

**Universidad Rey Juan Carlos**

**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2008/09**

**Trabajo de Fin de Carrera**

**REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg (II) EN  
DISOLUCIÓN ACUOSA**

**Autor: Carolina Herradón Hernández**

**Directores: María José López Muñoz**

**Luis Cerro Gallego**

El presente trabajo de investigación titulado “REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg (II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA” constituye la Memoria que presenta Dña. Carolina Herradón Hernández correspondiente a la asignatura PROYECTO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de Dña. María José López Muñoz y D. Luis Cerro Gallego.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 3 de julio de 2009.

Fdo: Dña. María José López Muñoz

Fdo: D. Luis Cerro Gallego

*En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de proyecto Maria José López y Luis Cerro, por todo lo que me han enseñado, por su esfuerzo y dedicación y por toda la confianza que me han dado desde el principio. Por hacerme sentir que éramos un equipo.*

*Quiero agradecer a mis padres y hermana por estar siempre a mi lado, apoyándome y mostrándome su confianza en los buenos y en los malos momentos.*

*Gracias Christian, por entenderme y estar siempre a mi lado durante estos años. Por tu apoyo incondicional.*

*Gracias a mis amigas/os, por haber podido compartir con vosotras/os los buenos y los malos momentos, los nervios de los exámenes y también las celebraciones de después.*

*A mis compañeros de la universidad por todos los buenos momentos que hemos pasado. Gracias también a vosotros.*

# INDICE

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>2</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. El mercurio como contaminante.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Procesos avanzados de oxidación.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3. Fotocatálisis heterogénea.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4. Aplicación de fotocatálisis heterogénea para eliminación de mercurio .....</b>	<b>16</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>- 20 -</b>
<b>4. METODOLOGÍA .....</b>	<b>- 22 -</b>
<b>4.1. Reactivos.....</b>	<b>- 22 -</b>
<b>4.3. Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica.....</b>	<b>- 24 -</b>
<b>4.4. Técnicas analíticas.....</b>	<b>- 25 -</b>
<b>4.5. Espectroscopía Raman.....</b>	<b>- 30 -</b>
<b>4.6. Ultravioleta-visible.....</b>	<b>- 30 -</b>
<b>4.7. Determinación del área superficial del catalizador: método BET.....</b>	<b>- 31 -</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>- 33 -</b>
<b>5.1. Caracterización del fotocatalizador empleado.....</b>	<b>- 33 -</b>
<b>5.2. Adsorción de mercurio sobre TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>- 36 -</b>
<b>5.3. Influencia de la etapa de preadsorción.....</b>	<b>- 37 -</b>
<b>5.4. Naturaleza de las especies de mercurio adsorbidas sobre TiO<sub>2</sub> tras la     reacción fotocatalítica.....</b>	<b>- 39 -</b>
<b>5.5. Influencia del pH en las etapas de adsorción y reacción fotocatalítica. ...</b>	<b>- 40 -</b>
<b>5.6. Influencia de aditivos.....</b>	<b>- 44 -</b>
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>- 54 -</b>
<b>7. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>- 59 -</b>

# **1. RESUMEN**

## 1. RESUMEN.

El agua es una sustancia esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida. Cubre el 71% de la superficie terrestre y se localiza principalmente en los océanos, donde se concentra el 96,5% del agua total. Sin embargo, sólo un 2% de su volumen se encuentra en forma dulce y estado líquido, componiendo los ríos y lagos. Por ello es considerada un recurso fundamental.

En los últimos años, el crecimiento de la población mundial, su disposición en núcleos urbanos y el desarrollo de la actividad industrial, han hecho que la calidad del agua se vea afectada negativamente, por lo que los tratamientos y procesos de purificación de ésta han cobrado especial relevancia.

Entre las distintas tecnologías propuestas como alternativas a las técnicas convencionales de tratamiento se encuentra la fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico, basado en la absorción de energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor que actúa como catalizador. La irradiación provoca en el semiconductor la formación de pares electrón-hueco que pueden migrar a su superficie generando radicales muy reactivos capaces de degradar los contaminantes que hay en el medio.

Teniendo en cuenta los catalizadores empleados en este tipo de técnicas, el más común es el dióxido de titanio debido a sus buenas características ópticas y electrónicas, bajo coste, elevada estabilidad química y nula toxicidad. Este semiconductor es capaz de formar pares electrón-hueco cuando es iluminado con fotones de energía correspondiente a la zona del ultravioleta cercano.

A pesar de que la fotocatalisis heterogénea se utiliza fundamentalmente para eliminar compuestos orgánicos, recientemente se están desarrollando numerosos estudios para la eliminación de metales como mercurio, cobre, plata, níquel, etc. mediante este tipo de procesos.

El mercurio es un contaminante muy tóxico para la salud humana y muy difícil de eliminar mediante tratamientos convencionales. Por este motivo, el presente trabajo se ha centrado en la investigación de la eliminación de mercurio mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ .

La primera parte del proyecto se centró en la síntesis del fotocatalizador, dióxido de titanio, por el método sol gel. Una vez calcinado a  $750^\circ\text{C}$  se emplearon diferentes técnicas de caracterización,

como difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis y medida del área BET, para conocer sus características estructurales y superficiales.

A continuación se llevó a cabo al estudio de las reacciones fotocatalíticas. Para ello se realizaron diferentes ensayos en los que se determinó la influencia del pH y la presencia de captadores de huecos tanto en la etapa de adsorción previa de mercurio sobre la superficie del catalizador como en la de reacción fotocatalítica, en la que se produce la reducción de Hg (II) a Hg<sup>0</sup>.

Primeramente, se modificó el pH del medio entre 2 y 10. Los resultados obtenidos mostraron que a valores bajos de pH tanto la adsorción como la reacción estaban desfavorecidas, mientras que a pH elevados la velocidad y la eficacia del proceso fueron superiores. Por este motivo, la segunda parte del estudio se centró en la adición de captadores de huecos que favorecieran la reducción a pH ácidos o neutros. Los aditivos utilizados fueron el metanol y el ácido fórmico y como cabía esperar ambos contribuyeron a mejorar el proceso fotocatalítico. La eficacia obtenida en las mismas condiciones experimentales fue mayor para el ácido fórmico que para el metanol.

Al finalizar cada reacción, el catalizador fue recuperado mediante filtración y analizado empleando la técnica de difracción de rayos X para conocer el estado de oxidación y la especiación del mercurio.

## **2. INTRODUCCIÓN**



## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. El mercurio como contaminante.

El acceso a aguas limpias para fines tanto de consumo como sanitarios es una condición indispensable para el bienestar y la salud humana. La mayor parte de la población en Europa tiene acceso a agua de buena calidad. Sin embargo, todavía en algunos lugares es frecuente que el agua no cumpla los requisitos biológicos y químicos básicos, también esencial para nuestros ecosistemas.

Plantas y animales en lagos, ríos y mares reaccionan a las variaciones en su medio ambiente causados por los cambios en la calidad de la química del agua y por las alteraciones físicas de su habitat.

La calidad del agua se ve afectada por distintas formas de contaminación que fundamentalmente proviene de fuentes naturales y antropogénicas. Dentro de las fuentes antropogénicas se distinguiría entre la contaminación debida a la población (urbana y rural) y la ocasionada por las actividades productivas (industrias, agricultura y ganadería). Casi todas las actividades humanas pueden tener, y de hecho tienen un impacto adverso en el agua.

Entre los distintos contaminantes que se generan como consecuencia de las distintas actividades que se desarrollan, se pueden encontrar:

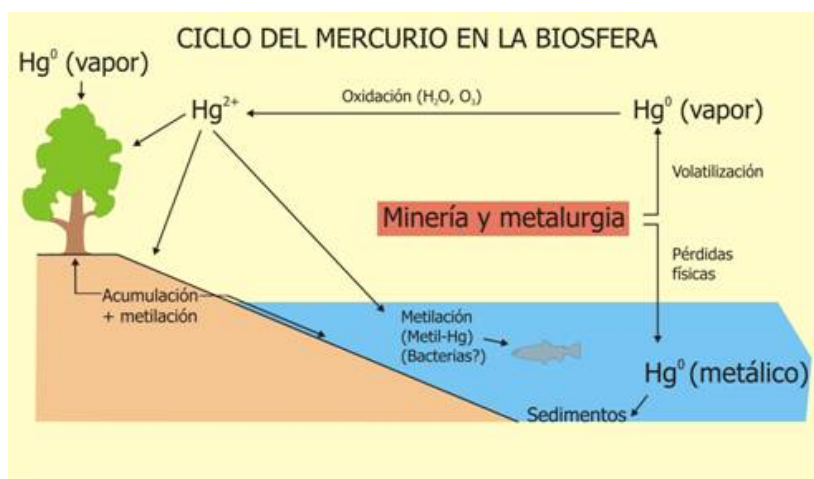
1. Compuestos minerales: pueden ser sustancias tóxicas como los metales pesados (plomo, mercurio, etc.), nitratos, nitritos.
2. Compuestos orgánicos (fenoles, hidrocarburos, detergentes, etc.).

También habría que tener en cuenta la contaminación microbiológica que se produce por el crecimiento de bacterias, virus, protozoos y algas unicelulares en las aguas contaminadas y la contaminación térmica, ya que el aumento de la temperatura da lugar a una disminución de la solubilidad del oxígeno en el agua.

De todos ellos, se está prestando especial atención a los metales pesados debido a sus efectos tóxicos duraderos ya que no son biodegradables y, en concreto, al mercurio por su peligrosidad aún encontrándose a bajas concentraciones.

Las emisiones de mercurio pueden proceder de fuentes naturales, como es el caso de la actividad volcánica y la erosión de rocas, o antropogénicas, las cuales son debidas principalmente a la amplia aplicación de dicho metal en distintas actividades como la agricultura, formando parte de fungicidas, insecticidas y bactericidas. También se usa en la industria cloro-álcali, en pinturas, como catalizador en la industria metalúrgica, farmacéutica, química y petroquímica, en electrónica, cosmética, termómetros, baterías y material dental. Esta amplia aplicación contribuye a la dispersión del elemento como un peligroso contaminante (Botta, S. G. y col., 2002).

Por tratarse de un elemento, el mercurio no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas. Durante su ciclo, el mercurio puede cambiar de estado y especie tal como se puede apreciar en el esquema de la figura 1.



**Figura 1. Ciclo del mercurio en biosfera (www. aulados. net)**

En su forma pura se le conoce como **mercurio elemental o metálico** (representado también como  $Hg(0)$  o  $Hg^0$ ). Se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio, incoloros e inodoros. Cuanto más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico líquido.

También se pueden encontrar **compuestos inorgánicos de mercurio (sales de mercurio)** como, por ejemplo, sulfuro de mercurio ( $HgS$ ), óxido de mercurio ( $HgO$ ) y cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ). Algunas sales de mercurio (como el  $HgCl_2$ ) también forman vapor (www. greenfacts. org). Sin embargo, la elevada solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos (o divalentes) de mercurio hacen que su deposición de la atmósfera sea mucho más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental.

Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como **compuestos orgánicos de mercurio u organomercuriales**. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio (dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio), siendo el más conocido de todos el metilmercurio. El metilmercurio es particularmente inquietante porque puede acumularse (bioacumulación y biomagnificación) en muchos peces de agua dulce y salada, así como en mamíferos marinos, en concentraciones miles de veces mayores que las de las aguas circundantes. Al igual que los compuestos inorgánicos de mercurio, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como "sales" (por ejemplo, cloruro de metilmercurio o acetato de fenilmercurio) ([www.greenfacts.org](http://www.greenfacts.org)).

Hay que tener en cuenta que las especies de mercurio en disolución no pueden ser bio- o químicamente degradadas. Por ello, cuando las concentraciones son elevadas, suelen ser habituales tratamientos de remediación, la precipitación, el intercambio iónico, la adsorción, coagulación y reducción (Botta, S. G. y col., 2002). Sin embargo, cuando las concentraciones son bajas estas técnicas pueden ser insuficientes. Esto, unido a la creciente demanda legislativa para la descontaminación de aguas contaminadas, con regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación de aguas contaminadas por metales pesados, y en concreto, mercurio. Entre las técnicas alternativas a los procesos convencionales de tratamiento se incluyen los procesos avanzados de oxidación, comúnmente denominados AOPs (Advanced Oxidation Processes) (Blesa, M. A., 2001).

## 2.2. Procesos avanzados de oxidación.

Los procesos avanzados de oxidación (AOPs) son especialmente útiles como **pretratamiento** antes de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de **postratamiento** para efectuar un refinado de las aguas. Se basan en la generación de especies fuertemente oxidantes principalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Blesa, M. A., 2001).

Los AOPs se pueden clasificar en:

➤ Procesos no fotoquímicos: originan especies reactivas potentes, principalmente radicales hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Dentro de este grupo se incluyen:

- Ozonización en medio alcalino
- Ozonización con peróxido de hidrógeno

- Procesos tipo Fenton
  - Oxidación electroquímica
  - Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
  - Plasma no térmico
  - Descarga electrohidráulica (ultrasonidos)
- Procesos fotoquímicos: la energía utilizada proviene de la irradiación luminosa. Este grupo comprende:
- Fotocatálisis heterogénea
  - Foto-Fenton
  - Oxidación en agua sub- y super-crítica
  - Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío
  - UV/peróxido de hidrógeno
  - UV/O<sub>3</sub>

En todas las técnicas nombradas anteriormente se generan radicales hidroxilo muy activos que producen la oxidación de compuestos orgánicos. Sin embargo, en este proyecto el objetivo era la reducción de Hg (II) a Hg (0), para lo cual es necesaria la presencia de electrones, por ello se ha centrado en la aplicación de fotocatalisis heterogénea.

## **2.3. Fotocatálisis heterogénea.**

### **2.3.1. Introducción.**

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen

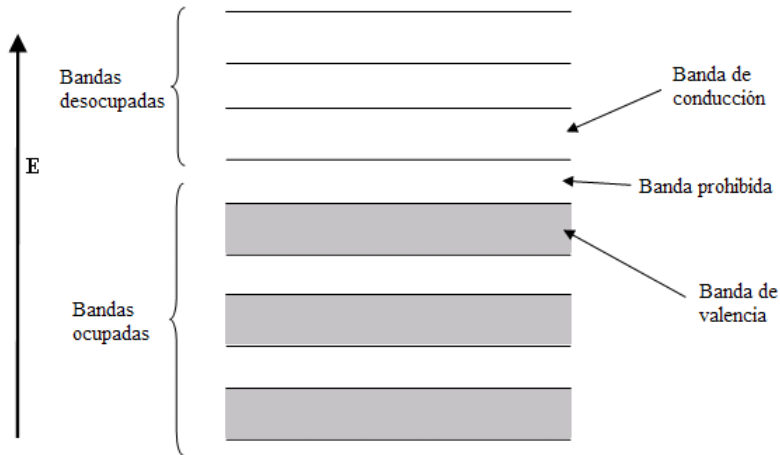
lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Blesa M. A., 2001)

Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en 5 pasos independientes:

- 1) Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Transferencia de los productos a la fase fluida.

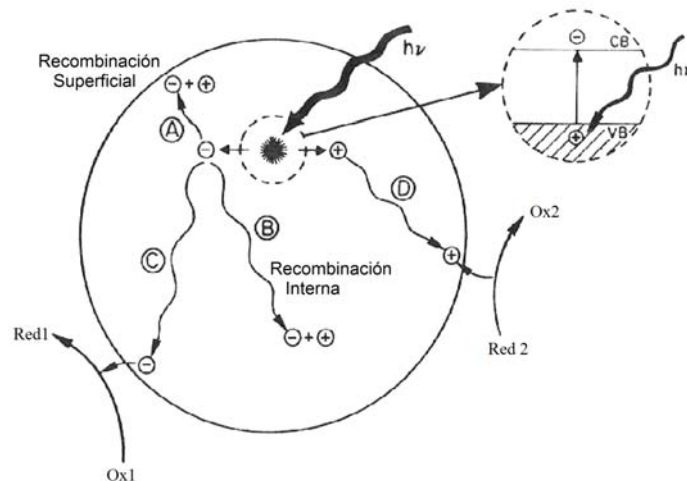
La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación. En este caso la activación, normalmente térmica, es sustituida por una activación fotónica (Herrmann y *col.*, 1999), que se puede describir mediante el comportamiento de los materiales semiconductores y la teoría de bandas.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red, dando lugar a una configuración formada por bandas de estados electrónicos permitidos. La banda ocupada de mayor energía llena se denomina **banda de valencia**, y la de menor energía vacía, **banda de conducción**. La separación energética entre el límite superior de la banda de valencia y el inferior de la banda de conducción se denomina **banda prohibida**, también conocida por el término en inglés **band gap (BG)** (figura 2). Para los semiconductores más frecuentemente empleados en procesos fotocatalíticos, como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , el valor de energía de BG se encuentra en torno a 3 eV (Blesa, M. A., 2001).



**Figura 2. Estructura de bandas de un material semiconductor.**

Cuando un fotón de energía igual o superior a la energía de la banda prohibida es absorbido por el material semiconductor, un electrón de la banda de valencia ( $e^-$ ) es promovido a la banda de conducción con la simultánea generación de un defecto de carga (huevo ( $h^+$ )) en la banda de valencia (Ec. 1).



**Figura 3. Activación fotónica de un catalizador semiconductor.**

Los fotoelectrones y los fotohuecos generados pueden recombinarse, tanto en la superficie como en el interior de la partícula, en unos nanosegundos, disipando la energía en forma de calor. Esta

recombinación, cuya reacción se muestra en la ecuación 2, no es favorable ya que la disminución de pares electrón-hueco da a lugar una disminución de la fotoeficiencia del proceso (Litter, M. I., 1999; Herrmann, J. M., 1999).



Por otra parte, en presencia de una fase fluida (gas o líquido) los fotoelectrones y fotohuecos que llegan a la superficie del catalizador pueden reaccionar con las especies previamente adsorbidas. Los fotoelectrones se transfieren a moléculas oxidantes, mientras que el catalizador acepta los electrones de una especie reductora, los cuales se combinan con los fotohuecos. Como consecuencia de todas las reacciones, representadas en las ecuaciones 3 y 4, el flujo neto de electrones en el catalizador es nulo, por lo que este permanece estable (Litter, M. I., 1999; Herrmann, J. M., 1999).



### 2.3.2. Principales variables del proceso fotocatalítico.

Existe un gran número de parámetros que influyen en un proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Los más importantes son:

- *Masa del catalizador*

Se ha comprobado que la velocidad de reacción inicial es directamente proporcional a la masa del catalizador. Sin embargo, al llegar a cierto valor de dicha masa, la velocidad de reacción se vuelve independiente de la masa del catalizador. Este límite depende de la geometría y de otras condiciones de trabajo del fotorreactor. Se corresponde con la máxima cantidad de catalizador para la cual son iluminadas todas las partículas. El exceso de catalizador puede provocar un efecto pantalla, ocultando parte de la superficie fotosensible. Por tanto, la masa óptima de catalizador ha de ser elegida de forma que se evite un exceso de catalizador y se asegure la absorción total de los fotones eficientes (Herrmann, J. M., 1999).

- *Longitud de onda*

Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su banda prohibida. Además es importante

que los reactivos no absorban la luz de forma que se conserve la fotoactivación del catalizador y se trate de un régimen catalítico heterogéneo.

El dióxido de titanio absorbe radiación del ultravioleta cercano (alrededor de los 360-365 nm). Por ello resulta un proceso tan interesante, puesto que se puede emplear la luz solar (Herrmann, J. M., 1999).

- *Temperatura.*

Debido a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calor para su activación y operan a temperatura ambiente. Tanto la energía de activación real como la aparente son bajas en un intervalo de temperatura entre 20°C – 80°C. Sin embargo, a temperaturas muy bajas (-40°C - 0°C) la actividad disminuye y la energía de activación aparente aumenta. Por otra parte si la temperatura aumenta hasta valores cercanos al punto de ebullición del agua, la adsorción exotérmica del reactivo se vuelve desfavorable (Herrmann, J. M., 1999).

- *pH*

El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a eliminar. Hay que tener en cuenta que dependiendo de la especie que se tenga en disolución acuosa, la fotorreacción se verá más favorecida a elevados o bajos valores de pH. Teniendo en cuenta que el TiO<sub>2</sub> tiene su punto isoeléctrico en 6,5, cuando nos encontramos a pH ácido (por debajo del valor del punto isoeléctrico) la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente por lo que la reacción se verá muy favorecida si en la disolución se tienen aniones. Sin embargo, a pH básico (por encima del punto isoeléctrico) la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente por lo que la reacción estará favorecida si las especies en disolución acuosa son cationes.

- *Presencia de Oxígeno*

El oxígeno es uno de los oxidantes más importantes. Por ello, el oxígeno disuelto en el medio de reacción disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco formados, puesto que capta los electrones. Además en estas reacciones, que se representan en las ecuaciones 5, 6 y 7, se generan productos que de nuevo participan en la captación de electrones.





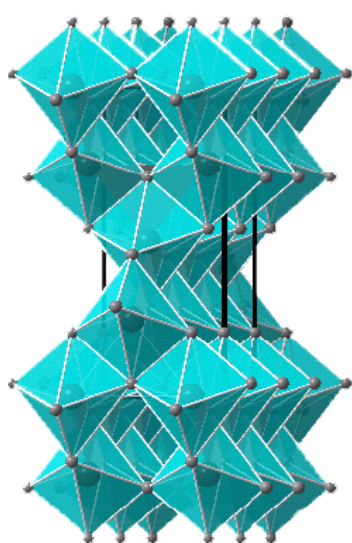


Cuando se pretende degradar compuestos orgánicos es muy útil, ya que además, no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Sin embargo, cuando se quiere reducir metales (mercurio), el oxígeno compite con éste por los electrones reduciendo la eficiencia del proceso (Blesa, M. A., 2001; Botta, G. S., 2002).

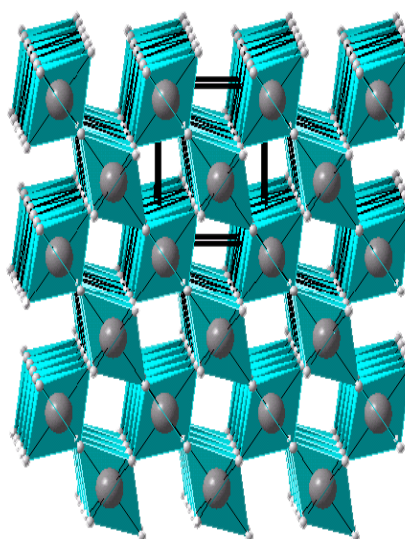
### 2.3.3. Dióxido de titanio como catalizador.

El dióxido de titanio ha sido extensamente utilizado como fotocatalizador debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, a su bajo coste, a su elevada actividad fotocatalítica, estabilidad química y no toxicidad. La actividad fotocatalítica de este óxido viene dada por su estructura cristalina. Las fases más importantes por su presencia natural en el dióxido de titanio son anatasa (A) y rutilo (R).

Tanto la anatasa como el rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno con las aristas y ocho compartiendo pares de oxígeno en los vértices) mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) tal como se muestra en el esquema de la figura 4 (Peiró, M.A., 2003).



a) Anatasa



b) Rutilo

**Figura 4. Estructura cristalina del dióxido de titanio en sus diferentes fases: a) anatasa y b) rutilo.**

La fase rutilo es la única termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica. La anatasa, por el contrario, es metaestable y se transforma irreversiblemente en rutilo por calentamiento, sin embargo, tiene mayor actividad fotocatalítica que la fase rutilo. La transformación anatasa – rutilo tiene lugar a temperaturas entre 400 y 1000°C, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, el contenido en impurezas, tamaño de partícula, etc. Esta transformación involucra ruptura de enlaces. Aparecen, por tanto, fenómenos de nucleación y crecimiento, siendo probable que la energía de activación de los primeros sea muy elevada. Además algunos autores han propuesto que una estructura bicristalina, que contenga anatasa y rutilo o anatasa y brookita, tiene una mayor actividad que las fases puras cristalinas. (Mendoza-Anaya, D., 2004)

Respecto a sus propiedades fotocatalíticas, cabe destacar, que el dióxido de titanio tiene la ventaja de poder utilizar radiación UV solar, debido a que la energía necesaria para excitar la anatasa es de 3,2 eV y el rutilo de 3,02 eV. Aunque el potencial de excitación es mayor para la anatasa, ésta presenta mayor área superficial, lo cual facilita la adsorción de moléculas y dificulta la recombinación de los pares electrón-hueco, por lo que presenta mayor actividad fotocatalítica que el rutilo (Blesa, M. A., 2001).

#### 2.3.4. Preparación de TiO<sub>2</sub>

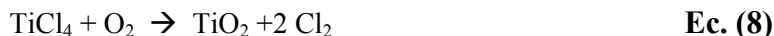
Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado. El TiO<sub>2</sub> conocido como “P-25” suministrado por la empresa Degussa es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis por su elevada actividad en este tipo de procesos. Este material está constituido por partículas muy pequeñas (30 nm de diámetro) pero con elevada tendencia a la agregación de las mismas.

Está formado por una mezcla 80:20 de anatasa y rutilo, respectivamente posee una superficie específica es de 48m<sup>2</sup>/g.

Existen diferentes métodos para la preparación de dióxido de titanio. Éstos se pueden agrupar en dos grandes grupos:

##### 1) *Métodos en fase vapor.*

Dentro de los métodos en fase vapor, el más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de TiO<sub>2</sub> es el conocido como *oxidación en llama*. El proceso se basa en la combustión con O<sub>2</sub>, en una llama, de una mezcla de H<sub>2</sub> y TiCl<sub>4</sub> según se muestra en la ecuación 8:



El tamaño de partícula oscila entre los 10 y 100 nm y depende del tiempo de residencia en la llama (tiempos largos conducen a partículas de mayor diámetro). El producto mayoritario es anatasa.

Existen otros métodos en fase vapor, menos utilizados que el anterior, como es el de *plasma*, en el que los reactivos se vaporizan en un plasma generado por arco eléctrico o por excitación con radiofrecuencia a una temperatura entre 7000 y 15000 K y como producto final se obtiene una fase amorfa o metaestable del óxido; *haz de electrones*, en el cual el óxido sólido se vaporiza bombardeándolo con un haz de electrones; *láser*, que produce, por pirólisis, partículas pequeñas con una distribución de tamaños estrecha y *aerosoles*, que produce partículas amorfas de buena monodispersión (entre 60-600 nm) (Blesa, M. A., 2001).

## 2) Métodos en disolución.

En la mayoría de los casos, estos métodos buscan la obtención de partículas submicrométricas, con una estrecha dispersión de tamaño, capaces de producir polvos de gran área superficial.

Independientemente de las características de los materiales obtenidos por esta vía, el costo es elevado y no compite con el método de oxidación en llama. Por ello, estos métodos se emplean, esencialmente, para obtener materiales con propiedades características determinadas, para estudios de laboratorio y para preparar soles precursores de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre distintos sustratos. Los precursores suelen ser  $\text{TiCl}_4$  o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente en exceso de agua y producen partículas primarias de óxido hidratado (Blesa, M. A., 2001).

Una de las dificultades en la síntesis de los óxidos de titanio, a partir de los alcóxidos de titanio, es el control de la velocidad de hidrólisis. El método tradicional de hidrólisis está basado, principalmente, en la introducción física de agua en el sistema de reacción. Incluso cuando la disolución del compuesto de titanio es agitada vigorosamente, la velocidad de hidrólisis es tan rápida que las partículas de titanio precipitan en grandes partículas en cuanto se añade el agua.

El método de hidrólisis para preparar óxido de titanio ha sido modificado de distintas formas. Kominami y col (1998) sintetizaron  $\text{TiO}_2$  (anatasa) mediante la hidrólisis de alcóxido de titanio (IV) en tolueno con agua que fue disuelta de la fase gas a elevadas temperaturas. Estas reacciones tuvieron lugar en la interfase entre el líquido y la atmósfera, mientras las velocidades de hidrólisis pudieron ser controladas por la humedad atmosférica o la presión de vapor del agua. Las reacciones de

esterificación también han sido utilizadas para preparar  $\text{TiO}_2$  mediante hidrólisis de alcóxidos de titanio. También se han utilizado reacciones de esterificación para sintetizarlo. Sin embargo, nadie había estudiado la actividad fotocatalítica del titanio preparado por este método, hasta 2005 (Zhu, J., 2005), debido a las altas presiones y temperaturas requeridas y al tiempo de reacción. Pero estas dificultades en la ruta de síntesis se han ido modificando.

En el presente proyecto se ha empleado un método basado en lo explicado anteriormente: se lleva a cabo una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol, como se muestra en la ecuación 9, que se va a encargar de controlar la hidrólisis del butóxido de titanio, proceso representado en la ecuación 10.



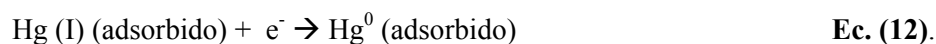
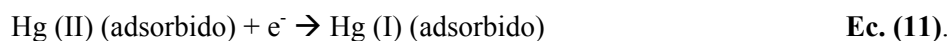
Para obtener la muestra final en polvo, el xerogel se muele adecuadamente y luego se trata térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa, aunque los precursores dializados a pH muy bajo pueden conducir a la obtención de rutilo, Blesa, M. A., 2001).

## 2.4. Aplicación de fotocátalisis heterogénea para eliminación de mercurio

Por diversas razones la transformación o deposición fotocatalítica de metales provenientes de soluciones acuosas con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que está despertando un gran interés entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental (Malato, S. y col., 2000).

Para la deposición de un metal M, la energía del electrón de la banda del semiconductor debe ser más negativa que el  $E^\circ$  de la pareja metálica ( $\text{Mn}^+/\text{M}^\circ$ ).  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Au}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  y  $\text{Pt}(\text{IV})$  han sido convertidos a su forma metálica satisfactoriamente mediante procesos fotocatalíticos. También se ha estudiado ampliamente la reducción de  $\text{Cr}(\text{VI})$  a  $\text{Cr}(\text{III})$ , para reducir la toxicidad (Wang, X. y col., 2009).

Este proyecto se basa en la eliminación de Hg (II) en disolución acuosa mediante catálisis heterogénea utilizando como fotocatalizador dióxido de titanio. El proceso se basa en la reducción de Hg (II) con los electrones promovidos a la banda de valencia del semiconductor. Las principales reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador son las siguientes:



El creciente interés por la utilización de esta tecnología en la eliminación de mercurio de aguas residuales ha conducido a la publicación de distintos trabajos en los que se ha profundizado en la reducción de sales de Hg(II) empleando dióxido de titanio (Degussa P25) como catalizador (Botta y col.,2002).

La amplia especiación del mercurio hace que los estudios llevados a cabo se vean fuertemente afectados por variables del medio de reacción tales como el pH, presencia de determinados aniones en la disolución o adición de compuestos orgánicos. Las variaciones en la especiación, afectan no sólo a la reacción fotocatalítica en sí misma, sino a los fenómenos de adsorción de las especies de mercurio sobre la superficie del semiconductor, fenómenos éstos que desempeñan un papel de suma importancia en los procesos fotocatalíticos.

El pH del medio, por tanto, va a determinar la presencia de unas u otras especies de mercurio en el medio de reacción. La afinidad de estas especies con la superficie del catalizador va a hacer que la reacción fotocatalítica se vea favorecida a ciertos pH para los que la afinidad es mejor (Wang, X. y col., 2004; Botta, S. G. y col., 2002; Mishra, S. P. y col., 1999). Este aspecto va a ser estudiado en este proyecto.

En cuanto a la presencia o ausencia de oxígeno, en general, la reacción fotocatalítica se va a ver favorecida por la ausencia de oxígeno ya que cuando se quiere reducir mercurio, el oxígeno compite con éste por los electrones impidiendo el proceso (Blesa, M.A., 2001; Botta, G.S.,2002).

Una manera de favorecer el proceso de reducción es mediante adición de compuestos orgánicos. Lo que hacen estos aditivos es desfavorecer la recombinación de los pares electrón-hueco, ya que actúan como captadores de huecos. Como consecuencia, evitan una posible competición por los electrones y favorecen la reacción fotocatalítica:





En el presente proyecto, se observó la influencia de metanol y ácido fórmico, que fueron elegidos por su pequeño tamaño y fácil adsorción sobre el dióxido de titanio, tal como se había observado en estudios previos (Wang, X. y col., 2003).

En los estudios hasta ahora publicados se ha empleado como fotocatalizador dióxido de titanio comercial Degussa P-25, ampliamente utilizado en fotocatálisis por su elevada actividad. En el presente proyecto el catalizador de  $\text{TiO}_2$  ha sido sintetizado por un método sol-gel llevando a cabo una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol, que controla la reacción de hidrólisis del n-butóxido de titanio para dar dióxido de titanio (Zhu, J. y col., 2005).

### **3. OBJETIVOS**

### 3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto de investigación es estudiar la eliminación de mercurio en disolución acuosa mediante fotocatalisis heterogénea empleando dióxido de titanio sintetizado por el método sol-gel, evaluando tanto sus propiedades adsorbentes como su eficacia fotocatalítica, así como determinar las especies intermedias que se forman durante dicho proceso.

Concretamente, el estudio llevado a cabo en este trabajo se ha desglosado en los siguientes objetivos particulares:

1. Estudio del proceso de adsorción de mercurio (II) sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Con esto se pretende separar el efecto de la adsorción del puramente fotocatalítico, a distintas condiciones de pH y estudiando la influencia de captadores de huecos.
2. Estudio del proceso fotocatalítico para la reducción de mercurio (II) en disolución acuosa. Se pretende conocer la eficacia y velocidad de reducción de dicho metal en diferentes condiciones. Para ello se ha estudiado la influencia del pH y la presencia de captadores de huecos como el metanol o el ácido fórmico.
3. Análisis de especies adsorbidas o depositadas sobre la superficie del catalizador. Se pretende conocer el estado de oxidación y la especiación que tiene el mercurio una vez sometido al proceso fotocatalítico.



## **4. METODOLOGÍA**

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Reactivos.

Los reactivos utilizados para llevar a cabo el procedimiento experimental de este proyecto son:

- Agua Milli-Q
- Etanol,  $C_2H_6O$ ; Scharlau.
- n-Butóxido de titanio (99%); acros organic.
- Ácido acético,  $C_2H_4O_2$ ; Scharlau.
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (95-97%); Scharlau.
- Cloruro mercuríco,  $HgCl_2$ , (100 %); Fluka.
- Ácido clorhídrico,  $HCl$ , (35%); Scharlau.
- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , (65%); Scharlau.
- Sosa  $NaOH$ , (ultrapura); Scharlau.
- Metanol,  $CH_3OH$ , (grado síntesis); Scharlau.
- Ácido fórmico,  $CH_2O_2$ , ( $\geq 96\%$ ); Sigma-Adrich.
- Patrón de mercurio ( $1000 \pm 2$  mg/L); Merck.
- Nitrógeno comprimido; Praxair.
- Aire comprimido puro sintético; Praxair.

## 4.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

### 4.2.1. Instalación experimental.

La instalación experimental utilizada en el presente proyecto está constituida por los siguientes elementos:

- Placa agitadora e imán magnético: permiten mantener homogeneizado el sistema de síntesis del catalizador y evita la decantación de los reactivos.
- Vaso de precipitados: contiene la disolución de síntesis.
- Termopar: permite controlar la temperatura (55°C).
- Baño de silicona: permite mantener la temperatura.

### 4.2.2. Procedimiento experimental.

En un vaso de precipitados se introducen 100 ml de etanol y 50 ml de n-butóxido de titanio, poniendo el baño a 55°C y agitando vigorosamente. Durante este tiempo se produce la reacción de hidrólisis, en la que los grupos OH del etanol se intercambian con los grupos butilo.

Después de 30 minutos, se introducen en el vaso 80 ml de ácido acético y 4 ml de ácido sulfúrico, que actúa como catalizador de la reacción de esterificación.

Transcurridos 50 minutos de reacción se observa la formación de un gel blanquecino, momento a partir del cual se dejan dos horas de hidrólisis para la formación de Ti(OH)<sub>4</sub>. Una vez completadas las dos horas, se deja durante dos horas más sin agitación (envejecimiento).

Por último se lleva a cabo una filtración a vacío, con matraz esmerilado, en la que el sólido obtenido, se lava con etanol, para eliminar restos de la síntesis y se deja secar durante 24 horas a 80°C-90°C en el horno. Una vez seco y triturado se calcina a 750°C para formar el dióxido de titanio cristalino.

### 4.3. Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica.

#### 4.3.1. Instalación experimental.



**Figura 5. Instalación experimental de los ensayos de adsorción y reacción.**

Está compuesta por los siguientes elementos:

- Reactor de vidrio Pyrex de 1L: consta de una boca central en la que se introduce la lámpara y tres laterales más pequeñas para el dispositivo de toma de muestras y el difusor.
- Lámpara de descarga de mercurio de media presión (150 W). La rodea una doble camisa de Pyrex, por la que circula una disolución refrigerante de sulfato de cobre 0,01 M, cuya función es mantener la temperatura y filtrar la radiación de longitud de onda más energética (menor de 300 nm). De esta forma se evita la fotólisis directa.
- Placa agitadora e imán magnético: permiten mantener homogeneizado el sistema de reacción y/o adsorción y evita la decantación del catalizador.
- Dispositivo medidor del pH de la disolución.
- Difusor: se hará pasar nitrógeno a través de él de manera continua a lo largo de todo el análisis.

- Dispositivo de toma de muestras: permite recoger la muestra de una zona intermedia entre el fondo y la superficie.
- Jeringa para la toma de muestras.
- Filtro de nylon de 0,22  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. Permite la filtración del catalizador que podría provocar obstrucciones en el equipo de medida (ICP-AES).

#### **4.3.2. Procedimiento experimental.**

En primer lugar, se prepara la disolución de mercurio a partir de  $\text{HgCl}_2$ . Para todos los ensayos llevados a cabo la concentración de esta disolución es de 100 ppm de Hg. Si se pretende estudiar el efecto de los captadores de huecos se añade la cantidad precisa de éstos, para obtener una concentración del compuesto orgánico en disolución de 20 mM.

A continuación, se añade el contenido del matraz al reactor y éste se coloca sobre la placa agitadora. Se introducen el imán y el difusor de nitrógeno en el reactor y comienza la agitación, para homogeneizar y saturar la mezcla.

Transcurridos 15 minutos, se toma la muestra inicial, se añade al sistema de reacción 1g de  $\text{TiO}_2$  y, posteriormente se ajusta el pH, con sosa o ácido nítrico, según el valor deseado. A partir de este momento se toman muestras con el tiempo.

Una vez completa la etapa de adsorción previa, se introduce la lámpara en el reactor y se toman muestras cada 5 minutos durante la primera media hora de reacción y cada 30 minutos posteriormente, hasta completar dos horas de reacción fotocatalítica.

Terminada la reacción fotocatalítica, se recupera el catalizador mediante filtración a vacío con placa porosa. Después, éste se recoge y almacena para su posterior análisis.

### **4.4. Técnicas analíticas**

#### **4.4.1. Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente.**

La espectroscopía de emisión atómica es una técnica de análisis basada en el estudio de la emisión de radiación, generada por la relajación de los electrones de átomos o iones elementales previamente

excitados con una fuente de energía que se utiliza para determinar la concentración de mercurio presente en disolución.

Un caso concreto de este tipo de técnicas es la espectroscopía de emisión atómica por atomización de llama. Cuando la atomización se lleva a cabo con un plasma la técnica recibe el nombre espectroscopía en plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). El primer paso es volatilizar las muestras, puesto que son líquidas, y descomponerla en un vapor atomizado. Un plasma es un gas ionizado que se encuentra a elevada temperatura y es continuo. Se induce en una corriente de flujo del argón y la energía necesaria para la ionización procede de la aplicación de un campo magnético de radiofrecuencia (Rubinson, K. A. y col., 2000).

En esta investigación se ha empleado un equipo de emisión atómica que utiliza como fuente de excitación térmica un plasma de argón, de la casa VARIAN modelo Vista AX de análisis multielemental.

Para poder realizar la medición de la concentración de mercurio en las muestras mediante el ICP-AES se realizó una dilución de las mismas para situarlas en el intervalo de calibración. Además, en el caso del mercurio es muy importante estabilizar la muestra previamente tal y como se explica a continuación.

#### 1) Preparación de la curva de calibrado

La curva de calibrado constó de cuatro disoluciones de 0 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L y 10 mg/L de mercurio. Se utilizaron cuatro matraces aforados de 50 ml a los que se les añadió 1 mL de ácido clorhídrico, 1 mL de ácido nítrico y el volumen correspondiente de patrón de 1000 g/L de mercurio (0 mL, 0,15 mL, 0,25 mL, 0,375 mL, 0,50 mL). A continuación se enrasaron con agua Milli-Q.

Para llevar a cabo la adición de los reactivos se utilizaron micropipetas que contuvieran en su rango la medida necesitada.

#### 2) Preparación de las muestras

Al igual que la curva de calibrado, las muestras contuvieron concentraciones de ácido clorhídrico y ácido nítrico del 1 % (v/v). Para ello, como los matraces aforados utilizados eran de 10 ml, se añadieron 0,2 ml de cada disolución ácida. La cantidad de muestra añadida fue de 1ml. Por último se enrasaron los matraces con agua Milli-Q.

### 3) Cálculo de la concentración

Los resultados de este equipo mostraron tanto la intensidad medida como la concentración de la muestras calculada a partir de la recta de calibrado.

#### 4.4.2. Difracción de rayos X.

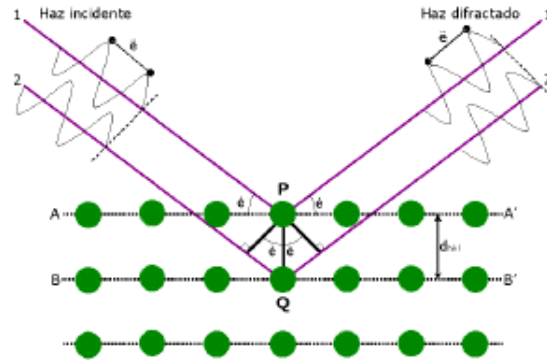
La *difracción de rayos X* es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar entre las distintas formas alotrópicas o isomórficas que pueden presentar algunos compuestos. Por este motivo, esta técnica permitirá detectar la presencia de las distintas especies de mercurio depositadas o adsorbidas sobre la superficie del catalizador, aparte de las pertenecientes al propio catalizador.

En la presente investigación, los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro de polvo Philips, modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD utilizando la radiación correspondiente a la línea  $K\alpha$  del Cu en el intervalo de ángulos  $2\theta$  entre 5 y 90 grados, con un tamaño de paso de  $0,05^\circ$ .

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Normalmente, se obtienen por bombardeo de electrones a gran velocidad sobre una lámina metálica (anticátodo) de molibdeno, wolframio, platino o cobre, contenida en un tubo de atmósfera enrarecida. Estos electrones suelen proceder de un cátodo constituido por un filamento de wolframio incandescente. Al producirse el choque, la placa absorbe la energía de los electrones y emite una radiación que tiene dos componentes, una radiación continua, o de frenado, y otra de rayos X (Rubinson, K. A. y col., 2000).

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X.



**Figura 6. Representación del fenómeno de difracción.**

Para que tenga lugar dicho fenómeno debe existir una disposición ordenada de átomos y se tienen que cumplir las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** (Ec. 16), que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde

- $n$  es un número entero.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad (nula).

Los resultados que proporcionan estos equipos vienen dados por valores de intensidad de radiación difractada por la muestra frente al ángulo de incidencia,  $2\theta$ , de los rayos X. La representación de estos pares de valores recibe el nombre de difractograma y es la que permite, por comparación con los difractogramas de muestras puras, determinar cualitativamente los compuestos que forman la muestra analizada.

Para el cálculo del tamaño de cristal de Anatasa se utilizó la ley de Scherrer:



$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. (17)}$$

Siendo:

- $\beta$ : ensanchamiento correspondiente al tamaño de los cristales.
- $D_{hkl}$ : Dimensión media de los cristales.
- $K$ : Constante cuyo valor depende de la forma de los cristales, de los índices de reflexión  $hkl$  y de la definición de la anchura experimental,  $W$ .
- $\lambda$ : Longitud de onda de los rayos X utilizados = 1,465 Å
- $\theta$ : Ángulo de difracción.

La anchura total de los picos  $W$  está relacionada con:

- Factores instrumentales ( $b$ ). La anchura instrumental es constante para un mismo equipo experimental e independiente de la fase cristalina analizada. Se debe a la divergencia del haz y luz incidente, al tamaño del foco de rayos X, al diámetro de la muestra y a que la radiación empleada no sea monocromática.
- Grado de perfección cristalina de la muestra ( $\beta$ ). Las imperfecciones de los cristales contribuyen a aumentar la anchura de los máximos de difracción.

Por lo tanto la anchura total del pico,  $W$ , estará integrada por la contribución de la anchura instrumental del equipo ( $b$ ), y el ensanchamiento correspondiente al pequeño tamaño de los cristales ( $\beta$ ).

$$W^2 = \beta^2 + b^2 \quad \text{Ec. (18)}$$

La anchura experimental  $W$ , se calculó a partir de la anchura a mitad de pico mientras que para determinar la anchura instrumental del equipo ( $b$ ) se realizó un difractograma de la calcita, ya que ésta presenta un pico característico cercano tanto a la anatasa como al rutilo y un tamaño de cristal grande. De la anchura a mitad de la señal de la calcita se determinó la anchura instrumental ( $b$ ).

## 4.5. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica que proporciona en poco tiempo, información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, lo cual se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Sin embargo una fracción muy pequeña muestra una variación frecuencial, resultado de la interacción con la materia, que es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión de Raman. Las nuevas frecuencias obtenidas (frecuencias Raman) son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

En el presente proyecto se ha empleado la espectroscopía Raman para comprobar que la fase cristalina predominante en el catalizador es anatasa, tal como se esperaba. Para llevar a cabo esta técnica de análisis, la muestra sólida necesita estar seca y molida. Se realiza directamente sobre el material a analizar y no conlleva ningún tipo de alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

## 4.6. Ultravioleta-visible.

La espectroscopía de absorción en UV-vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible, (200-800 nm) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

En el caso de muestras sólidas la técnica empleada es Reflectancia Difusa. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen las dos componentes de la reflexión: la componente especular y la componente difusa. La componente especular contiene muy poca información sobre la composición por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra. Por el contrario la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra. La reflectancia difusa se explica mediante la teoría de Kubelka - Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y

dispersión de forma que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción ( $k$ ) y dispersión ( $s$ ):

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. (19)}$$

En la práctica en vez de emplear la reflectancia absoluta se usa la reflectancia relativa que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y y por un estándar. El estándar empleado en este caso es el sulfato de bario. La función de Kubelka – Munk escrita en términos de reflectancia relativa es la siguiente:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. (20)}$$

En el presente proyecto se empleó esta técnica para determinar el *band-gap* o *banda prohibida* del catalizador semiconductor.

El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro UV-visible *Varian modelo Cary 500 Scan*.

#### **4.7. Determinación del área superficial del catalizador: método BET.**

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. Si esta última es constante, se puede recoger la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión en una isoterma de adsorción.

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y otro de desorción que cuando no coinciden dan lugar a lo que se conoce como ciclo de histéresis. Estas isotermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permiten calcular áreas superficiales del sólido, tamaños de poro y su distribución, calores de adsorción, etc.

El método más utilizado para la determinación de áreas superficiales es el BET, basado en las isotermas de Brunauer, Emmet y Teller. Esta teoría está basada en la desarrollada por Langmuir y

presupone que no existen caminos preferenciales de adsorción ni interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, que las fuerzas de condensación son activas en la adsorción y que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas.

El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual según la ecuación

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. (21)}$$

donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial  $P$  de adsorbato,  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a 77 K,  $V_m$  es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y  $C$  es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie ( $S$ ) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $V_m$ ), se obtiene a partir de la ecuación.

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad \text{Ec. (22)}$$

donde  $A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el volumen molar del gas y  $N$  es el área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0.162 \text{ nm}^2$ ).

En este proyecto de investigación se utilizó este método para determinar el área superficial del catalizador de dióxido de titanio obtenido por el método sol-gel.

El equipo empleado para realizar este análisis ha sido *Micrometrics* modelo *Tristar 3000*.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

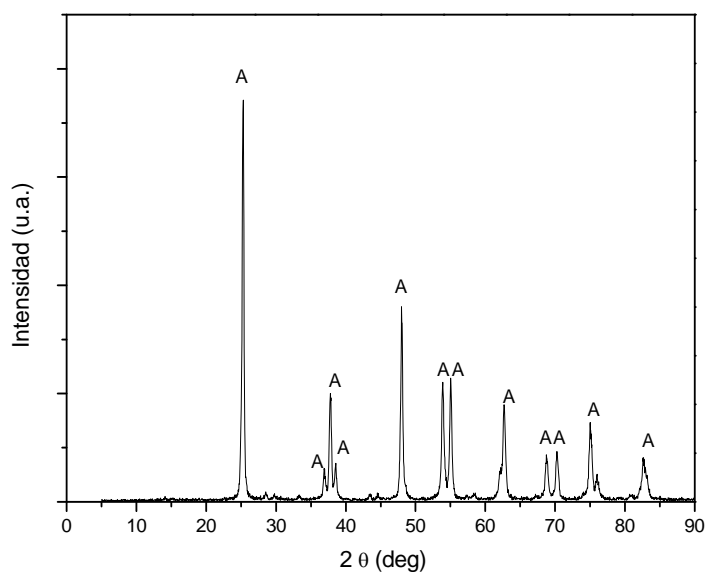
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización del fotocatalizador empleado.

Como se ha comentado previamente en el presente trabajo se ha sintetizado  $\text{TiO}_2$  mediante una reacción de hidrólisis controlada de n-butóxido de titanio a través de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol.

Una vez calcinado a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  se procedió a la caracterización de las muestras de dióxido de titanio.

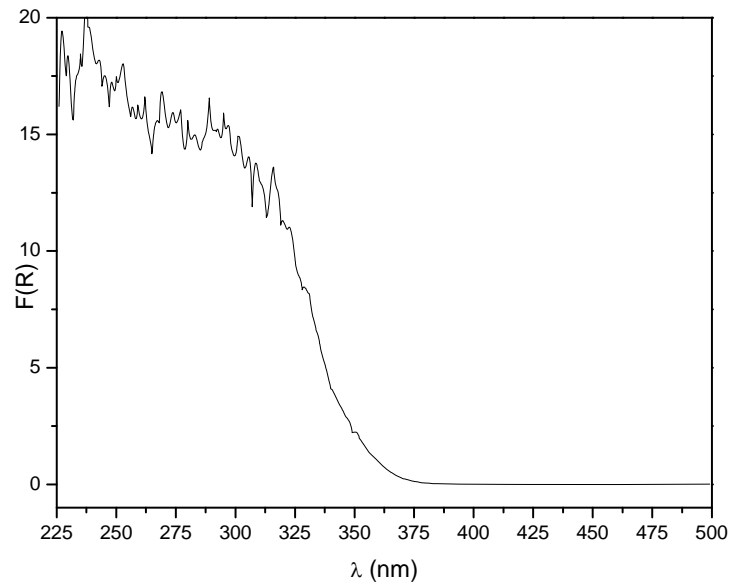
En primer lugar, se empleó la técnica de difracción de rayos X para determinar la fase cristalina y el tamaño de cristal que predominaba en la composición estructural (figura 7) de las muestras obtenidas:



**Figura 7. Difractograma de rayos X de dióxido de titanio obtenido mediante sol-gel.**

Tras este análisis se pudo ver que, el catalizador producido, estaba formado, principalmente por anatasa (A) con un tamaño de cristal de 30 nm.

Para calcular el band-gap de este catalizador, que es un material semiconductor, se registró el espectro de reflectancia difusa en UV-visible, tal como se muestra en la figura 8.



**Figura 8. Espectro de reflectancia en UV- visible de TiO<sub>2</sub> sintetizado.**

En 1970, Hevasi y Karvaly indicaron que es posible emplear el espectro de reflectancia difusa para determinar el band gap de semiconductores en polvo (Hevesi y Karvaly, 1970). En este artículo relacionan la función Kubelka-Munk con las transiciones electrónicas en semiconductores, particularmente en el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Así para las transiciones permitidas:

$$K_a \propto \frac{[h\nu - E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad \text{Ec. (23)}$$

Y para transiciones prohibidas:

$$K_f \propto \frac{[h\nu - E_g]^{3/2}}{h\nu} \quad \text{Ec. (24)}$$

En ambas ecuaciones K es el coeficiente de absorción efectiva. Se denomina K<sub>a</sub> cuando se trata transiciones permitidas y K<sub>f</sub> cuando es para transiciones prohibidas. Si K<sub>a</sub> Y K<sub>f</sub> no son muy grandes las ecuaciones anteriores se pueden simplificar dando lugar a las ecuaciones 25 y 26:

$$[f(R) h\nu]^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad \text{Ec. (25)}$$

$$[f(R) h\nu]^{2/3} \propto (h\nu - E_g) \quad \text{Ec. (26)}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J/s),  $\nu$  es la frecuencia ( $s^{-1}$ ) y  $E_g$  la energía del salto de banda. Estas ecuaciones se pueden extrapolar a otros semiconductores en polvo y no coloreados como el MgO, Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>... variando los exponentes. Así para el estudio de transiciones prohibidas (band gap) en el óxido de titanio se emplea generalmente un exponente  $\frac{1}{2}$  (Liu y col., 2004).

De esta forma el band gap del semiconductor a partir de los datos obtenidos en el espectro de reflectancia difusa mediante un cálculo gráfico. Para esto se transforman los datos de longitud de onda a frecuencia mediante la relación que se muestra en la ecuación 27:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad c(\text{velocidad de la luz}) = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad \text{Ec. (27)}$$

Al representar  $[f(R) h\nu]^{1/2}$  frente a  $(h\nu)$  se obtiene una curva. El punto de corte de la pendiente de esta curva con el eje de abscisas proporciona el valor de band gap del semiconductor. Como los valores de energía de los que estamos hablando son bastante bajos la unidad que se emplea es el eV. Así por ejemplo:

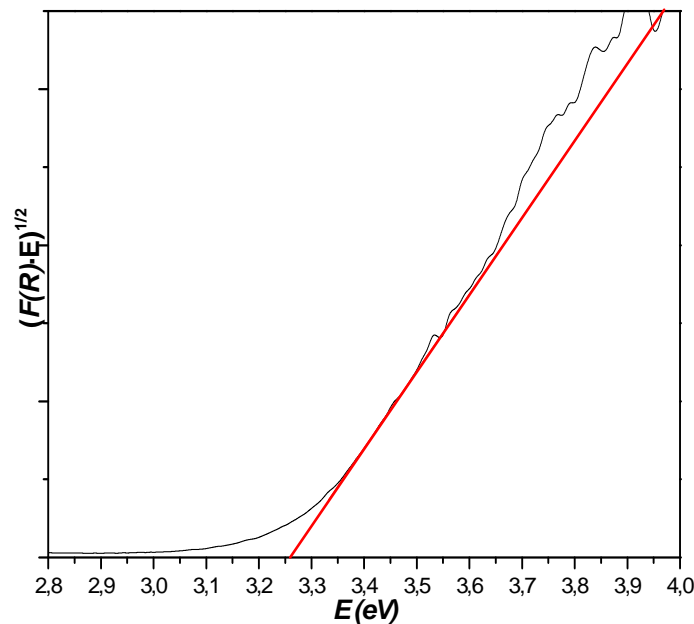
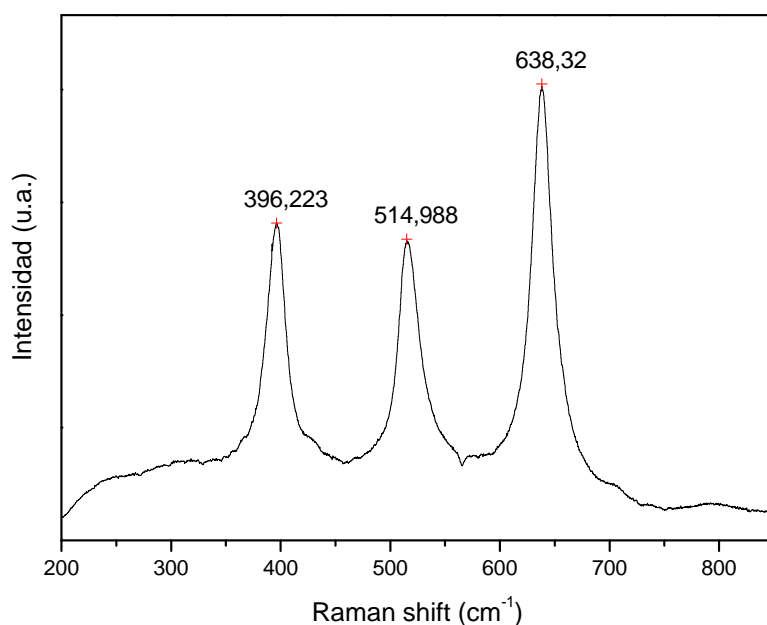


Figura 9. Cálculo del band gap del TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel.



Hay que tener en cuenta que los semiconductores útiles para fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de la luz visible, o en su defecto, de la luz ultravioleta, es decir menor que 3,5 eV (Blesa M. A., 2001). Este hecho se cumple para el catalizador sintetizado, ya que en la figura 8 se puede ver que el valor de band gap obtenido para el dióxido de titanio sintetizado por el método sol gel en este proyecto es de 3,26 eV, sin embargo, es ligeramente superior al del catalizador comercial Degussa P25, cuyo band gap es de 3,25 eV.

Los resultados obtenidos al emplear la técnica de espectroscopía Raman sobre la muestra sólida de TiO<sub>2</sub> son los siguientes (figura 10):



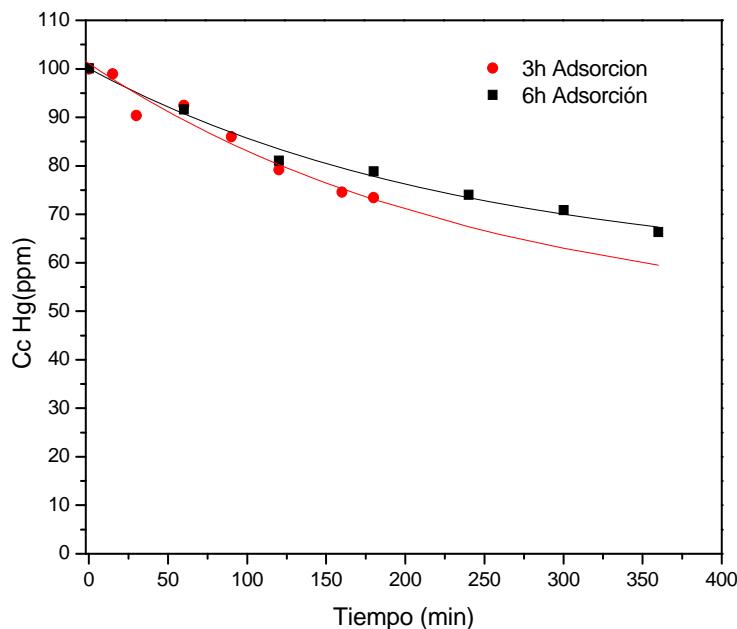
**Figura 10. Espectro Raman del TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel.**

En la figura 10 se pueden apreciar las bandas correspondientes a los modos activos en Raman de la anatasa, confirmando la única presencia de esta fase cristalina de TiO<sub>2</sub> en el sólido calcinado.

## 5.2. Adsorción de mercurio sobre TiO<sub>2</sub>.

La etapa previa a la reacción fotocatalítica es la adsorción del mercurio sobre la superficie del catalizador. Por este motivo, en primer lugar se realizaron ensayos de adsorción que permitieran ver las características de esta etapa. Estos ensayos se llevaron a cabo a pH natural (4 - 4.5).

Los resultados se muestran a continuación:



**Figura 11. Influencia del tiempo en la adsorción de mercurio.**

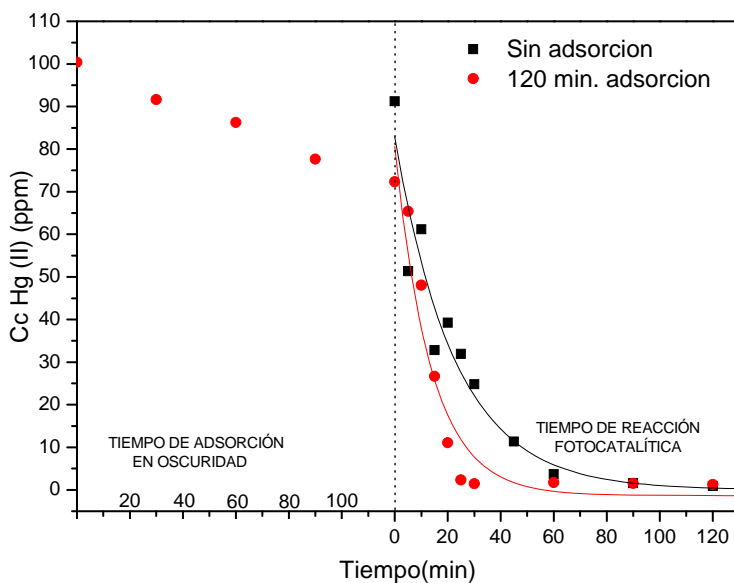
Como se puede apreciar en la figura 11, en 6 horas no se llega a alcanzar el equilibrio de adsorción en oscuridad

### 5.3. Influencia de la etapa de preadsorción.

A la vista de lo anterior se decidió fijar un tiempo de adsorción de 120 minutos, ya que en la figura 10 se puede observar como en este intervalo de tiempo es donde tiene lugar la disminución de concentración de mercurio en disolución más significativa.

En este apartado, se procederá a evaluar la importancia de la etapa previa de adsorción en la reacción fotocatalítica. Para ello se llevaron a cabo distintos ensayos. En unos se mantuvo la etapa previa de adsorción y en otros se realizó directamente la reacción fotocatalítica, eliminando dicha etapa.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 12. En esta representación, se puede observar que en ambos casos se consigue eliminar prácticamente todo el mercurio presente en la disolución. Sin embargo cuando se mantiene la etapa previa de adsorción se llega antes a este resultado. Por ello en este trabajo se decidió mantener dicha etapa.



**Figura 12. Influencia de la etapa de preadsorción.**

Tras llevar a cabo las reacciones se recuperó el catalizador para, posteriormente, ser analizado mediante difracción de rayos X. Al realizar este análisis se comprobó que la especie adsorbida en la superficie del catalizador era calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Esta especie puede ser originada por el ataque de huecos ( $\text{h}^+$ ) a los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) dando lugar a un oxidante más fuerte, el radical  $\text{Cl}^\bullet$  (Litter, M. I., 2002). Las reacciones que tienen lugar en este proceso se exponen a continuación:

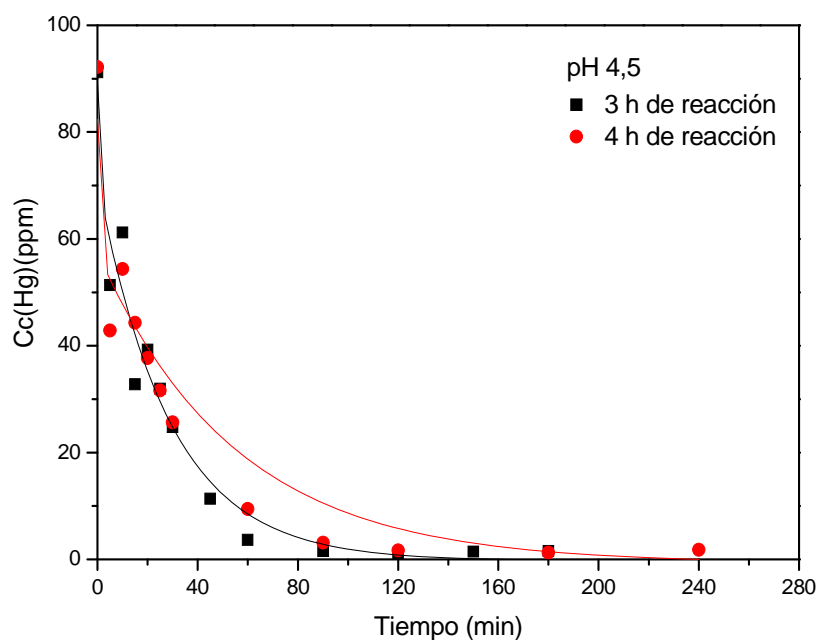


Sin embargo, en un primer momento se planteó la posibilidad de que el motivo de la aparición de calomelano fuera que el tiempo de reacción no hubiera sido el suficiente como para que se produjera la reducción total hasta  $\text{Hg}^0$ .

#### 5.4. Naturaleza de las especies de mercurio adsorbidas sobre TiO<sub>2</sub> tras la reacción fotocatalítica.

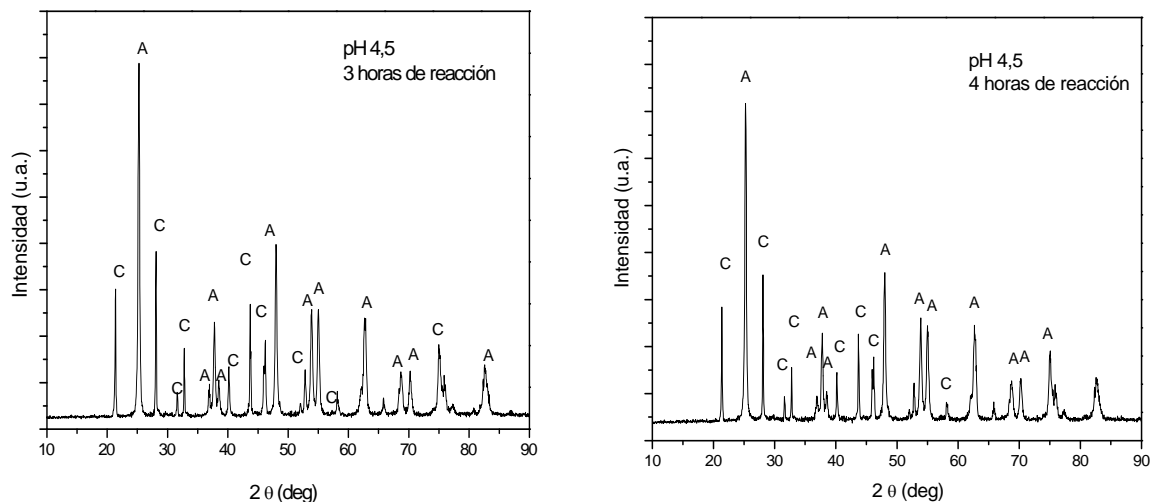
Debido a lo comentado anteriormente se llevaron a cabo distintos ensayos en los que se varió el tiempo de reacción.

Como se puede observar en la figura 13, la evolución de la reacción en ambos casos es muy similar. De hecho, se aprecia como a partir de 120 minutos de la concentración de mercurio en disolución no solo no disminuye, sino que aumenta ligeramente. Esto puede ser debido a que un tiempo de reacción demasiado elevado favorezca la oxidación del mercurio que ya se había conseguido reducir durante las dos primeras horas de reacción, que es cuando se observa el mínimo de concentración de mercurio en disolución, aunque de manera muy ligera. Este hecho ya se ponía de manifiesto en el artículo de Serpone, en el que se decía que tiempos de reacción prolongados daban lugar a una desorción por oxidación.



**Figura 13. Influencia del tiempo de reacción en reacciones sin etapa de preadsorción a pH natural.**

Tras observar que el tiempo no influía en las características de la reacción fotocatalítica se analizaron los restos de catalizador de cada una de las reacciones para estudiar una posible influencia del tiempo en las especies de mercurio depositadas sobre éste. Como aprecia en las figura 14, la especie depositada, en ambos casos, es el calomelano.



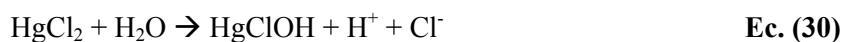
**Figura 14. Difractogramas de rayos X de las muestras a) 3 h y b) 4 h.**

Como se puede observar en la representación anterior no hay diferencias significativas en la relación de intensidades de anatasa calomelano entre las dos reacciones llevadas a cabo. Por tanto se descartó una influencia del tiempo de reacción en la especie de mercurio que se deposita sobre el catalizador.

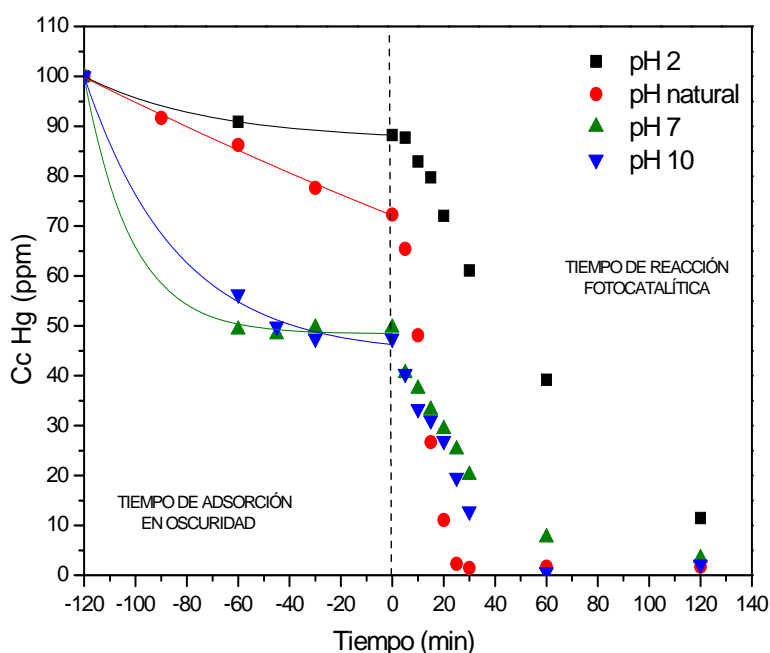
### 5.5. Influencia del pH en las etapas de adsorción y reacción fotocatalítica.

En este apartado se estudió la influencia del pH sobre el proceso de preadsorción y la posterior reacción fotocatalítica. Para ello se realizaron varios ensayos en los que se fijó la concentración de catalizador en 1g/l y se fue variando el pH.

La disolución de partida se realizó con  $\text{HgCl}_2$  y contenía 100 ppm de mercurio (II). El pH natural de dicha disolución es de 4,5 (ligeramente ácido, debido a la ligera hidrólisis que sufre el cloruro mercúrico en disolución acuosa) (ecuación 28).



Para observar el comportamiento a diferentes pH, se realizó un experimento a pH más ácido, concretamente 2, y dos a pH básico, 7 y 10.



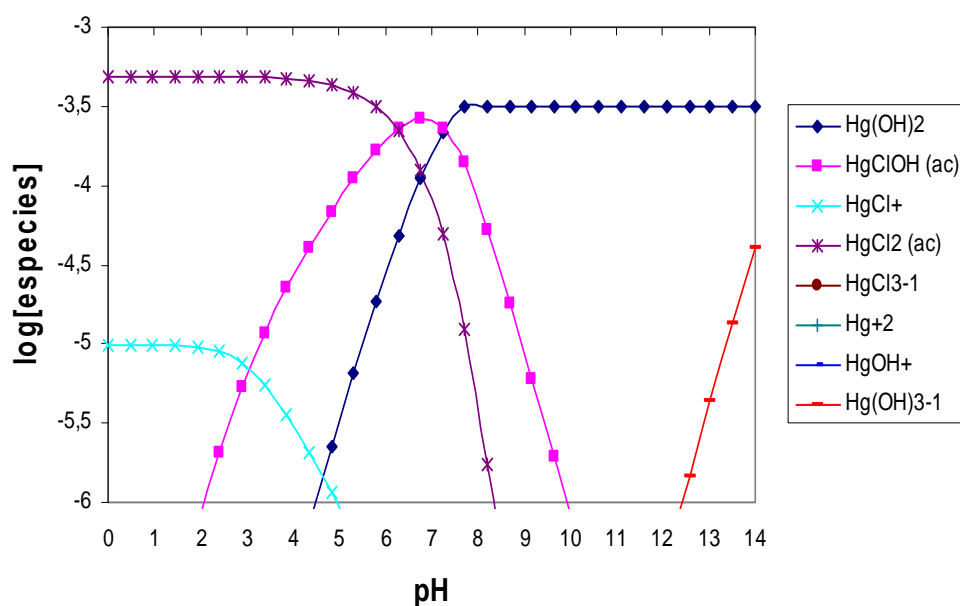
**Figura 15. Influencia del pH en etapas de adsorción y reacción fotocatalítica.**

Como se puede observar a pH 2 y natural la adsorción que se produce es menor (20%) que a pH 7 y 10, que se llega a una adsorción cercana al 50%.

Además hay otra cuestión y es que a pH 7 y 10 se llega a alcanzar el equilibrio de adsorción mientras que a pH natural no.

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta las características superficiales del catalizador y la especiación del mercurio, así como la variación de ambas en función del pH del medio.

El dióxido de titanio tiene su punto isoeléctrico a pH 6,5, por lo que a pH menores que éste, su superficie tendrá carga positiva, mientras que a pH mayores, ésta será predominantemente negativa. Esto va a influir mucho en la afinidad que tienen las distintas especies presentes en el medio por la superficie del catalizador. A pH menores a su punto isoeléctrico, los cationes serán repelidos y los aniones atraídos y a pH mayores ocurrirá lo contrario (Mishra, S. P. y col., 1999). Por otra parte, dependiendo del valor del pH en el medio, se modifica la especiación de los compuestos de mercurio en disolución. En la figura 16 se muestra el diagrama de especiación de Hg (II) en función del pH:



**Figura 16. Especiación del mercurio (II) en disolución acuosa en función del pH para  $C_{\text{Hg}} = 0,5 \text{ mM}$  (100 mg/L).**

Lo primero que se podría destacar de la figura 16 es la ausencia de cationes de mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) libres en disolución. Así se puede observar que a pH ácido, por debajo de 3, la especie predominante es  $\text{HgCl}_2$ . A partir de éste, al aumentar el pH, comienza a aparecer la especie  $\text{HgClOH}$ , que alcanza su máximo a pH 7. Por encima de pH 7 predomina la especie  $\text{Hg(OH)}_2$ .

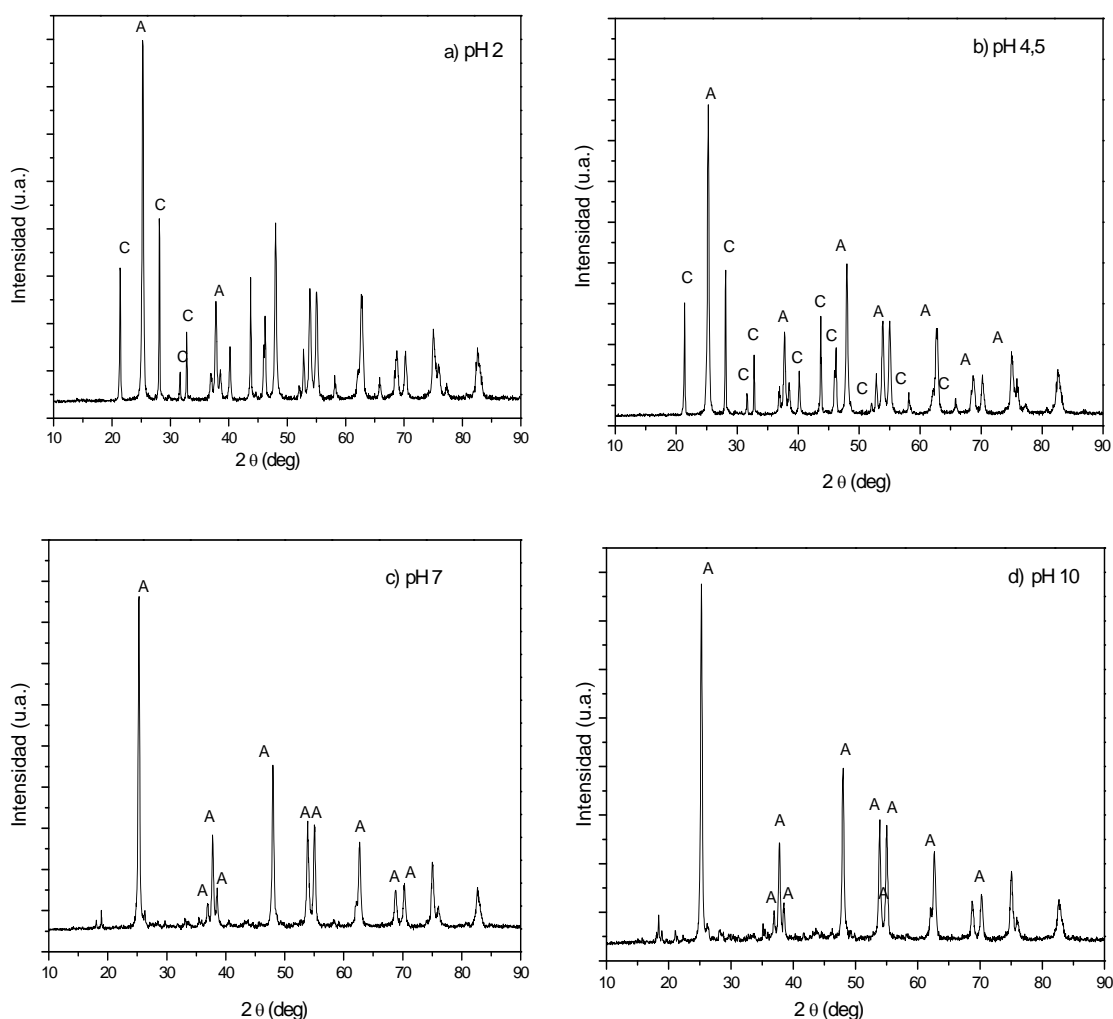
Por tanto, teniendo en cuenta las propiedades superficiales del catalizador y la especiación del mercurio (II) en disolución, a pH ácido la especie predominante es  $\text{HgCl}_2$  que no se adsorbe bien sobre la superficie del dióxido de titanio. Sin embargo a pH 7 y 10 las especies predominantes son  $\text{HgClOH}$  y  $\text{Hg(OH)}_2$ , que sí presentan mayor afinidad por la superficie del catalizador.

La reacción fotocatalítica se va a ver afectada por las propiedades superficiales del catalizador y la especiación del mercurio de la misma forma que la etapa de preadsorción. De esta forma se puede apreciar (figura 15) que a pH 2 no se llega a reducir todo el mercurio presente en disolución. A pH natural se alcanza a los 30 minutos una concentración de mercurio (II) en disolución prácticamente nula, sin embargo a los 120 minutos de reacción se puede observar que ésta ha aumentado ligeramente, lo cual puede deberse a la oxidación de el mercurio (II) que se había conseguido reducir. A pH 7 y 10, se obtiene una concentración de mercurio (II) en disolución muy cercana a cero.

### 5.5.1. Análisis de sólidos.

Tras realizar los ensayos de adsorción y reacción, se recuperó el catalizador de dióxido de titanio mediante filtración a vacío. A continuación, este sólido fue analizado mediante difracción de rayos x para determinar el estado de oxidación y la especiación del mercurio una vez reducido.

Los difractogramas resultantes del análisis de los sólidos correspondientes a las cuatro primeras reacciones son los siguientes:



**Figura 17. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción a diferente pH a) pH 2, b) pH natural, c) pH 7 y d) pH 10.**

Como se puede apreciar en la figura 17, a pH 2 y natural aparecen las especies de anatasa (A) y calomelano (C). Sin embargo a pH 7 y 10, la presencia de calomelano disminuye considerablemente. Esto puede ser debido a que a pH ácido la reacción fotocatalítica se encuentra menos favorecida y la reducción de mercurio se produce solo hasta el estado de oxidación (I). Sin embargo, a pH básico la



reacción transcurre de manera rápida y con una reducción a mercurio metálico prácticamente total. Experimentalmente era bastante sencillo apreciar este hecho ya que cuando se trabajaba a pH básico los sólidos recogidos mostraban un tono gris oscuro, típico del Hg(0). Por el contrario, trabajando a pH ácido el sólido recogido era blanquecino, prácticamente de mismo tono que al inicio de la reacción.

Además en los difractogramas obtenidos a pH básico aparece un compuesto que en principio no ha sido identificado, con muy baja intensidad.

## 5.6. Influencia de aditivos.

A continuación se estudió la influencia de la presencia de atrapadores de huecos sobre el proceso de reducción fotocatalítica de HgCl<sub>2</sub>.

Los captadores de huecos utilizados fueron el metanol y el ácido fórmico (figura 18), principalmente por tres razones:

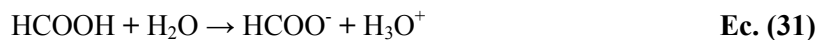
- Absorben luz con longitudes de onda cercanas a los 260 nm, como consecuencia sólo habría reacciones fotocatalíticas (no fotólisis directamente) (Wang, X. y col., 2003).
- Son moléculas pequeñas que se adsorben fácilmente en la superficie del catalizador de dióxido de titanio (Wang, X. y col., 2003).
- Los productos de reacción, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, son inofensivos para la salud humana y el medio ambiente (Wang, X. y col., 2003).



Figura 18. Estructura química del metanol (izquierda) y del ácido fórmico (derecha)

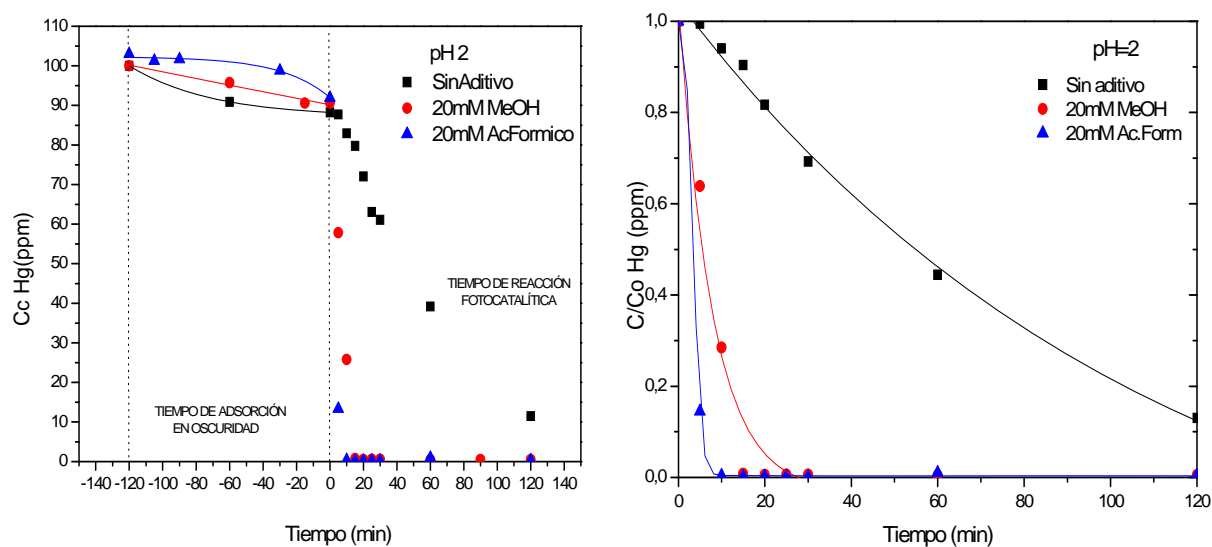
El metanol (CH<sub>3</sub>OH) es un ácido orgánico muy débil (pK<sub>a</sub> = 15,2), por lo que en disolución acuosa permanece sin disociar, en su forma neutra. Sin embargo, el ácido fórmico (HCOOH), que

tiene un pKa de 3,74, es un ácido, que a pesar de ser de origen natural, es relativamente fuerte por lo que en agua se disocia, dando lugar a la siguiente reacción:



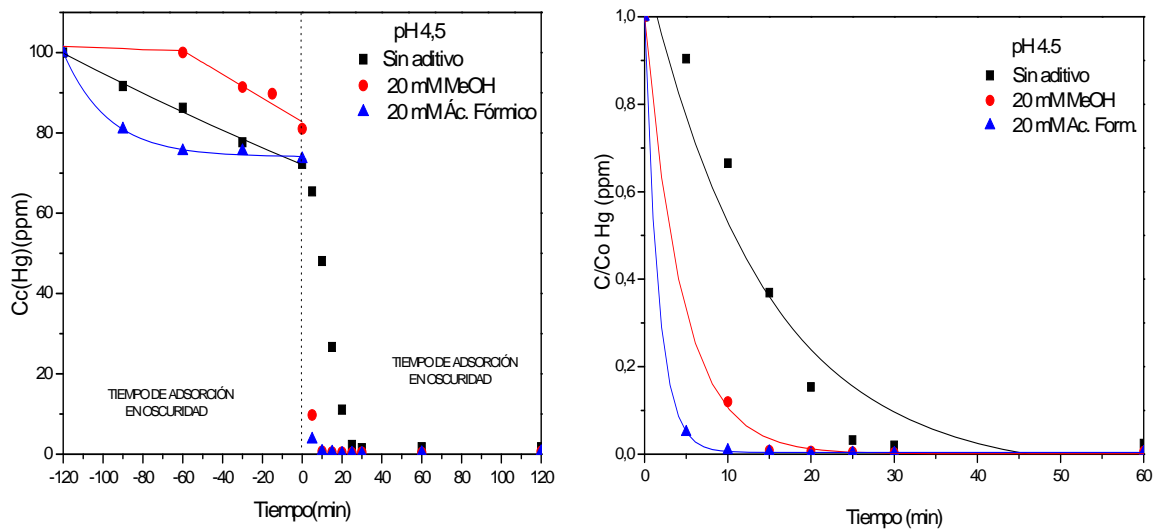
Para ambos aditivos, se eligió una concentración de 20 mM porque en estudios llevados a cabo anteriormente se observó que el porcentaje de adsorción disminuye a medida que aumenta la concentración del aditivo hasta dicho valor. A partir de ésta, la adsorción se mantiene constante ya que el catalizador se satura en moléculas de metanol o ácido fórmico y no puede absorber más cantidad de éste.

Los resultados obtenidos al realizar los ensayos con cada uno de los aditivos y la comparación de éstos con la reacción llevada a cabo en las mismas condiciones, pero sin el aditivo, se muestran a continuación:



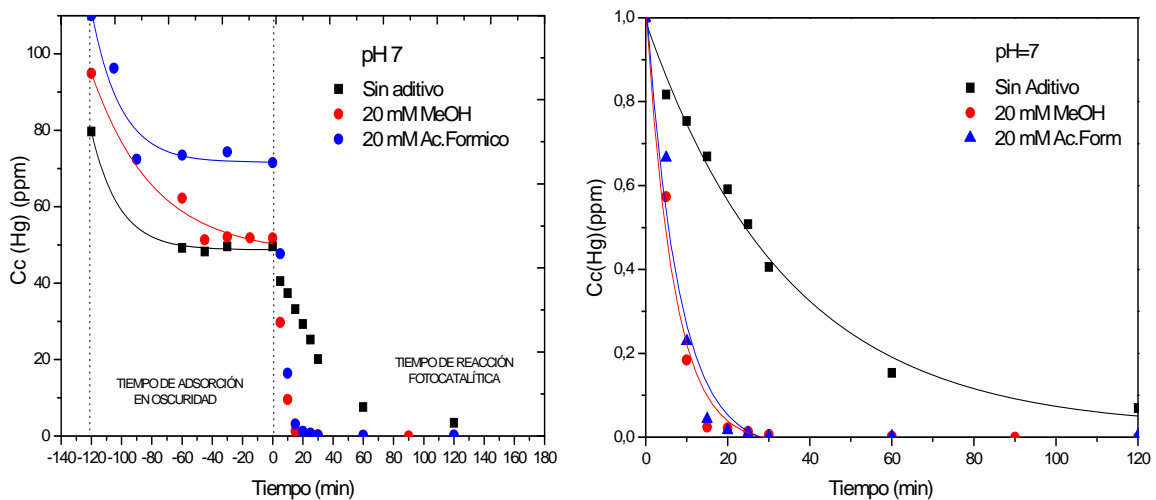
**Figura 19. Concentración de mercurio en las reacciones con y sin aditivo a pH 2.**

En la figura 19 se puede apreciar que a pH 2 la presencia de aditivos apenas influye en la etapa de adsorción. Sin embargo, la etapa de reacción fotocatalítica transcurre mucho más rápido en presencia de aditivo que cuando es llevada a cabo en ausencia de éste, tal como era de esperar. Si se comparan ambos aditivos se puede apreciar que las variaciones entre ambos son similares a las observadas a pH natural.



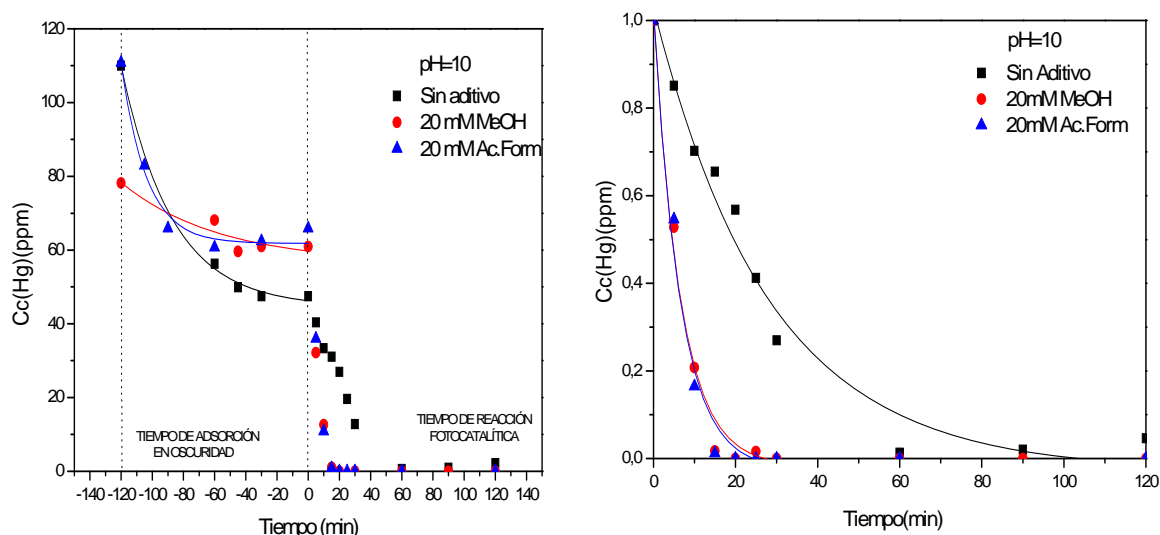
**Figura 20. Concentración de mercurio en las reacciones con y sin aditivo a pH natural.**

En la figura 20 se puede ver como la adición de metanol o ácido fórmico influye tanto en la etapa de adsorción como en la de reacción. Por un lado, en la etapa de adsorción se aprecia una modificación en la cinética del proceso que depende de la naturaleza del compuesto orgánico presente. En este caso para metanol se puede ver una ligera disminución del porcentaje de adsorción mientras que cuando en la reacción está presente el ácido fórmico la adsorción es más rápida pero se llega al mismo valor que en la adsorción sin aditivo. Por otra parte, la reacción fotocatalítica es mucho más rápida cuando tiene lugar en presencia de este último.



**Figura 21. Concentración de mercurio en las reacciones con y sin aditivo a pH 7.**

A pH 7 (figura 21.) la adición de metanol apenas influye en la etapa de adsorción, sin embargo cuando se añade ácido fórmico la adsorción se ve desfavorecida. Por otro lado, la etapa de reacción es más rápida en presencia de cualquiera de los dos aditivos y no se aprecia apenas diferencia entre ellos.



**Figura 22. Concentración de mercurio en las reacciones con y sin aditivo a pH 10.**

Finalmente, en la figura 22 se puede ver como la presencia de aditivos disminuye el porcentaje de adsorción desde un 55% hasta un 40% aproximadamente. Sin embargo, la reacción fotocatalítica se ve favorecida en presencia de cualquiera de los aditivos utilizados, pues a los 20 minutos se puede observar como la concentración de Hg (II) presente en el medio es, prácticamente, nula.

Los resultados obtenidos experimentalmente se pueden explicar teniendo en cuenta que las características superficiales del catalizador y la facilidad de adsorción de los aditivos sobre el catalizador varían en función del pH.

A pH 2 y 4.5 (natural) la adsorción de mercurio es muy pequeña tanto en presencia como en ausencia de atrapador. De hecho, la presencia de metanol apenas influye. Respecto a la influencia del ácido fórmico, cuando el pH es inferior a su pKa (3,74) la disociación es muy pequeña por lo que la especie predominante en el medio es el HCOOH, que no influye mucho en la etapa de adsorción. Al aumentar el pH, la especie predominante en el medio es el anión formiato. A pH natural la superficie del catalizador es positiva por lo que la adsorción dicho anión será alta. Este hecho podría explicar la mejora en la adsorción del mercurio si, como en el caso de otros metales (Zn), el mercurio formara una especie quelada con el anión formiato, tal y como se ha propuesto en un trabajo con Zn (Chenthamarakshan, C. R. y col., 2000).

A pH 7 y pH 10, el metanol y el mercurio compiten por la adsorción. A pH 7, cabía esperar, según lo propuesto en bibliografía, que el metanol desplazase al mercurio ya que tanto la superficie del catalizador como el metanol son neutros, lo cual podía favorecer su unión mediante puentes de hidrógeno o fuerzas de Van de Waals. Sin embargo a pH básico, al estar cargada negativamente la superficie del catalizador, esta interacción ya no estaría tan favorecida (Lickes J. P., 1999). Este hecho no se ha podido observar experimentalmente (figuras 21 y 22) ya que se puede observar, que el metanol ha conseguido desplazar ligeramente al mercurio en el ensayo a pH 10, en el que la adsorción es algo menor que sin aditivo, y no así a pH 7, en el que no se aprecia variación. En cuanto al ácido fórmico cuando el pH es mayor que el punto isoeléctrico del catalizador (pH 7 y pH 10) la superficie de éste está cargado negativamente por lo que se repele con el anión formiato. Además se aprecia un empeoramiento de la adsorción de mercurio (figuras 21 y 22).

Respecto a la reacción fotocatalítica, la velocidad de reducción del mercurio, en todos los casos se ve afectada de manera positiva cuando se encuentra presente en el medio tanto el metanol como el ácido fórmico.

A pH 2 y natural se observa como en presencia de metanol y ácido fórmico se alcanza una reducción prácticamente total del mercurio presente en disolución. En este último caso la velocidad inicial de reacción es mayor y se tarda menos tiempo en alcanzar la eliminación total.

A pH 7 y 10 también se ve mejorada la velocidad de reacción de reducción del mercurio en presencia de los aditivos. En este caso no se aprecia mucha diferencia entre los compuestos orgánicos añadidos.

Las mejoras observadas en la velocidad de reacción cuando ésta es llevada a cabo en presencia de metanol o ácido fórmico puede ser debida a la disminución en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, al captar ávidamente los huecos producidos.

Cuando no está presente la especie orgánica la única molécula que se oxida y consume huecos es el agua. Sin embargo, en presencia de metanol, los fotohuecos se consumen a través de las reacciones 2 y 3 (ecuaciones 33 y 34) para mantener la neutralidad del sistema.





El ácido fórmico, igual que el metanol, es capaz de consumir huecos de forma más directa y rápida mediante la siguiente reacción:



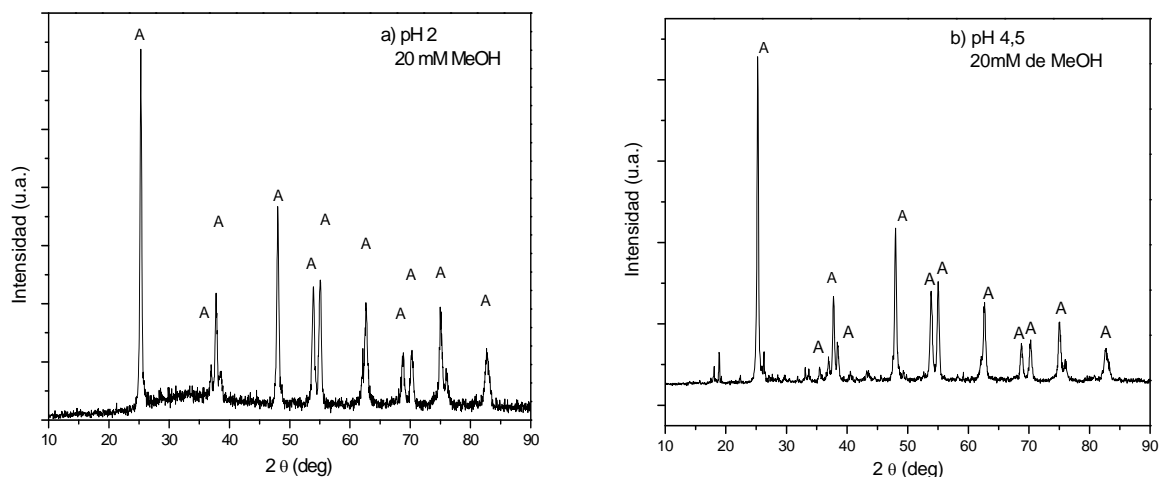
Estas reacciones reducen la concentración de huecos en el medio, lo que desfavorece la recombinación electrón-hueco favoreciendo la reducción de metal (Chen, D. y col., 2001).

Además, antes de la oxidación completa del metanol o ácido fórmico, se forman radicales  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  y  $\text{HCOO}\cdot$ , respectivamente que también pueden actuar como reductores de Hg (II) favoreciendo aún más la eficacia del proceso.

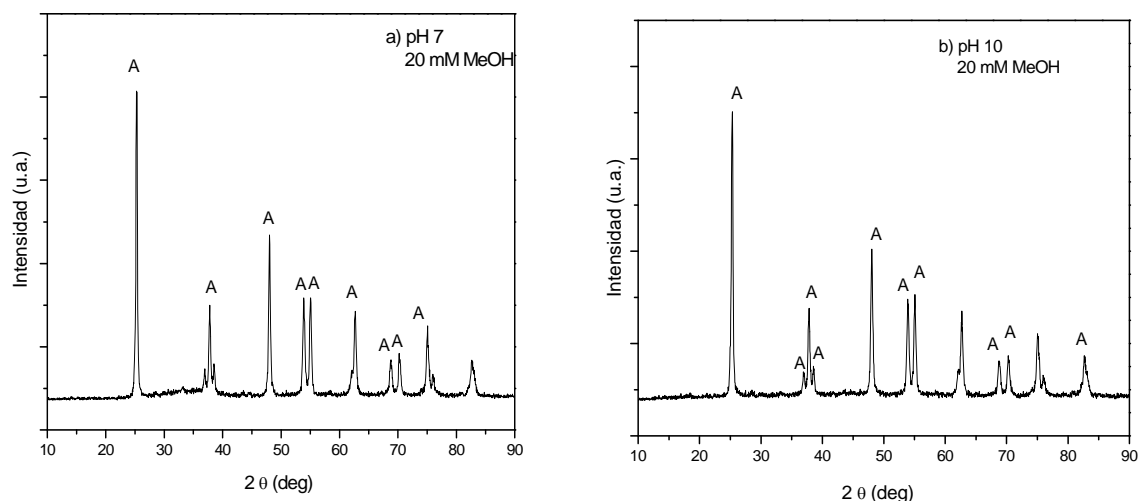
El hecho de que la influencia de los distintos captadores de huecos no sea la misma es debido a que no se reducen de la misma forma. Así, el metanol capta huecos de forma indirecta mientras que el ácido fórmico lo hace de manera directa. La captación indirecta consiste en la reacción de los huecos ( $\text{h}^+$ ) con los iones  $\text{OH}^-$  para formar radicales  $\text{OH}\cdot$  que se consumen en la oxidación de la especie orgánica (Chen D. y col., 2001). Sin embargo, en la captación directa los electrones de la especie orgánica se consumen en la banda de valencia de manera que se atenúa la recombinación entre electrones y huecos y se dejan más electrones libres de la banda de conducción para la reducción del metal. Por ello, cuando el medio de reacción se encuentra a pH básico se ve más favorecida la reducción indirecta, ya que se produce un aumento de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , sin embargo, a pH ácido la reducción directa es más eficaz debido a la disminución de la concentración de iones  $\text{OH}^-$  (Chen D. y col., 2001).

### **5.6.1. Análisis de sólidos de las reacciones con aditivos**

Las muestras de dióxido de titanio tras la reacción fueron analizadas mediante difracción de rayos X para observar las especies depositadas sobre su superficie.



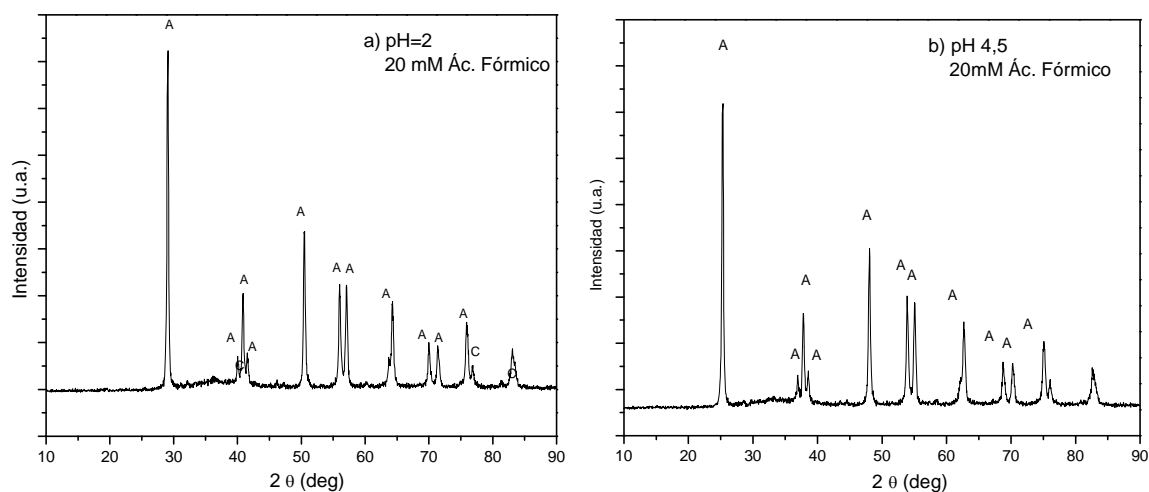
**Figura 23. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción en presencia de MeOH (20 Mm) a diferente pH a) pH 2 y b) pH natural.**



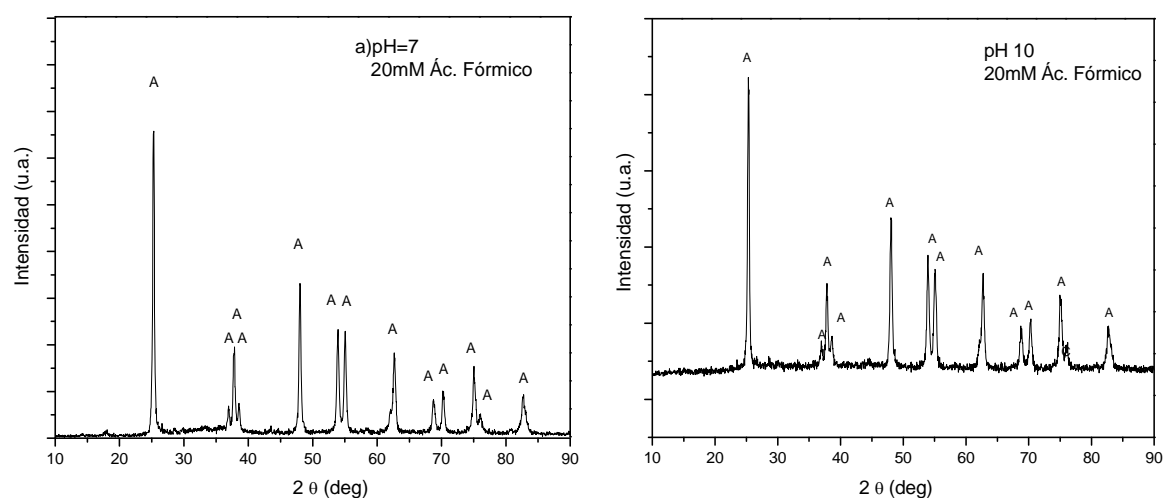
**Figura 24. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción en presencia de MeOH (20 Mm) a diferente pH a) pH 7 y b) pH 10.**

Como se aprecia en las representaciones (figuras 23 y 24) la presencia de calomelano en el sólido es prácticamente nula y solo podemos apreciar la presencia de anatasa, fase cristalina del dióxido de titanio. Este hecho es, probablemente, debido a que las reacciones representadas en estos gráficos se habían llevado a cabo en presencia de metanol que, favorece la rápida reducción de Hg (II) hasta Hg (0), prácticamente, anulando la formación de calomelano, (especie intermedia).

Para observar la influencia de otro captador de huecos en las reacciones fotocatalíticas, se llevaron a cabo las reacciones cuyas representaciones se exponen a continuación:



**Figura 25. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción en presencia de Ácido fórmico (20 Mm) a diferente pH a) pH 2 y b) pH natural.**

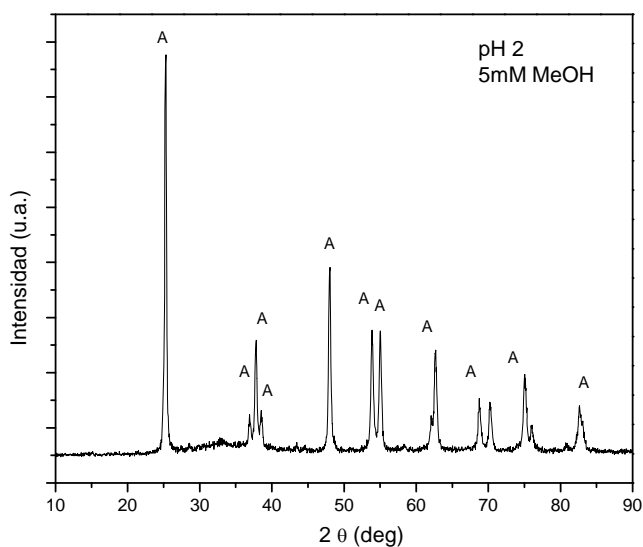


**Figura 26. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción en presencia de Ácido fórmico (20 Mm) a diferente pH a) pH 7 y b) pH 10.**

Observando las figuras 25 y 26, se puede apreciar que la presencia de ácido fórmico en la reacción fotocatalítica también favorece la reducción total a mercurio metálico, ya que apenas hay calomelano.



Si se estudian los resultados obtenidos para las reacciones a pH 7 y 10 en presencia de ambos compuestos orgánicos y se comparan con los obtenidos para las mismas reacciones en ausencia de captador de huecos se puede observar como en las últimas aparece una especie, que no es calomelano ni anatasa, en la posición  $2\theta = 18^\circ$ . Para ver si se trataba de una especie que desaparecía como consecuencia de la rapidez con que se llevaba a cabo la reacción fotocatalítica en presencia de captadores de huecos se llevó a cabo una reacción con menor concentración de metanol, cuyos resultados se muestran en la figura 27:



**Figura 27. Difractogramas de rayos X de los sólidos tras reacción en presencia de MeOH (5mM) a pH 2.**

La reacción se llevó a cabo en presencia de una cantidad cuatro veces menor de metanol por lo que la velocidad de reacción debía ser menor. Sin embargo, tal como se puede observar en la figura 27 la especie desconocida no aparece.

## **6. CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha dividido en tres partes bien diferenciadas. Las conclusiones obtenidas en cada una de ellas se exponen a continuación:

### 1. Síntesis y caracterización del fotocatalizador empleado.

- El catalizador sintetizado por el método sol-gel fue dióxido de titanio y estaba estructuralmente formado por anatasa, la única fase activa fotocatalíticamente.
- El valor obtenido para el band-gap de dicho catalizador es de 3,25 eV, por tanto se trata de un catalizador válido para ser empleado en fotocátalisis heterogénea.

### 2. Estudio del proceso de adsorción de mercurio (II) sobre la superficie de dióxido de titanio.

- Tras los ensayos de adsorción realizados se observó que a pH 2 la cantidad de mercurio adsorbida era prácticamente nula, a pH natural la adsorción no era muy elevada y no se alcanzaba el equilibrio de adsorción. Sin embargo a pH elevado (7 y 10) se alcanzaba una adsorción cercana al 50% y además se llegaba al equilibrio en un periodo de tiempo de una hora. Todo esto debido a la especiación del mercurio. Por tanto, se fijó el tiempo de adsorción en 2 horas para pH natural, ya que fue en este intervalo de tiempo donde se vio que había una mayor disminución de la concentración de mercurio (II) en disolución, y una hora para el resto de pH.
- Fijado el tiempo de adsorción se realizaron ensayos en los que no se mantuvo esta etapa previa en oscuridad, sino que se puso directamente la reacción fotocatalítica para evaluar la importancia de la adsorción. Se pudo observar que los resultados obtenidos tras el proceso fotocatalítico eran los mismos para ambos casos, la única diferencia que se apreció fue que cuando se mantenía etapa de adsorción se alcanzaba antes la concentración nula de mercurio en disolución. Para este proyecto se decidió mantener la etapa previa de adsorción.
- La adición de metanol apenas influyó en esta etapa cuando el pH del medio era 2 o 4,5. Sin embargo a pH 7 y 10 el metanol impide ligeramente la adsorción de mercurio (II). Cuando el aditivo empleado es el ácido fórmico, a pH 2 no se observó influencia,

A pH 4,5 se apreció una ligera mejora en la velocidad de adsorción mientras que a pH 7 y 10 se pudo ver que la adsorción empeoraba.

3. Estudio del proceso fotocatalítico para reducción de mercurio (II) en disolución acuosa.
  - El empleo de dióxido de titanio como catalizador permite llevar a cabo la reducción fotocatalítica de mercurio (II) en disolución acuosa. La velocidad del proceso depende de distintos factores entre los que cabe destacar el pH del medio y la adición de captadores de huecos.
  - En ausencia de captadores de huecos los mejores resultados de eliminación de mercurio se obtuvieron para pH elevados (7 y 10).
  - En presencia de captadores de huecos, tanto metanol como ácido fórmico, la recombinación de los pares electrón-hueco disminuye por lo que la eficacia del proceso se ve significativamente mejorada. Esta mejora se apreció sobre todo a los pH más bajos.
  
4. El análisis por difracción de rayos X permitió ver como a pH bajos, en los que la eficacia del proceso fotocatalítico era menor, aparecía la especie  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  en la superficie del catalizador, mientras que cuando la reacción se llevaba a cabo a pH mayores o en presencia de captadores de huecos ya no se detectaba esta especie, lo que suponía que el mercurio (II) había sido completamente reducido hasta mercurio (0).

## **7. RECOMENDACIONES**

## 7. RECOMENDACIONES

- Emplear otra sal de mercurio (por ejemplo, nitrato de mercurio (II)) en estudios similares de análisis, ya que se ha observado que la especiación de la sal influye significativamente en la adsorción y actividad fotocatalítica..
- Analizar el mercurio mediante otras técnicas (fluorescencia atómica de mercurio de vapor frío) que permitan medir en un rango inferior a 0,1 ppm , para evaluar si las corrientes tratadas alcanzan los límites de vertido y consumo.
- Realizar un estudio más exhaustivo de las propiedades superficiales del catalizador para conocer más exhaustivamente los procesos de adsorción que ocurren sobre su superficie.

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Araña, J.; Garriga i Cabo, C.; Doña-Rodríguez, J. M.; Gonzalez-Diaz, O.; Herrera-Melián, J. A.; Pérez-Peña, J.; “FTIR study of formic acid interaction with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Pd and Cu in photocatalytic processes”. *Applied Surface Science*, **2004**, 239, 60-71
- Blesa, M. A.; “Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”. Texto colectivo elaborado por la Red Cyted VIII-G, **2001**
- Bonnissel-Gissing, P.; Alnot, M.; Lickes, J. P.; Ehrhardt, J. J.; Behra, P.; “Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides II:  $\alpha$ -FeOOH (Goethite) and Amorphous Silica”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 215, 313-322
- Botta, S. G.; Rodríguez, D. J.; Leyva, A. G.; Litter, M. I.; “Features of the transformation of Hg<sup>II</sup> by heterogeneous photocatalysis over TiO<sub>2</sub>”. *Catalysis Today*, **2002**, 76, 247-258
- Brownson, J. R. S.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A.; “FTIR Spectroscopy of alcohol and formate interactions with mesoporous TiO<sub>2</sub> surfaces”. *Journal Physical Chemistry*, **2006**, 110, 12494-12499
- Burriel Mertí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J.; “Química analítica cualitativa”. *Ed. Paraninfo*, **1999**
- Bussi, J.; Ohanian, M.; Vázquez, M; Dalchiele, E. A.; “Photocatalytic Removal of Hg from Solid Wastes of Chlor-Alkali Plant”. *Journal of Environmental Engineering*, **2002**, 128, 733-739
- Chen, D.; Ray, A. K.; “Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis”. *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 1561-1570
- Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; “Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: an interfacial induced adsorption-reduction pathway mediated by formate ions” *Electrochemistry communications*, **2000**, 2, 527-530 Do, D. D.; “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics” *Ed. Imperial College Press*, **1998**.



- Evgenidou, E.; Bizani, E.; Christophoridis, C.; Fytianos, K.; “Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation”. *Chemosphere*, **2007**, 68, 1877-1882
- Fournière, E. M.; Leyva, A. G.; Gautier, E. A. ; Litter, M. A. ; “Treatment of phenylmercury salts by heterogeneous photocatalysis over TiO<sub>2</sub>”. *Chemosphere*, **2007**, 69, 682-688
- Harris, D.C.; “Análisis Químico Cuantitativo, 2ª Edición” Ed. Reverte S. A., **1999**
- Henry, J.G.; Heinke, G.W.; “Ingeniería ambiental. 2º Edición” Ed. Pearson Education, **1999**
- Herrmann, J. M.; “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”. *Catalysis Today*, **1990**, 53, 115-129.
- Letterman, R. D.; “Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria”. Ed. McGraw-Hill, **2002**
- Litter, M. I.; “Heterogeneous photocatalysis Transition: metal ions in photocatalytic systems”. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, 23, 89-114
- Mercury Exposure: The World’s Toxic Time Bomb. Ban Mercury Working Group. 22<sup>nd</sup> UNEP Meeting **2002**.
- Mills, A.; Le Hunte, S.; “An overview of semiconductor photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 108, 1-35
- Mishra, S. P.; Singh, V. K.; “Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions VIII. Removal of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solution by hydrous titanium oxide”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1999**, 241, 341-346
- Progress in management of contaminated sites (CSI 015) – September 2006 Assessment. <http://www.eea.eu.int/> Web de la Agencia Europea de Medio Ambiente Rouquerol, F.; Rouquerol J.; Sing K.; “Adsorption by porous & porous solids” Ed. Academic Press, **1999**
- Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F.; “Análisis Instrumental”. Ed. Prentice Hall., **2000**
- Schecher, W. D.; McAwoy, D. C. “MINEQL+ 4.5: Chemical equilibrium modeling system”. Environmental Research Software: Hallowell ME, 2001.

- Sen Gupta, S.; Bhattacharyya, K. G.; “Adsorption of Ni(II) on clays”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 295, 21-32
- Skoog, D.A.; West, D. M.; Moller, F.J.; Crouch, S. R.; “Fundamentos de Química Analítica, 8ª Edición” *Ed. Thomson*, **2005**
- Skudal, L. R.; Meshkov, N. K.; “Reduction and removal of mercury from water using arginine-modified TiO<sub>2</sub>”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, 148, 211-214
- Thomas, W. J.; Crittenden, B.; “Adsorption Technology & Design” *Ed. Butterworth Heinemann*, **1998**
- Wang, X.; Pehkonen, S. O.; Ray, A. K.; “Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO<sub>2</sub> catalysts”. *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 1435-1444
- Yang, J.K.; Lee, S. M.; Davis, A. P.; “Effect of background electrolytes and pH on the adsorption of Cu(II)/EDTA onto TiO<sub>2</sub>”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 295, 14-20
- Zhang, F.; Nriagu, J. O.; Itoh, H.; “Photocatalytic removal and recover of mercury from water using TiO<sub>2</sub>-modified sewage sludge carbon”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 167, 223-228