-114.
- Miró, C.; Alejandre, A.; Fortuny, A. **Aqueous phase catalytic oxidation of phenol in a trickle bed reactor: effect of the pH.** Water Research 33 (1999) 1005-1013.
- Nair, J.; Nair, P.; Mizukami, F.; Oosawa, Y. **Microstructure and phase transformation behavior of doped nanostructured titania.** Materials Research Bulletin 8 (1999) 1275-1290.
- Okamoto, K. Yamamoto Y.; Tanaka H. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder.** Bulletin of the Chemical Society of Japan 58 (1985) 2015-22.
- Ollis, D. F. **Heterogeneous photocatalysis.** Journal photochemical photobiol. A: Chem. 2 (1998) 149-157.
- Santos, A.; Yustos, P.; Durban B.; García-Ochoa F.. **Catalytic wet oxidation of phenol: kinetics of the mineralization rate.** Industrial Engineering Chemical 41 (2001) 2773-2781.
- Tseng, I.; Chang, W.; Wu, J. **Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 37-48.
- Yang, P.; Lu, C.; Hua, N.; Du, Y. **Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis.** Materials Letters 57 (2002) 797-801.
- Yuan, Z.; Jia, J.; Zhang, L. **Influence of co-doping of Zn (II) + Fe (III) on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation.** Materials Chemistry and Physics 73 (2002) 323-326.
- **LIBROS**
 - **Handbook of heterogeneous catalysis.** G. Ertl, H. Knozinger, J. Wertkamp. Volumen 2. A. Wiley Company, 1997.
 - **Basic HPLC and CE of Biomolecules.** R. L. Cunico, K.M. Gooding, T. Wehr. Bioanalytical Laboratory. Richmond, C A, 1998.
 - **Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes.** EPA, 2001.