

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2010-2011
Trabajo de Fin de Carrera

**FUNCIONALIZACIÓN DE TiO₂ CON
GRUPOS TIOL PARA LA REDUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE Hg(II) EN
DISOLUCIÓN ACUOSA**

Autor: Elena M^a Vera De Juan
Directores: María José López Muñoz
Raquel Pascual Juez

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1 El mercurio como elemento contaminante.....	5
2.1.1 Química del mercurio	6
2.1.2 Ciclo del mercurio en el medio ambiente.	7
2.1.3 Toxicidad	8
2.1.4 Legislación.....	9
2.2 Técnicas de eliminación del mercurio del agua	10
2.3 Fotocatálisis heterogénea.	11
2.3.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea.	11
2.3.2 Eliminación de mercurio mediante fotocatalisis heterogénea.....	13
2.3.3 Fundamentos de la eliminación de mercurio mediante fotocatalisis heterogénea ...	14
2.4. El dióxido de titanio como fotocatalizador	16
2.4.1 Características del dióxido de titanio como catalizador.....	16
2.4.2 Síntesis de dióxido de titanio	17
3. OBJETIVOS	19
4. METODOLOGÍA	21
4.1 Reactivos.....	22
4.2 Síntesis de catalizadores.....	22
4.3 Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica.....	23
4.3.1 Instalación experimental	23
4.3.2 Procedimiento experimental	24
4.4 Técnicas analíticas de caracterización	24
4.4.1 Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío	24
4.4.2 Difracción de Rayos X.....	26
4.4.3 Análisis elemental.....	27
4.4.4 Espectroscopía Raman	27
4.4.5 Microscopía electrónica de barrido.....	29
4.4.6 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	30
4.4.7 Resonancia Magnética Nuclear.....	32
4.4.8 Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Visible	33
4.5 Modelización de la especiación del mercurio en disolución.....	34

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
5.1 Síntesis de dióxido de titanio: caracterización y resultados.....	36
5.1.1 Influencia de la relación Ti:MPMS.....	38
5.1.2 Influencia del tiempo de hidrólisis.....	38
5.1.3 Influencia de la velocidad de adición de los reactivos.....	39
5.1.4 Influencia del tiempo de agitación del precursor de titanio.....	41
5.1.5 Influencia del contenido en 3-mercaptopropil-trimetoxisilano.....	42
5.1.6 Influencia del control de la temperatura del proceso.....	44
5.1.7 Influencia de la velocidad de hidrólisis controlada por la cantidad de H ₂ O añadida al medio.....	45
5.1.8 Influencia de la acidificación del medio de disolución del agente director de la estructura.....	47
5.2 Estudio del proceso de adsorción en función del valor del pH del medio de disolución.....	55
5.2.1 Adsorción de mercurio sobre TiO ₂ comercial.....	55
5.2.2 Adsorción de mercurio sobre TiO ₂ sol-gel.....	57
5.2.3 Adsorción de mercurio sobre TiO ₂ funcionalizado con grupos tiol.....	58
5.3 Estudio de la reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl ₂	59
5.3.1 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl ₂ empleando TiO ₂ comercial.....	59
5.3.2 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl ₂ con TiO ₂ sol-gel.....	61
5.3.3 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl ₂ con TiO ₂ funcionalizado con grupos tiol.....	62
5.4 Caracterización de los sólidos recuperados tras el proceso de fotocatalisis heterogénea.....	63
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
7. BIBLIOGRAFÍA.....	68

1. RESUMEN

1. RESUMEN

La población mundial ha aumentado considerablemente en los últimos siglos, y como consecuencia de ello, también lo ha hecho el consumo de agua, que se ha convertido en un recurso muy escaso. Por tanto, la contaminación del agua se ha convertido en uno de los problemas más preocupantes, siendo especialmente grave la contaminación con metales pesados.

Con el objetivo de preservar el medio acuático, se ha establecido a nivel mundial una normativa muy restrictiva relacionada con las emisiones de metales al medio, desarrollándose a su vez un gran número de técnicas de eliminación y recuperación de los mismos, con el fin de reducir su impacto medioambiental.

Entre los metales pesados, el estudio del mercurio merece especial atención debido a su carácter altamente tóxico, acumulativo y a los efectos nocivos que produce en los seres vivos. Existen un gran número de técnicas de eliminación de compuestos de mercurio del agua, que no logran alcanzar los bajos límites de concentración legislados, por lo que surge la necesidad de investigar procedimientos para mejorar su eficacia o desarrollar técnicas alternativas de tratamiento. En este contexto, una propuesta interesante es la aplicación de la fotocatalisis heterogénea, que en la actualidad ha adquirido una gran importancia como técnica aplicada a la eliminación de contaminantes metálicos, entre los que se incluye el mercurio.

Aunque generalmente se emplea dióxido de titanio como catalizador en las reacciones fotocatalíticas, una de las posibilidades para incrementar su actividad en el tratamiento de aguas contaminadas con Hg(II) es su modificación con grupos funcionales que contengan azufre, debido a la enorme afinidad que presenta el mercurio por este elemento.

Como consecuencia, se plantea como objetivo principal del presente proyecto la síntesis de materiales basados en dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol para su aplicación en la reducción fotocatalítica de Hg(II) en disolución acuosa.

Se sintetizaron diversos materiales basados en dióxido de titanio a partir de un método de síntesis sol-gel, en el que se empleó un surfactante aniónico y un alcóxido como precursor de titanio. Inicialmente, los sólidos obtenidos no mostraban una elevada cristalinidad, por lo que se llevó a cabo un estudio acerca de la influencia de diferentes variables del proceso en el desarrollo de la misma, como el tiempo de hidrólisis, la relación Ti:MPMS, la velocidad de adición de los reactivos, el tiempo de agitación del precursor de titanio, el contenido en MPMS, la temperatura del proceso, la cantidad de agua en el medio de reacción y la acidificación del medio, teniendo siempre en cuenta la incorporación

de los grupos tiol en el dióxido de titanio. Todos los sólidos sintetizados se sometieron a diversas técnicas de caracterización, con el objetivo de determinar su cristalinidad, propiedades morfológicas, texturales y contenido en azufre, fundamentalmente.

El estudio de estas variables permitió establecer finalmente un método de síntesis con el que se obtienen sólidos basados en dióxido de titanio funcionalizados con una elevada cristalinidad, alta capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica.

Asimismo, se llevó a cabo la síntesis de un material basado en dióxido de titanio empleando el método de síntesis desarrollado, sin incorporar la fuente de grupos tiol, con el objetivo de determinar la influencia de los mismos en los resultados obtenidos al emplear el catalizador funcionalizado, y compararlo con el dióxido de titanio comercial.

De esta forma se evaluó la actividad de los sólidos sintetizados y el dióxido de titanio comercial en procesos fotocatalíticos heterogéneos de eliminación de Hg(II) de una disolución acuosa a tres valores diferentes de pH inicial.

Se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos con cada uno de los sólidos, analizando por separado las etapas de adsorción en oscuridad y reacción fotocatalítica, observando que los mejores resultados de eliminación de Hg(II) del medio se obtienen con el dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol, con independencia del pH inicial de la disolución, lo que puede ser atribuido a la gran capacidad que presenta el mercurio para formar complejos estables con el azufre.

Asimismo se observó una gran dependencia entre el mercurio eliminado y el pH del medio, obteniéndose una mayor adsorción y reducción fotocatalítica cuanto mayor es el pH. Estos resultados pueden explicarse en función de las diferencias en la especiación de Hg(II) conforme se modifica el pH de la disolución.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 El mercurio como elemento contaminante

El agua es un elemento esencial para todas las formas de vida que habitan el planeta. A pesar de que supone aproximadamente el 71% de la superficie del planeta, no toda el agua es apta para el consumo humano ni para otras formas de vida, considerándose únicamente el 2,5% del agua como “agua dulce”.

La población mundial ha experimentado un enorme crecimiento en el último siglo, y como consecuencia lo ha hecho el consumo de agua. Asimismo, el desarrollo de las actividades antropogénicas ha producido un aumento de los recursos hídricos contaminados: la industria debido a la especialización de muchas de sus actividades, genera cada vez más, contaminantes específicos que requieren tratamientos muy particulares; las actividades agrícolas a través del empleo de plaguicidas, herbicidas y fertilizantes contaminan las aguas cercanas como consecuencia de procesos de lixiviación.

La contaminación de las aguas con metales pesados se ha convertido en uno de los problemas de mayor preocupación, provocando la aparición de una normativa restrictiva a nivel mundial tras la cual se han desarrollado un gran número de técnicas de eliminación y recuperación de estos metales con el fin de reducir su impacto medioambiental.

Entre los metales pesados, el estudio del mercurio merece especial atención debido a su carácter altamente tóxico, acumulativo y a los efectos nocivos que produce en los seres vivos, como consecuencia de las emisiones directas producidas al agua, al aire y a la tierra.

La contaminación por mercurio en el medio ambiente proviene tanto de fuentes naturales como antropogénicas. En las primeras se engloban las emisiones volcánicas y la erosión de las rocas, mientras que la contaminación producida por el ser humano se produce como consecuencia de que el mercurio y sus compuestos se emplean en equipos eléctricos, como baterías y resistencias, metalurgia, catálisis, pinturas, fungicidas, herbicidas e insecticidas, por lo que este metal es un componente frecuente de las aguas residuales industriales, que se vierten a ríos y lagos [1]. Además, el transporte a largas distancias ha provocado que incluso países que registran emisiones mínimas de mercurio y zonas apartadas de las actividades industriales sufran efectos adversos. Por ejemplo, se han observado altos niveles de mercurio en el Ártico, a pesar de que se encontraba muy lejos de las fuentes de liberación importantes [2].

2.1.1 Química del mercurio

El mercurio es un metal pesado que se puede encontrar en el medio ambiente en una gran variedad de formas. Por tratarse de un elemento, no se puede descomponer ni degradar en sustancias más inofensivas, sino que durante su ciclo cambia de estado y especie, lo cual influye en su toxicidad.

El mercurio se presenta en la naturaleza en tres estados de oxidación:

- Mercurio elemental o metálico, Hg^0 o $\text{Hg}(0)$: se trata de un metal blanco plateado brillante, en estado líquido a temperatura ambiente, que si no se encuentra encapsulado, se evapora parcialmente formando vapores de mercurio. Estos son incoloros e inodoros, y cuando son inhalados por personas dejan un sabor metálico en la boca. El mercurio rara vez se presenta en la naturaleza en su forma pura, como metal líquido, sino que suele formar compuestos inorgánicos y orgánicos.
- Mercurio monovalente, Hg^+ o $\text{Hg}(I)$: se da como consecuencia de la pérdida de un electrón por parte del mercurio elemental.
- Mercurio divalente, Hg^{2+} o $\text{Hg}(II)$: se da como consecuencia de la pérdida de dos electrones por parte del mercurio elemental.

A partir de los cationes de mercurio, se forman compuestos de naturaleza tanto inorgánica como orgánica:

Compuestos inorgánicos de mercurio: se denominan también sales de mercurio y en general son polvos o cristales blancos. Algunos de los más comunes son el óxido de mercurio (HgO), el cloruro de mercurio (HgCl_2) y el sulfuro de mercurio (HgS), también conocido como mineral de cinabrio, que ha constituido la principal fuente mineral para la extracción comercial del mercurio metálico. El cinabrio se calienta a temperaturas superiores a los 540°C , de forma que por condensación de los vapores de mercurio generados, se forma el mercurio metálico [2]. El cloruro de mercurio y algunas otras sales son volátiles, por lo que a veces existen como gas atmosférico. Sin embargo, su deposición de la atmósfera, como consecuencia de su reactividad química y solubilidad en agua, es más rápida que la del mercurio elemental. El tiempo de vida de los gases de mercurio divalentes es más corto que el del gas de mercurio elemental [2].

Compuestos orgánicos de mercurio: también denominados compuestos organomercuriales. Se forman por la combinación del mercurio con un átomo de carbono a través de un enlace covalente. Algunos de los compuestos más comunes son el metilmercurio, dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y algunas sales como el cloruro de metilmercurio o acetato de fenilmercurio. Cuando

son puros, el metilmercurio y el fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos, mientras que el dimetilmercurio es un líquido incoloro [2].

2.1.2 Ciclo del mercurio en el medio ambiente

El ciclo del mercurio se define como el flujo continuo de mercurio entre la atmósfera, el agua y el suelo, tal y como se observa en la figura 1. Implica un gran número de reacciones químicas en las que el mercurio cambia de forma química de manera continua.

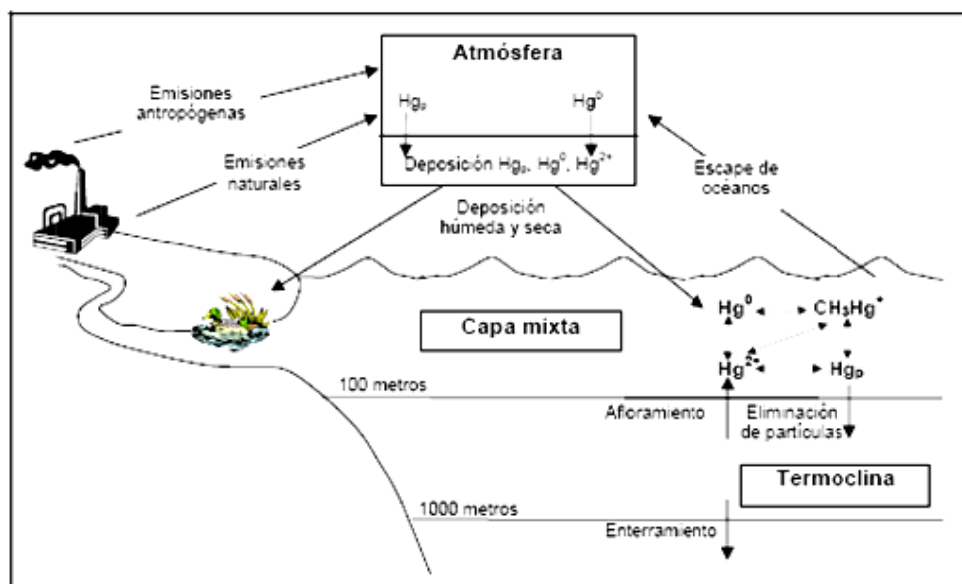


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio

La mayor parte de las emisiones de mercurio se producen al aire en forma de mercurio elemental gaseoso $Hg(0)$ que es transportado a diferentes partes del mundo, pero también se producen emisiones que van directamente al agua y a la tierra. La forma elemental $Hg(0)$ se transforma en la atmósfera en su forma iónica (mayoritariamente Hg^{2+}), que tiene un período de vida corta en la misma y por lo tanto precipita, depositándose en la tierra o en el agua. El $Hg(II)$ es soluble en el agua y por lo tanto retorna a la tierra por deposición húmeda o seca.

Las condiciones del suelo, como el pH, la temperatura y el contenido húmico son generalmente favorables a la formación de compuestos inorgánicos de $Hg(II)$, como el $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ y compuestos inorgánicos de $Hg(II)$ complejado con aniones orgánicos.

Una parte del Hg(II) puede ser adsorbido por ligandos orgánicos solubles y otras formas de carbono orgánico disuelto, provocando la incorporación del mercurio en la fase acuosa.

El mercurio divalente que se encuentra en el agua puede sufrir un proceso de reducción y, como consecuencia, ser emitido a la atmósfera en forma de mercurio elemental gaseoso, o por acción del metabolismo microbiano puede convertirse en metilmercurio y dimetilmercurio. Esto puede ocurrir tanto en el agua como en los suelos o sedimentos, en función de factores como el pH, la cantidad de oxígeno y de azufre, y la presencia de materia orgánica y arcillosa. El metilmercurio se acumula en los organismos acuáticos (bioacumulación) y se concentra a medida que asciende en la cadena trófica (biomagnificación), mientras que el dimetilmercurio puede pasar a la atmósfera por volatilización.

2.1.3 Toxicidad

Tanto la toxicidad del mercurio, como los síntomas y signos derivados de la exposición al mismo, dependen de su forma química. En general, los compuestos inorgánicos de mercurio presentan una menor toxicidad que los compuestos orgánicos.

En el caso del mercurio elemental, la principal vía de exposición es por inhalación de sus vapores. Aproximadamente el 80% de los vapores inhalados son absorbidos por los tejidos pulmonares y penetran con facilidad la barrera de sangre del cerebro, presentando por tanto una alta neurotoxicidad. Algunos de los síntomas observados tras su inhalación son principalmente temblores, labilidad emocional, insomnio, pérdida de la memoria, cambios en el sistema neuromuscular, dolores de cabeza, efectos en los riñones y tiroides, e incluso, en algunos casos, una alta exposición ha causado mortalidad [2].

Por otro lado, en el caso de los compuestos inorgánicos de mercurio, la fuente de exposición más importante son los alimentos, aunque para ciertos segmentos de la población, el uso de cremas y jabones para aclarar la piel, y el uso de mercurio con propósitos culturales o en medicina tradicional, también puede conducir a su exposición.

Entre los compuestos orgánicos de mercurio, es importante destacar los compuestos de alquilvercurio como sales de dimetilmercurio, etilmercurio y metilmercurio, ya que presentan una toxicidad similar. La fuente de exposición más significativa a estos compuestos es la dieta, ya que se acumulan en los organismos y van ascendiendo a través de la cadena alimentaria, principalmente por la ingesta de pescado y marisco.

Merece especial atención el metilmercurio, debido a la alta población que se encuentra expuesta a él y a que sus efectos están mejor caracterizados. El metilmercurio es un neurotóxico, que puede provocar efectos perjudiciales particularmente en el cerebro en formación de los fetos, ya que traspasa con facilidad la barrera placentaria y la barrera hematoencefálica durante el embarazo. Además, un pequeño aumento en su exposición puede causar efectos perjudiciales en el sistema cardiovascular, un incremento en la mortalidad y puede ser carcinógeno [2].

2.1.4 Legislación

Debido al carácter altamente tóxico del mercurio y de los compuestos que forma, la legislación mundial es muy restrictiva en cuanto a su vertido al medio ambiente. A nivel europeo, la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del consejo de 16 de diciembre de 2008) [3], por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE, establece una lista de sustancias prioritarias del ámbito de la política de aguas, en la que incluye al mercurio como sustancia prioritaria peligrosa. Asimismo, se establecen una serie de Normas de Calidad Ambiental (NCA) a los Estados miembros que regulan la concentración en aguas superficiales de las sustancias establecidas como prioritarias y otros contaminantes. En el caso del mercurio y sus compuestos, se establece una Concentración Máxima Media Anual de 0,05 µg/l en el caso de aguas superficiales continentales (ríos, lagos y masas de aguas artificiales) y otras aguas superficiales, y una Concentración Máxima Admisible de 0,07 µg/l.

La Directiva Marco del Agua de la Unión Europea se transpuso al derecho español en forma de Real Decreto 60/2011 [4], según el cual se mantienen los valores ya establecidos de Concentración Máxima y Media admisibles de mercurio en aguas.

La Unión Europea, a través de la Directiva 98/83/CE del consejo, de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano [5], establece el límite de concentración de mercurio en agua potable en 1 µg/L. Esta directiva se transpuso al derecho interno español en forma de Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero [6].

En la Comunidad de Madrid, el Decreto 57/2005, de 30 de junio [7], por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento [8], establece una concentración máxima instantánea de mercurio de 0,1 mg/L.

2.2 Técnicas de eliminación del mercurio del agua

Existen un gran número de técnicas de eliminación de compuestos de mercurio del agua, entre las que destacan la precipitación, la adsorción, el intercambio iónico, la reducción química y la coagulación. A continuación se realiza una breve descripción de cada una de ellas [9]:

Precipitación: consiste en la adición de sulfuro al agua contaminada, en forma de sulfuro de sodio u otra sal derivada del mismo, de forma que reacciona con el mercurio, precipitando sulfuro de mercurio que es insoluble en agua. El proceso se combina con un ajuste de pH y floculación, seguido de un proceso como la decantación o filtración, mediante el cual se obtiene el sulfuro de mercurio precipitado.

Adsorción: este proceso presenta una elevada eficiencia en la eliminación de mercurio en efluentes con bajas concentraciones del mismo. Se basa en la utilización de un sólido adsorbente que normalmente se dispone como relleno de columnas, a través de las cuales pasa la corriente contaminada con mercurio.

Intercambio iónico: se utilizan resinas de intercambio iónico, dispuestas en forma de columnas compactas, a través de las cuales pasa la corriente de agua contaminada. Los compuestos de mercurio, en función de su naturaleza iónica, son retenidos al pasar a través de las resinas, y el ión correspondiente pasa a formar parte de la disolución.

Reducción química: consiste en la reducción del mercurio iónico a su forma elemental utilizando como reductor otro metal, como el aluminio y el zinc, o compuestos con un potencial estándar de reducción menor que el del mercurio, como el cloruro de estaño o el borohidruro de sodio.

Coagulación: mediante esta técnica se puede eliminar tanto el mercurio inorgánico como el orgánico, empleando para ello como coagulantes sulfato de aluminio, sales de hierro y cal.

La eficacia de estas técnicas depende de la naturaleza química y concentración inicial de mercurio, así como de la presencia de otros componentes que puedan interferir con el proceso [9]. En algunos casos, no se llegan a alcanzar los bajos límites de concentración legislados, por lo que es importante investigar procedimientos para mejorar su eficacia o desarrollar técnicas alternativas de tratamiento. En este contexto, una propuesta interesante es la aplicación de fotocatalisis heterogénea, lo que constituye el objetivo del presente proyecto.

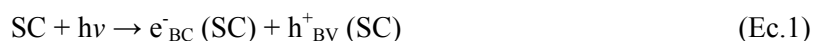
2.3 Fotocatálisis heterogénea

2.3.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea

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, que normalmente es un semiconductor (SC) de banda ancha.

Los materiales semiconductores poseen una estructura de bandas en la que la banda llena de mayor energía se denomina banda de valencia (BV) y la banda desocupada de menor energía se denomina banda de conducción (BC). Estas dos bandas se encuentran separadas por un *band gap* o región desprovista de niveles electrónicos, de manera que la diferencia de energía entre ellas se denomina energía del *band gap*.

Cuando un fotón de energía igual a la energía del *band gap* es absorbido por el material semiconductor, se promueve la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose como consecuencia un hueco (h^+) o deficiencia de carga negativa en la banda de valencia por cada electrón promocionado.



De esta forma se crean pares electrón-hueco (e^-h^+) que pueden recombinarse en unos pocos nanosegundos, tanto en el seno como en la superficie del material semiconductor, disipando la energía absorbida en forma de calor, o pueden migrar hacia la superficie del material semiconductor reaccionando con especies adsorbidas en la superficie del mismo, como se observa en la figura 2. Estas especies pueden tratarse tanto de dadores como aceptores de electrones, produciéndose en función de la naturaleza de las mismas, reacciones redox de carácter anódico o catódico respectivamente.

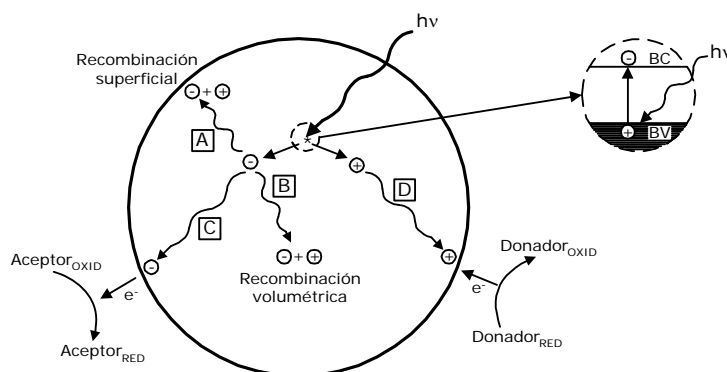


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación.

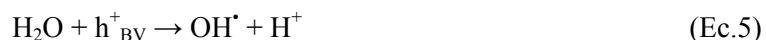
Las especies adsorbidas pueden verse reducidas fotocatalíticamente por los electrones de la banda de conducción si tienen potenciales redox más positivos (aceptor de electrones, A) que el potencial de la banda de conducción. Asimismo, pueden ser oxidadas por los huecos si su potencial redox es más negativo (dador de electrones, D) que el potencial de la banda de valencia.



Generalmente, el proceso de reducción suele ser la reacción del electrón fotogenerado con el oxígeno adsorbido (ecuación 4).



Los huecos, a su vez, reaccionan con el agua o iones OH^- adsorbidos, tal y como se indica en las ecuaciones 5 y 6:



Los radicales hidroxilo formados tienen un elevado poder oxidante, y por ese motivo, la mayoría de los trabajos publicados en fotocatalisis heterogénea tienen como objetivo la degradación de contaminantes orgánicos. Además, el potencial de los huecos generados en la banda de valencia del material semiconductor es termodinámicamente adecuado para oxidar directamente muchas moléculas orgánicas. Sin embargo, la capacidad reductora de los electrones fotogenerados en la irradiación del semiconductor también permite la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con especies inorgánicas como metales pesados o nobles. Los electrones de la banda de conducción pueden reducir los cationes metálicos con su posterior deposición en la superficie del material semiconductor siempre y cuando posean un potencial redox más positivo que el de la banda de conducción (ecuación 7):



En la figura 3 se muestran las posiciones relativas de los potenciales redox de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del dióxido de titanio. Como puede verse el potencial redox del par, $E_{Hg^{2+}/Hg^0}^0 = +0,8 \text{ V}$, permite la reducción fotocatalítica de $Hg(II)$ en disolución acuosa.

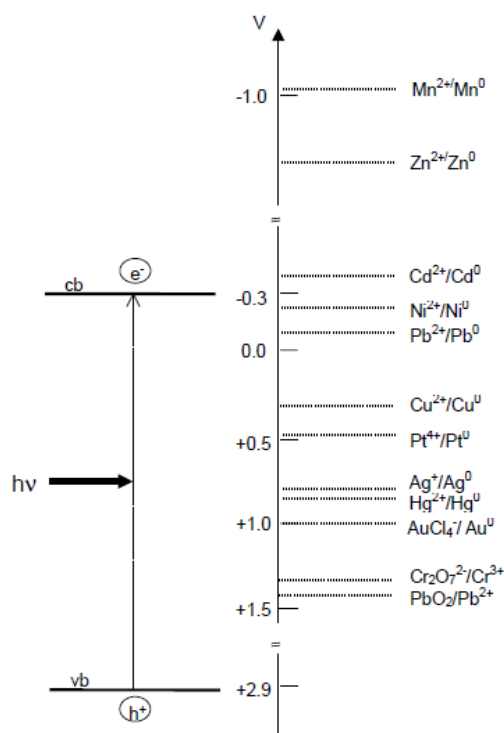


Figura 3. Posiciones de los potenciales redox de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 Degussa P25.

La eficiencia global del proceso fotocatalítico depende de la competición entre la captura de los electrones y huecos fotogenerados mediante reacciones con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, y la recombinación de los portadores de carga. Ésta puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separe espacialmente los electrones y los huecos, o mediante trampas de aceptores de electrones o huecos en la superficie del material. Asimismo, existen diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la masa y características del catalizador, concentración del contaminante, longitud de onda e intensidad de la radiación, que influyen tanto de forma cualitativa como cuantitativa en el proceso fotocatalítico, y que por tanto, contribuyen también a determinar la eficiencia global del mismo [10, 11].

2.3.2 Eliminación de mercurio mediante fotocátalisis heterogénea

La reducción de metales mediante la acción fotocatalítica de un material semiconductor, es una técnica relativamente nueva para la eliminación y recuperación de metales de las aguas. De ahí que uno de los objetivos de este proyecto sea la reducción fotocatalítica del Hg(II) presente en disolución acuosa.

Uno de los primeros trabajos publicados fue el realizado por Serpone y col. [12], quienes estudiaron la eliminación de cloruro de mercurio (II) y metilmercurio (II) del medio acuoso utilizando 2 gL^{-1} de TiO_2 irradiado con luz solar simulada. Comprobaron que el HgCl_2 era eliminado del medio con una elevada eficiencia a pH natural mientras que la fotoreducción y deposición del mercurio proveniente del metilmercurio necesitaba la adición de metanol (20% v/v).

Aguado y col. [13] investigaron el tratamiento de disoluciones de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Observaron que la reducción era de primer orden con respecto a la concentración de $\text{Hg}(\text{II})$ en el medio, que la temperatura no tenía apenas influencia en el proceso, que el oxígeno competía con el mercurio (II) en el proceso de reducción y que la reacción era más rápida cuanto mayor era el valor del pH.

El efecto del valor del pH en el intervalo de 2 hasta 4.5, así como la adición de ácido fórmico y cloruros al medio, fue estudiado por Wang y col. [14]. Se concluyó que la adición de ácido fórmico era beneficiosa para la eliminación de mercurio, ya que se trata de un atrapador de huecos que impide la recombinación del electrón y huecos generados, favoreciendo que haya más electrones que reduzcan al mercurio (II). Asimismo, la presencia de cloruros en el medio disminuía la velocidad de reducción fotocatalítica.

Botta y col. [15] estudiaron la naturaleza de las especies de mercurio que se formaban como productos sobre la superficie del catalizador como consecuencia de la reducción fotocatalítica. Mientras que estudios previos indicaban únicamente la formación de $\text{Hg}(0)$, ellos demostraron que las especies formadas eran $\text{Hg}(0)$, HgO y Hg_2Cl_2 .

2.3.3 Fundamentos de la eliminación de mercurio mediante fotocatalisis heterogénea

En el proceso de eliminación del mercurio del agua, éste se encuentra en disolución acuosa en contacto con el catalizador TiO_2 , que forma una suspensión. Primeramente, tienen lugar procesos de adsorción en oscuridad del catión sobre la superficie del mismo tal y como se indica en la ecuación 8:



La cantidad de mercurio que se elimina exclusivamente por adsorción depende de la especiación del mismo y de la carga de la superficie de las partículas de TiO_2 , que varía en función del valor del pH de la disolución en la que se encuentran.

El proceso fotocatalítico en sí, se lleva a cabo mediante la activación del catalizador por radiación UV-A ($\lambda < 411\text{nm}$). La incidencia de fotones de energía igual al *band gap*, provoca la excitación de electrones que se encuentran en la banda de valencia a la banda de conducción, que reaccionan con el mercurio que se encuentra adsorbido sobre el catalizador, reduciéndolo y eliminándolo de la disolución por deposición del mismo sobre el catalizador.



El pH de la disolución afecta de nuevo a la eliminación del mercurio del medio. Para el dióxido de titanio comercial los potenciales redox de la banda de conducción y la banda de valencia presentan un valor de -0,3 y 2,9 V respectivamente [16]. Por lo que, cualquier sustancia con potencial redox situado entre estos dos valores puede oxidarse con los huecos o reducirse con los electrones. Así, como se ha indicado anteriormente, el potencial redox de la pareja de mercurio, $E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} = +0,8\text{ V}$ permite su reducción fotocatalítica.

La energía de la banda de conducción del catalizador es una medida de la capacidad de reducción que tienen los electrones promovidos como consecuencia de la absorción de fotones de energía. Para que se produzca la fotorreducción, el potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de las especies. Hay que tener en cuenta que este potencial varía con el pH, de forma, que cuanto más básico es el mismo, más negativo es el potencial y más favorecida está la reducción del mercurio [17] como se muestra en la ecuación 12.

$$E_{\text{BC}} = -0,05 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{Ec.12})$$

Por otro lado, el potencial de la banda de valencia mide la capacidad de oxidación que poseen los huecos generados como consecuencia de la promoción de los electrones. Cuanto más positivo sea, más favorecida está la fotooxidación, por lo que habría que trabajar a pH ácido (ecuación 13).

$$E_{\text{BV}} = 3,15 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{Ec.13})$$

En la superficie del catalizador, se producen de forma simultánea reacciones de oxidación y reducción, de forma que, según lo comentado, a pH básico, la fuerza impulsora del fenómeno de reducción se favorece y la de oxidación se desfavorece, mientras a pH ácido ocurre lo contrario [17].

Hay que tener en cuenta también el potencial de reducción de la especie que se oxida, que en la mayoría de los casos se trata del agua:



De acuerdo con la ecuación de Nernst, el agua tiene un potencial de reducción distinto en función del pH, de forma que a pH más básico, su potencial se hace más negativo y su oxidación con los huecos se favorece, impidiendo la recombinación de los pares electrón-hueco.

Asimismo, es importante destacar que la presencia de oxígeno en el medio dificulta el proceso de reducción del mercurio, ya que compite con éste por los electrones de la banda de conducción del catalizador, por lo que las reacciones se suelen llevar a cabo en un medio inerte.

2.4 El dióxido de titanio como fotocatalizador

2.4.1 Características del dióxido de titanio como catalizador

Existen un gran número de materiales semiconductores que pueden ser empleados en fotocatalisis como el TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , y CdS , de los cuales, el más empleado es el dióxido de titanio ya que posee características y propiedades que le convierten en idóneo para emplearlo en fotocatalisis: posee actividad fotocatalítica, es biológica y químicamente inerte, posee estabilidad frente a la corrosión, se excita bajo la acción de luz visible o UV cercano, tiene un bajo coste y no presenta toxicidad [18].

El dióxido de titanio presenta de forma general tres formas polimórficas, representadas en la figura 4: rutilo (estable a altas temperaturas), anatasa (estable a bajas temperaturas) y brookita (se encuentra en minerales y posee estructura ortorómbica). La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación está cinéticamente favorecida a temperaturas inferiores a los 600°C [11].

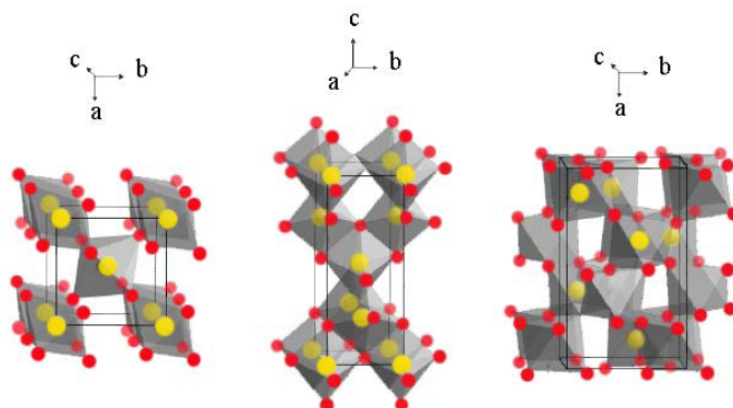


Figura 4. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. De izquierda a derecha, las fases cristalinas son: rutilo, anatasa y brookita.

Uno de los más empleados, es el producido por la compañía alemana *Degussa* conocido comercialmente como P25, que se utilizó a su vez para la realización de este proyecto ya que ha mostrado hasta ahora una gran efectividad. Está compuesto en un 80% por fase anatasa y en un 20% por fase rutilo, siendo la primera de ellas la que le confiere la elevada actividad fotocatalítica que presenta, y posee un bajo área superficial ($50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$) [11, 19].

Para que se produzca la fotoactivación del TiO_2 comercial se necesita iluminación con fotones del ultravioleta cercano, UV-A (400-320 nm), ya que la fase anatasa posee una energía de *band gap* de 3,23 eV correspondiente a una $\lambda=384\text{nm}$, y la fase rutilo una energía de *band gap* de 3,02 eV correspondiente a una $\lambda=411\text{nm}$ [20].

2.4.2 Síntesis de dióxido de titanio

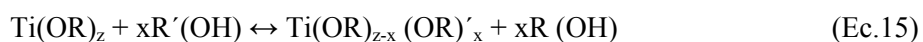
Las excelentes propiedades del dióxido de titanio como catalizador a emplear en fotocatalisis heterogénea para la eliminación del mercurio, han provocado que en los últimos años se estén desarrollando métodos para la síntesis, funcionalización y dopaje de distintos compuestos de dióxido de titanio. Fundamentalmente se busca obtener dióxido de titanio mesoporoso, debido a que presenta una mayor área superficial, mejor adsorción y una mayor actividad catalítica que el dióxido de titanio no poroso [21, 22].

Existen dos tipos de métodos a partir de los cuales se sintetiza dióxido de titanio: métodos en fase vapor y métodos en solución [23]. Dentro de los métodos en fase vapor el más empleado es el método de oxidación en llama, que se basa en la combustión con O_2 en una llama de una mezcla de H_2 y TiCl_4 , generándose como productos dióxido de titanio (en fase anatasa) y cloro molecular. Cuanto mayor es el tiempo de residencia en la llama, el tamaño de las partículas obtenidas aumenta, oscilando entre 10 y 100 nm de diámetro. Por otra parte, los métodos en solución buscan producir polvos de elevada área superficial, empleándose para preparar soles precursores de películas de TiO_2 . Como precursores se emplean alcóxidos de titanio, que se hidrolizan en exceso de agua y producen partículas primarias de dióxido de titanio hidratado, que posteriormente se agregan formando partículas mayores.

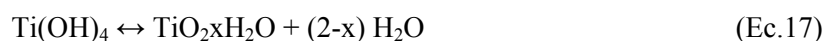
En este proyecto se utilizó el método sol-gel, que se trata de un método en solución. En este tipo de método se emplean como agentes directores de estructura, surfactantes catiónicos, aniónicos y no-iónicos. El uso de surfactantes iónicos, implica calcinar a elevadas temperaturas los sólidos obtenidos para eliminarlo, ya que posee una elevada interacción electrostática con las especies inorgánicas. Esto provoca en algunos casos el colapso de la estructura porosa, por lo que como alternativa se emplean

surfactantes no-iónicos. En este caso las débiles interacciones entre el surfactante y el dióxido de titanio provocan que sea difícil obtener estructuras mesoporosas ordenadas, aunque el control de condiciones de reacción, como la relación entre el surfactante y el dióxido de titanio, mejoran su formación. Sin embargo, la extracción del surfactante requiere métodos más suaves que permiten la conservación de la estructura porosa [24, 25, 26]. En la síntesis llevada a cabo en este proyecto se empleó un surfactante no-iónico.

En general, el método sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, *sol* (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida denominada *gel* (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Generalmente, los precursores usados en la preparación del sol son sales metálicas inorgánicas y compuestos metal-orgánicos o alcóxidos. En el presente proyecto se empleó un alcóxido de titanio como precursor, de manera que en el proceso sol-gel se produce en primer lugar la reacción de permutación entre el alcóxido de titanio y el alcohol presente en el medio de reacción según la ecuación 15:



A continuación, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar el sol, según se muestra en las ecuaciones 16 y 17:



Normalmente se suele emplear un ácido o una base como catalizadores de las reacciones de hidrólisis y condensación, ya que se obtienen como consecuencia materiales cerámicos con diversas formas y películas finas sobre un sustrato [27].

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

En la actualidad, la fotocatalisis heterogénea ha ido adquiriendo gran importancia en la eliminación de contaminantes metálicos, entre los que cabe destacar el mercurio debido a su elevada toxicidad. Aunque generalmente se emplea dióxido de titanio como catalizador en las reacciones fotocatalíticas, una de las posibilidades para incrementar su actividad en el tratamiento de aguas contaminadas con Hg(II) es su modificación con grupos funcionales que contengan azufre, debido a la enorme afinidad que presenta el mercurio por este elemento.

Como consecuencia, se plantea como objetivo principal del presente proyecto la síntesis de materiales basados en dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol para su aplicación en la reducción fotocatalítica de Hg(II) en disolución acuosa.

Este objetivo principal se divide en los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre las propiedades texturales y morfológicas de los materiales obtenidos.
- Síntesis de dióxido de titanio sin funcionalizar empleando el método sol-gel para poder determinar la influencia de los grupos tiol en los resultados de eliminación de Hg(II) obtenidos.
- Evaluación de la actividad de los catalizadores sintetizados, comparativamente con una muestra de dióxido de titanio comercial, en reacciones fotocatalíticas de eliminación de Hg(II) en disolución acuosa.

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1 Reactivos

Los reactivos empleados en la realización de este proyecto son:

- Agua Milli-Q
- Cloruro de mercurio (II), HgCl_2 : *Riedel de Haën*
- Dióxido de titanio, TiO_2 : “*Degussa P25*”
- Ácido Nítrico, HNO_3 al 60% extra puro: *Scharlab*
- Hidróxido de Sodio, NaOH : *Scharlab*
- Cloruro de hidroxilamina para análisis ($\leq 0,000001\% \text{Hg}$), $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$: *Merck*
- Bromato potásico, KBrO_3 : *Merck*
- Bromuro potásico, KBr : *Merck*
- Ácido clorhídrico fumante al 37% (max. 0,001 ppm Hg), HCl : *Merck*
- Cloruro de estaño (max. 0,000001% Hg), SnCl_2 : *Merck*
- Disolución estándar de mercurio, 1000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 2M: *Merck*
- N-butóxido de titanio, 99%, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$: *Acros Organics*
- Etanol absoluto, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: *Scharlab*
- Etanol extrapuro al 96%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: *Scharlab*
- 3-(mercaptopropil)-trimetoxisilano, 95%, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, (MPMS): *Aldrich*
- Pluronic P123 : *Aldrich*
- Nitrógeno comprimido: *Praxair*
- Argón comprimido: *Praxair*

4.2 Síntesis de catalizadores

En la síntesis del dióxido de titanio se utiliza como agente director de la estructura, Pluronic (P123), que se disuelve bajo agitación en una mezcla de etanol absoluto y ácido clorhídrico con relación molar Ti:HCl de 1:0,5. Una vez disuelto el Pluronic, se añade el precursor de titanio (n-butóxido de titanio) lentamente a la disolución. Por último se adiciona MPMS con relación molar Ti: MPMS de 20:1, y una mezcla de agua Milli-Q y etanol absoluto para completar la hidrólisis, dejándolo agitar hasta

obtener una disolución transparente. A continuación, se realiza un tratamiento hidrotérmico en la estufa de síntesis a 110 °C durante 24 horas, tras lo cual se filtra.

El sólido obtenido se deja secar a temperatura ambiente, tras lo cual se somete a reflujo con etanol absoluto para eliminar el surfactante. La disolución obtenida se filtra y el sólido se deja secar de nuevo a temperatura ambiente, habiendo obtenido de esta forma el dióxido de titanio sol-gel.

4.3 Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica

4.3.1 Instalación experimental

La instalación experimental en la que se llevan a cabo las reacciones consta de los siguientes elementos:

- Reactor de vidrio Pyrex de 1L: recipiente de vidrio en forma de cilindro que dispone de cuatro bocas. Una de ellas, la más ancha y situada en el centro del reactor se utiliza para introducir axialmente la lámpara, mientras que dos de las tres laterales y más estrechas se utilizan para introducir el difusor de nitrógeno y el dispositivo de toma de muestras.
- Lámpara de descarga de mercurio (Modelo TQ-150 Heraeus): se encuentra en el interior de una doble camisa de vidrio Pyrex a través de cual circula una disolución refrigerante de sulfato de cobre (0,01 M) a 25°C , para mantener constante la temperatura de la disolución que se encuentra en el reactor.
- Placa agitadora: en ella se coloca el reactor con el imán para evitar que se produzca la decantación del catalizador durante el ensayo y conseguir que la disolución sea homogénea.
- pH-metro: dispositivo que se utiliza para medir el pH tanto en la etapa de adsorción como en la de reacción.
- Difusor: se emplea para introducir nitrógeno en la disolución.
- Dispositivo de toma de muestras: se utiliza para recoger muestras del interior del reactor a lo largo del proceso mediante jeringas de distinta capacidad.
- Filtro de nylon (0,22µm): se emplea para filtrar las muestras tomadas del reactor, y de esta forma separar el catalizador de la disolución, para su posterior medida en el equipo de fluorescencia.

4.3.2 Procedimiento experimental

Se prepara un litro de disolución acuosa con una concentración de 100 mgL^{-1} de mercurio, a partir de cloruro mercuríco. Se añade al reactor en el que previamente se ha introducido el imán y se coloca sobre la placa agitadora, estableciendo una agitación de 800 rpm.

A continuación se introducen los dispositivos de toma de muestra y el difusor de nitrógeno, así como el pH-metro, midiéndose el pH de la disolución inicial y tomando muestra de la misma. En función de la reacción que se lleva a cabo, el pH se ajusta en valores de 2 ó 7, utilizando para ello disoluciones de hidróxido de sodio (0,5 M) y de ácido nítrico (1 M).

Se deja estabilizar la disolución aportando un caudal constante de nitrógeno a la misma durante 15 minutos. Posteriormente, se añaden 0,5 gramos de dióxido de titanio a la vez que se toma muestra de la disolución. A partir de este momento comienza el proceso de adsorción en oscuridad, durante el cual se toma muestra cada 5 minutos hasta completar un total de 30 minutos.

Una vez pasados los 30 minutos del período de adsorción, se introduce la lámpara en el reactor iniciándose la reacción fotocatalítica. Se toma muestra cada minuto durante los 5 primeros minutos de reacción, cada 5 minutos hasta completar media hora de reacción, a continuación cada 10 minutos hasta llegar a una hora y cada 30 minutos hasta llegar a las 3 horas de reacción.

Una vez completado el período de reacción, se filtra la disolución a vacío en una placa porosa recuperándose el sólido (catalizador) para su posterior análisis.

4.4 Técnicas analíticas de caracterización

4.4.1 Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío

La determinación de mercurio se llevó a cabo mediante el Sistema de Fluorescencia Atómica *Millenium Merlin PSA 10.025*. Se trata de un equipo de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS) que sigue el método 245.7 (Revisión 2.0) aprobado por la EPA [28].

Para llevar a cabo la determinación de mercurio, es necesario preparar una serie de disoluciones tal y como se explica a continuación:

- Disolución de Blanco: se prepara un litro de blanco, que se utiliza tanto en la recta de calibrado, como en todo el proceso de medición de mercurio. Contiene 150 ml de HCl al 33%, 20 ml de una mezcla preparada de bromuro de potasio y bromato de potasio (50% de volumen), y 600 μl de cloruro de hidroxilamina.
- Reductor del mercurio: se prepara una disolución de 10 g de cloruro de estaño en 225 ml de ácido clorhídrico (37%) y se enrasa hasta 500 ml con agua Milli-Q.
- Patrón de mercurio, 10 mgL^{-1} : se utiliza para preparar la recta de calibrado. Contiene 15 ml de HCl al 33%, 2 ml de una mezcla preparada a partir de bromuro potásico y bromato de potasio (50% de volumen) y 1 ml de disolución patrón de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
- Recta de calibrado: se preparan 4 disoluciones de 10, 20, 35 y 45 ppb de mercurio. Para ello se utilizan 4 matraces de 50 mL a los que se les añaden 7,5 ml de ácido clorhídrico (33%), 1 mL de la mezcla de bromuro de potasio y bromato de potasio comentada anteriormente, el volumen correspondiente de patrón de mercurio y 30 μl de cloruro de hidroxilamina, enrasándose por último con agua Milli-Q.
- Preparación de las muestras: el procedimiento es análogo al descrito para la preparación de los patrones utilizados para la recta de calibrado, pero añadiendo distintos volúmenes conocidos de las muestras que se van a analizar en lugar del patrón de mercurio utilizado anteriormente. De esta manera se realiza la dilución de las mismas, consiguiendo que la concentración se encuentre en el intervalo definido por la recta de calibrado preparada.



Figura 5. Sistema de Fluorescencia Atómica con Vapor Frío (CV-AFS) Millennium Merlin PSA 10.025

A continuación, se puede proceder a la determinación del mercurio en cada una de las muestras. Para ello, el equipo que se muestra en la figura 5 dispone de tres puntos de toma de muestra, que se

introducen respectivamente en la disolución de blanco, reductor y en la muestra cuya concentración de mercurio se quiere determinar.

Antes de realizar el análisis, la muestra en medio ácido ha sido digerida con la mezcla de bromuro potásico y bromato potásico, que se encarga de oxidar todas las formas de mercurio a Hg(0). A continuación se adiciona el cloruro de hidroxilamina con el fin de eliminar el exceso de bromo presente en la disolución.

Posteriormente, y ya en el interior del equipo, se produce la reducción del mercurio inorgánico a mercurio elemental mediante la mezcla de la muestra con el cloruro de estaño. A continuación, el mercurio elemental es separado de la disolución en un separador gas-líquido, utilizando para ello un flujo de argón, que lo transfiere hasta una celda del espectrómetro de vapor frío para su detección.

Una lámpara de vapor de alta intensidad provoca la fluorescencia atómica y la intensidad de fluorescencia es finalmente recogida en el detector.

4.4.2 Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X en polvo permite verificar la cristalinidad de los materiales y evaluarla por comparación de las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas en muestras de referencia. En el presente proyecto se empleó para determinar la cristalinidad de los sólidos sintetizados y de las especies de mercurio depositadas sobre el catalizador.

El fenómeno de la difracción se produce cuando los Rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, de manera que tienen lugar interferencias tanto destructivas como constructivas entre los rayos dispersados. Esto es debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El intervalo de longitudes de onda de los Rayos X comprende desde 10^{-5} Å hasta 100 Å, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de la red cristalina. Los rayos son generados por un tubo de rayos catódicos, que se filtran para producir una radiación monocromática y se dirigen a la muestra. Cuando el haz de rayos choca contra la superficie con un determinado ángulo, una porción de luz es dispersada por los átomos de la superficie mientras que la porción de luz no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, en la que ocurre lo mismo. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

Para que tenga lugar este fenómeno es imprescindible que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y, como ya se ha comentado, que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular [29].

En el presente proyecto, los análisis de Difracción de Rayos X se han llevado a cabo en un equipo Philips X'PERT MPD, empleando la radiación correspondiente a la línea $K\alpha$ del cobre en el intervalo de 2θ entre 5 y 90 grados, con un tamaño de paso de 0,05.

4.4.3 Análisis elemental

La técnica de análisis químico elemental por combustión de una muestra sólida constituye el procedimiento más habitual para la determinación del contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S).

La muestra es sometida a un proceso de oxidación térmica entre 1600 y 1800°C en atmósfera de oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de sus componentes en CO_2 , H_2O , SO_2/SO_3 y NO_x . Algunos de los gases generados son posteriormente reducidos en presencia de cobre a SO_2 y N_2 . A continuación son separados selectivamente en columnas de adsorción específicas. Finalmente, los gases son desorbidos térmicamente e introducidos de forma separada a un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra [29].

Los análisis realizados en el presente proyecto se llevaron a cabo en un analizador elemental CHNOS modelo Vario EL III de Elementar Analyses System GMHB.

4.4.4 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en muy poco tiempo información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico, permitiendo su identificación, sin que sea necesario ningún tipo de preparación especial de la muestra no provocando ningún cambio en la misma como consecuencia del análisis.

Esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático visible o infrarrojo. Cuando los fotones del haz de luz incidente, con una energía mayor a la diferencia de energía entre dos niveles rotacionales (o vibracionales) de la molécula,

chocan con ella, la mayor parte la atraviesan, pero una pequeña fracción son dispersados. En este choque, el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitido emitiendo un fotón.

La frecuencia que presenta el fotón liberado depende del salto energético realizado por la molécula, pudiéndose distinguir los siguientes casos:

Dispersión Rayleigh: se produce cuando el resultado de la interacción de un fotón con la molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, produciéndose por tanto un choque elástico. En este tipo de choque ni el fotón incidente ni la molécula sufren variaciones en su estado energético, ya que la molécula vuelve a su estado inicial de energía y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el incidente.

Dispersión Raman Stokes: se produce cuando el resultado de la interacción de un fotón con la molécula es un fotón dispersado a una frecuencia menor de la incidente, produciéndose por tanto un choque inelástico ya que existe transferencia de energía del fotón a la molécula. En este caso, la molécula experimenta una transición o a un estado de energía no permitido y vuelve a uno de mayor energía al que tenía inicialmente.

Dispersión Raman anti-Stokes: se produce cuando el resultado de la interacción de un fotón con la molécula es un fotón dispersado a una frecuencia mayor de la incidente, produciéndose por tanto un choque inelástico ya que existe transferencia de energía de la molécula al fotón. La molécula, que antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía, pasa al estado vibracional fundamental y el fotón es dispersado a una frecuencia mayor a la incidente.

El espectro Raman registra estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce, permitiendo, a partir de ellos, identificar compuestos y enlaces químicos. Cada material presenta unos valores de frecuencia Raman característicos de su estructura poli atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman [29, 30].

El espectrómetro empleado en este proyecto ha sido un equipo LabRam HR de JOBIN YVON, que consta de una fuente láser que emite a 632,8 nm y un detector CCD (Charge-Comple Device).

4.4.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación, caracterización superficial y obtención de imágenes de materiales de carácter tanto inorgánico como orgánico. También es posible realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas concretas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Se caracteriza por la elevada resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$) de las imágenes que permite obtener, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las mismas y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido barre la superficie del sólido, punto por punto, con un haz de electrones de energía elevada, produciéndose como consecuencia en la superficie distintos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, siendo las dos primeras en las que se basa el funcionamiento del SEM.

El haz de electrones se genera mediante un cañón de electrones, y se hace pasar por un sistema de lentes condensadoras magnéticas que son responsables de que el haz llegue a las lentes objetivo, que determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la muestra.

El barrido se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección “x” a lo largo de la muestra, mientras que el otro lo desvía en la dirección “y”. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de bobinas (bobinas x) que se varía con el tiempo, con lo que se consigue que el haz de electrones se mueva describiendo una línea recta a lo largo de la muestra para después volver a la posición inicial. Posteriormente se utiliza el otro par de bobinas (bobinas y) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas x. De esta forma, mediante movimientos rápidos del haz, se consigue irradiar en su totalidad la superficie de la muestra con el haz de electrones.

Estas señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones (x, y) se emplean también para llevar a cabo barridos horizontales y verticales de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad de un punto determinado con el CRT.

En este proyecto se empleó un microscopio XL30 ESEM. FEI de Philips para el análisis de los sólidos sintetizados.

4.4.6 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se basan en la adsorción de nitrógeno a distintas presiones parciales sobre una muestra de sólido, a una presión total de una atmósfera y una temperatura de 77K que coincide con el punto de ebullición normal del nitrógeno. Con este tipo de técnica se han determinado propiedades texturales como el tamaño de partícula, el área superficial específica y la porosidad, entre otras.

El área superficial específica de un sólido (superficie contenida en el mismo por unidad de masa) es un parámetro de gran importancia en catalizadores y adsorbentes, ya que proporciona información acerca de la extensión de la interfase sólido-fluido que se crea en los procesos de catálisis y adsorción. También es determinante la porosidad de un sólido ya que proporciona información de la resistencia al transporte de materia y en sólidos en general, de la resistencia mecánica a la presión, de la elasticidad, etc. Existen ciertos parámetros, como el volumen de poro, su tamaño y la distribución de tamaños, que influyen en la misma y la definen.

En cuanto al tamaño de poros, se adopta la clasificación de la I.U.P.A.C, expresándolo en función del diámetro. Se distinguen: microporos (diámetro inferior a 2 nm), mesoporos (diámetro incluido entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro superior a 50 nm) [31].

Los diferentes tipos de isotermas que se obtienen tras el análisis, nos proporcionan información acerca de si nos encontramos con un sólido poroso o no poroso, del tamaño de poros (microporos, mesoporos o macroporos) o si la adsorción se ve o no favorecida. En función de la forma final de la isoterma se distinguen distintos tipos, cuya clasificación más extendida es la de Sing que adoptó la I.U.P.A.C. y cuya representación se muestra en la figura 6.

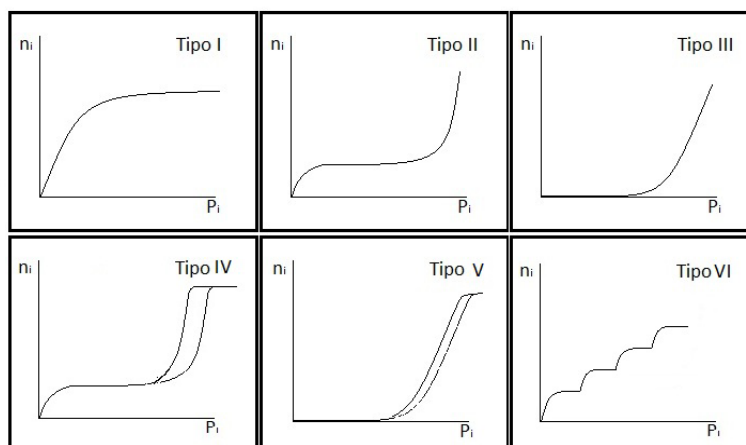


Figura 6. Isotermas de adsorción según la clasificación IUPAC [31]

Es importante tener en cuenta que esta clasificación es general y no debe entenderse como algo fijo, ya que los sólidos porosos reales suelen presentar isothermas de adsorción que son combinación de las isothermas descritas a continuación [31]:

Tipo I: es la isoterma típica de materiales microporosos. Presenta una subida rápida a presiones parciales bajas, que representa el llenado de los microporos. La interacción entre el adsorbente y el adsorbato en microporos es muy grande, por lo que nunca se llena en monocapa, sino en multicapa. Se puede representar matemáticamente por la ecuación de Langmuir.

Tipo II: es la isoterma típica de sólidos no porosos o macroporosos que presentan heterogeneidad superficial. En macroporos se puede conseguir la adsorción en monocapa ya que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es menor. La adsorción sostenida en la zona de presiones intermedias es debida al engrosamiento de la multicapa.

Tipo III: aparece cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato, lo cual indica una mala elección del adsorbato.

Tipo IV: isoterma típica de materiales mesoporosos. En la zona de presiones bajas e intermedias, se aplica el modelo BET. Se distinguen tres etapas: En primer lugar, a presiones bajas se forma la monocapa en las paredes de los mesoporos; a continuación, se forma la multicapa y se produce la condensación capilar en los mesoporos; y finalmente, se produce la adsorción en multicapa sobre la superficie de las partículas.

Tipo V: indica una adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar. Es típica de materiales mesoporosos con baja interacción entre el adsorbente y el adsorbato, lo cual indica una mala elección del adsorbato.

Tipo VI: aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está ya prácticamente completa.

El método más utilizado está basado en las isothermas de Brunauer-Emmet -Teller (BET), que permite calcular parámetros como el área superficial BET. Consiste en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual según la ecuación 18 [31]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mm Hg 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.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), el área de la superficie (S) de la muestra (área BET) se obtiene a partir de la ecuación, 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 nm²) [31]:

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad (\text{Ec.19})$$

En este proyecto, las medidas se llevaron a cabo en un sorptómetro Micromeritics TRISTAR 3000.

4.4.7 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las principales técnicas empleadas para obtener información de tipo física, química, electrónica y estructural sobre moléculas. Proporciona básicamente información sobre la topología, dinámica y estructura tridimensional de moléculas en solución y en estado sólido, basándose en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 Hz.

En este proceso es necesario colocar la muestra a analizar en un intenso campo magnético constante para que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción, como consecuencia de la perturbación de la anterior alineación con la aplicación de un campo magnético externo.

Los espectros de RMN de estado sólido como los realizados en el presente proyecto, presentan señales muy anchas, ya que se observan simultáneamente todos los efectos anisotrópicos, o dependientes de la orientación. Este tipo de espectros proporcionan información acerca de la química, la estructura y la dinámica de la muestra en estado sólido. También se realizan espectros de sólidos de alta resolución.

Algunas de sus principales aplicaciones son el estudio de propiedades de los materiales, la determinación de la composición química y presencia de grupos funcionales, cuantificación de la proporción relativa de componentes en sólidos heterogéneos y determinación de la distancia entre átomos en estudios de estructura tridimensional [29].

En la presente investigación los espectros de ^{13}C se han obtenido mediante un espectrómetro de RMN de alta resolución VARIAN Infinity Plus 400, que opera a 9,4 Teslas.

4.4.8 Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Visible

La espectroscopia Ultravioleta-Visible es una técnica que utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana (UV) del espectro electromagnético.

Esta técnica se fundamenta en que la reflexión de la luz sobre una superficie tiene dos componentes: la especular y la difusa. La reflexión especular es la imagen de un “espejo” de la superficie de una muestra lisa, mientras que la reflectancia difusa ocurre cuando la superficie refleja la luz en muchas direcciones. La cantidad reflejada se denomina reflectancia e indica la relación entre el flujo total reflejado y el flujo incidente total.

La medida de la reflectancia difusa se hace relativa a un material de referencia estándar (normalmente PTFE o BaSO₄), que tiene como función para estabilizar la línea base para que la reflectancia absoluta de la muestra pueda ser calculada a partir de esa referencia.

Para medir la reflectancia difusa se emplean esferas de integración, que además miden parámetros de transmitancia, que indica la relación entre el flujo transmitido por la muestra y el de una superficie estándar (aire) bajo idénticas condiciones geométricas y espectrales. Debido a su geometría la esfera de integración tiene la capacidad de recoger la mayoría de la radiación reflejada o transmitida, eliminando cualquier preferencia direccional y presenta una señal integrada al detector.

Para realizar el análisis de la reflectancia difusa se aplica la función Kubelka-Munk, que relaciona la reflectancia producida con la concentración de las especies absorbentes a través de la siguiente ecuación:

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

Donde:

R= reflectancia

k= coeficiente de absorción

s=coeficiente de dispersión

C= concentración de especies absorbentes

A=absorbancia

Los espectros se han obtenido con un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 500 empleando una radiación de longitud de onda comprendida entre 200 y 600 nm.

4.5 Modelización de la especiación del mercurio en disolución

El mercurio en disolución acuosa puede estar presente en multitud de especies químicas en función del pH del medio. Debido a esto, tanto el proceso de adsorción sobre la superficie del catalizador, como el de reacción fotocatalítica, se encuentra condicionado por el valor del pH. Por este motivo es importante poder identificar las especies presentes en cada una de las condiciones experimentales.

Para identificar dichas especies se utiliza un programa de modelización de equilibrio químico denominado MINEQL (4.5).

En la modelización, los datos de entrada requieren la selección de los distintos componentes de la disolución y la concentración total de cada uno de ellos. A partir de la base de datos de constantes de equilibrios de solubilidad, hidrólisis y formación de complejos, es posible obtener los porcentajes de las distintas especies, sólidas o en disolución, presentes en la disolución acuosa en función del pH, de la fuerza iónica, la temperatura o la concentración de alguna especie.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a los escasos trabajos descritos en bibliografía en relación a la síntesis de materiales basados en dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol para la eliminación de Hg(II) de disoluciones acuosas, se lleva a cabo el presente proyecto que tiene como objetivo principal la síntesis de este tipo de materiales para su posterior aplicación en fotocátalisis heterogénea. Únicamente cabe mencionar el trabajo publicado por Liu y col. [32] en el que describen un método de síntesis de TiO₂ funcionalizado con grupos tiol y su aplicación para la eliminación de fenantreno mediante fotocátalisis empleando radiación visible.

En este proyecto, se tomó inicialmente como referencia el método de síntesis descrito en el trabajo comentado anteriormente, sintetizando diversos materiales basados en dióxido de titanio en los que se consiguió incorporar el azufre. Sin embargo, los sólidos sintetizados presentaron una baja cristalinidad por lo que son poco aptos para su aplicación en fotocátalisis heterogénea, en la que se emplean materiales con una adecuada cristalinidad para su posterior aplicación fotocatalítica. Como consecuencia de estos resultados, se modificó el método de síntesis estudiando la influencia que diferentes variables del proceso tienen en la obtención de sólidos con elevada cristalinidad, como el tiempo de hidrólisis, la relación Ti:MPMS, la velocidad de adición de los reactivos, el tiempo de agitación del precursor de titanio, el contenido en MPMS, la temperatura del proceso, la cantidad de agua en el medio de reacción y la acidificación del medio, teniendo siempre como objetivo la incorporación de los grupos tiol en el dióxido de titanio. Se obtuvieron varios materiales basados en dióxido de titanio, cuya caracterización y resultados de aplicación en fotocátalisis heterogénea se presentan a continuación.

5.1 Síntesis de dióxido de titanio: caracterización y resultados

Como se ha comentado en el apartado anterior, inicialmente se intentó reproducir el método de síntesis de dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol descrito por Liu y col. [32], quienes sintetizaron varios materiales basados en dióxido de titanio.

Se realizó una síntesis en las condiciones en él descritas con una relación Ti:MPMS de 20:1, obteniéndose un material de dióxido de titanio denominado S1 cuya isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K, difractograma de Rayos X y espectro Raman se presentan en la figura 7. El sólido S1 presenta una isoterma de tipo I característica de sólidos microporosos con un área superficial de 341 m²/g, valor muy superior a la del dióxido de titanio comercial (50 m²/g), y un contenido en azufre del 1,18% en peso. El difractograma de Rayos X y el espectro Raman muestran que a pesar de sus buenas propiedades

texturales, es un material con muy baja cristalinidad por lo que no resulta apto para su uso como fotocatalizador. Asimismo, con el fin de poder identificar la formación de fase cristalina anatasa se realizó un análisis por espectroscopía Raman del dióxido de titanio comercial P25, en el que se identifican las bandas atribuidas a la fase cristalina anatasa correspondiente a los números de onda de 639, 516 y 398 cm^{-1} [30].

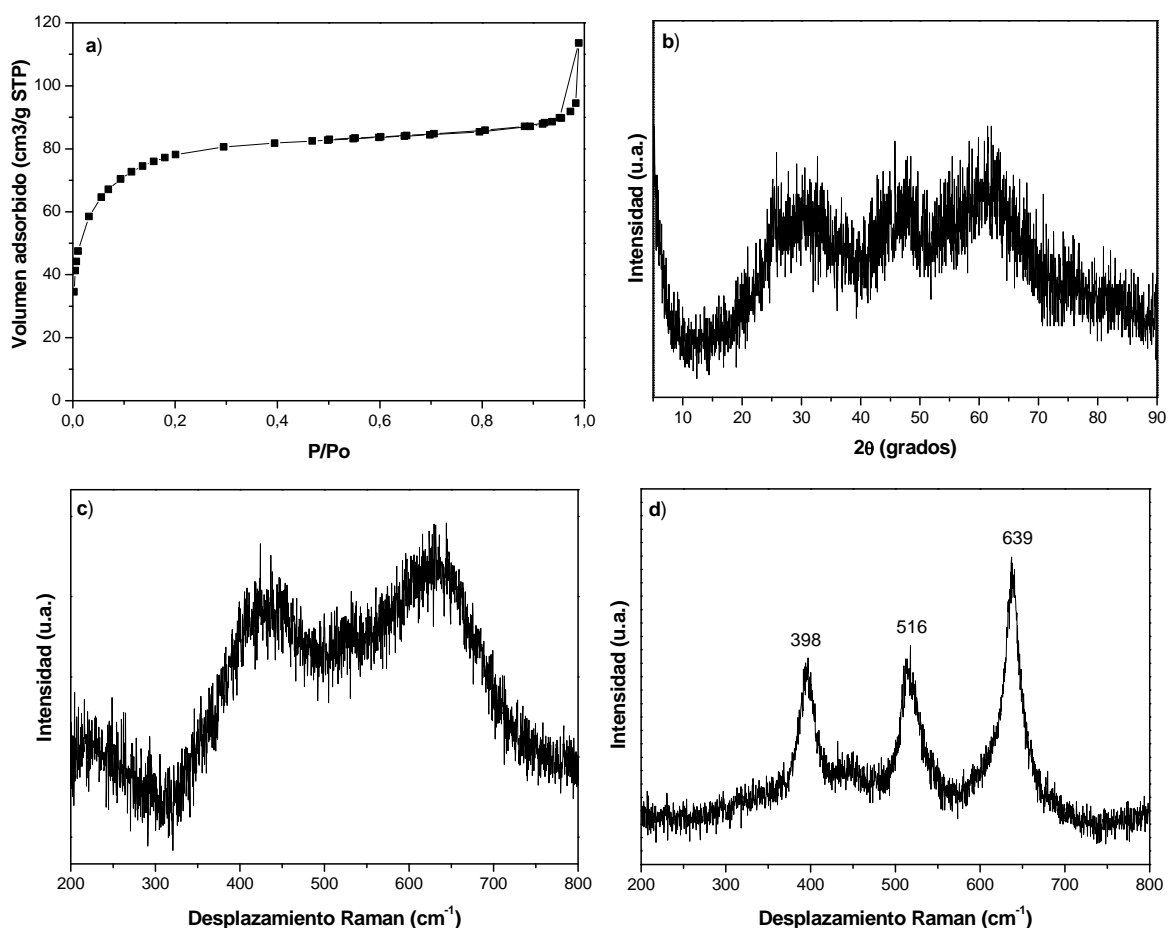


Figura 7. Resultados de la caracterización del sólido S1 a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, b) Difractograma de Rayos X, c) Espectro Raman y d) Espectro Raman del TiO₂ comercial P25

Para su aplicación en fotocatalisis heterogénea se busca sintetizar materiales cristalinos, con predominio de fase anatasa en su composición debido a que es la fase cristalina de TiO₂ que presenta mayor actividad fotocatalítica, por lo que se realizaron modificaciones sobre el método de síntesis descrito por Liu y col. [32], variando en primer lugar la relación entre el precursor de titanio y la fuente de grupos tiol.

5.1.1 Influencia de la relación Ti:MPMS

Liu y col. [32] obtenían los mejores resultados de degradación de fenantreno empleando un catalizador con elevada cristalinidad que presentaba una relación Ti:MPMS de 20:1. Sin embargo, debido a que con la reproducción de su método de síntesis no se consigue obtener dióxido de titanio de elevada cristalinidad, se estudió la influencia de la relación entre el precursor de titanio y la fuente de grupos tiol en el desarrollo de cristalinidad, sintetizando dos materiales con una relación Ti:MPMS de 10:1 y de 40:1, denominados S2 y S3 respectivamente. El contenido en azufre incorporado en ambos sólidos oscila entre el 1,1 y 1,4% en peso, por lo que prácticamente no varía con respecto a la síntesis S1.

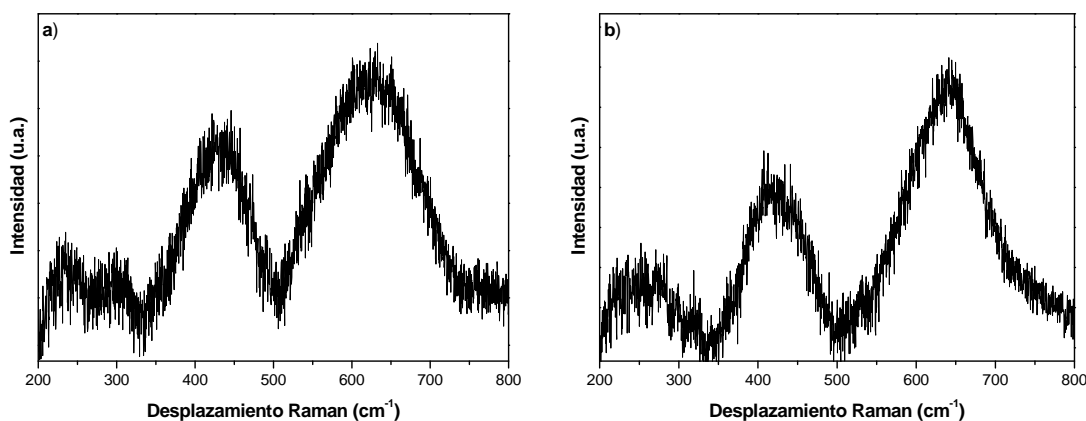


Figura 8. Espectros Raman de los sólidos sintetizados a) S2 y b) S3

Mediante espectroscopía Raman (figura 8) pudo comprobarse sin embargo, que los sólidos obtenidos presentan una baja cristalinidad, por lo que la relación Ti:MPMS no parece ser un factor crítico en la obtención de un sólido de elevada cristalinidad.

5.1.2 Influencia del tiempo de hidrólisis

Otra de las variables estudiadas con respecto a la síntesis denominada S1 fue el tiempo de hidrólisis del titanio, ya que puede ser un parámetro determinante en el desarrollo de la estructura, puesto que en el método sol-gel la estructura cristalina ordenada se forma al final de la etapa de hidrólisis, justo antes del comienzo de la etapa de condensación [33]. En el método descrito por Liu y col. [32] el tiempo de hidrólisis correspondía al necesario para que la mezcla, una vez adicionado el etanol y el agua, se volviera transparente.

Para poder determinar si es una variable crítica en el desarrollo de la cristalinidad, la mezcla se dejó agitando 24 horas una vez se había vuelto transparente, obteniendo el sólido S4. Éste presenta características texturales y de incorporación de azufre (contenido de 1,3% en peso) muy similares a los anteriores. De nuevo, no se observan variaciones significativas con respecto a los materiales sintetizados anteriormente respecto a la formación de fases cristalinas de TiO_2 , ya que como se observa en el espectro Raman que se muestra en la figura 9 el sólido S4 presenta una baja cristalinidad.

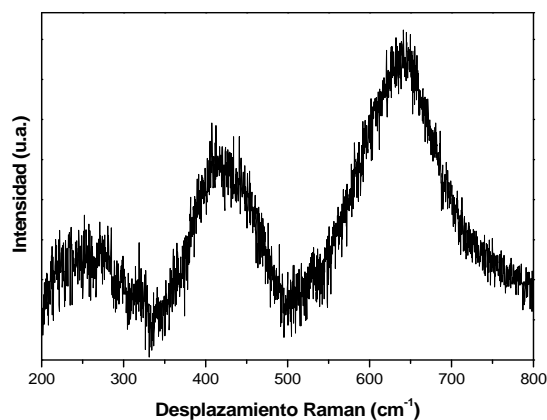


Figura 9. Espectro Raman del sólido S4

A raíz de estos resultados se determinó que el tiempo de hidrólisis no es un factor que afecte significativamente al porcentaje de azufre contenido en el sólido sintetizado, no influyendo por otro lado, en el grado de cristalinidad de los materiales obtenidos. A continuación se estudió la influencia que tiene en el desarrollo de la cristalinidad la velocidad de adición de los diferentes reactivos.

5.1.3 Influencia de la velocidad de adición de los reactivos

En todas las síntesis anteriores, la adición del precursor de titanio se realizó muy lentamente, gota a gota, mientras que la adición de la mezcla de etanol y agua adicionada para completar la hidrólisis se hizo de forma rápida. Se decidió variar la velocidad de adición de algunos reactivos según la forma que se indica en la tabla 1 con respecto a la síntesis del sólido S1, obteniendo los sólidos S5, S6 y S7, con el objetivo de obtener materiales basados en dióxido de titanio con una cristalinidad superior a la del catalizador S1.

Tabla 1. Condiciones de variación de velocidad de adición de reactivos

Material	Velocidad de adición de $(\text{BuO}_4)\text{Ti}$	Velocidad de adición de $(\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH})$
S1	Lenta	Rápida
S5	Rápida	Lenta
S6	Lenta	Lenta
S7	Rápida	Rápida

En todos los casos se obtuvieron sólidos con contenidos similares en azufre, sin presentar ninguno de ellos una elevada cristalinidad, tal y como puede observarse en sus correspondientes espectros Raman, mostrados en la figura 10, ya que únicamente se identifican dos de las tres bandas características de la fase cristalina anatasa.

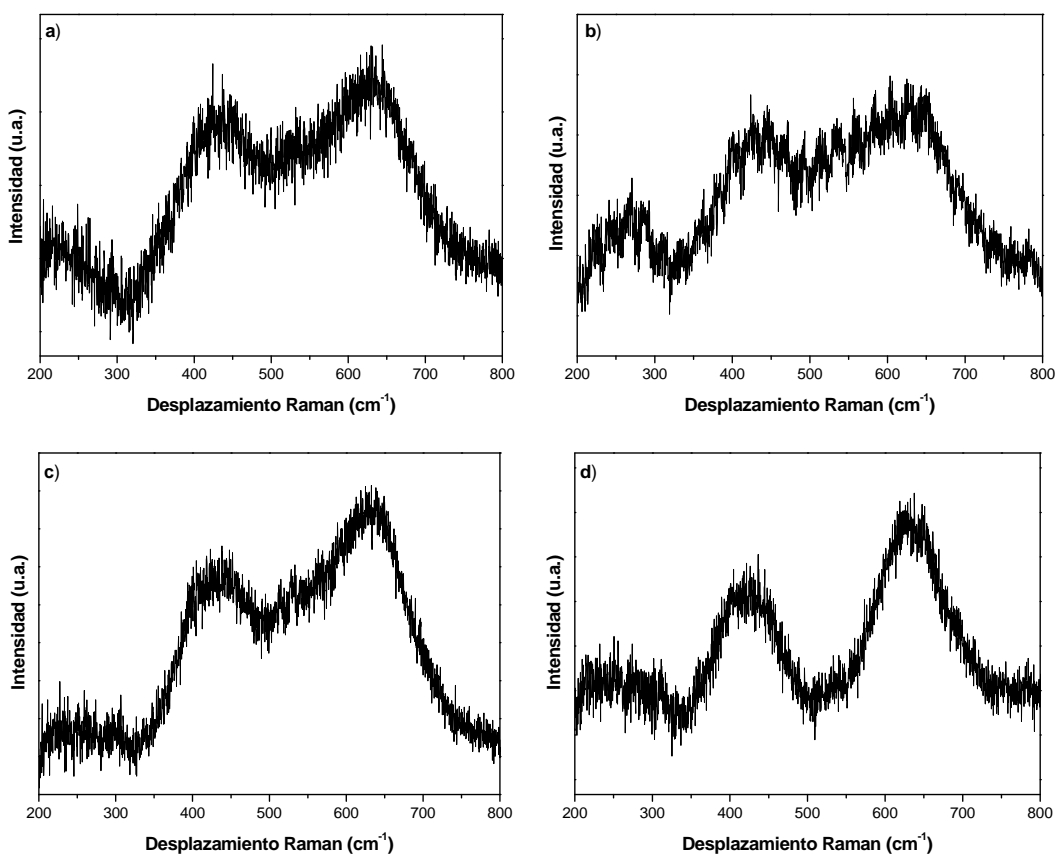


Figura 10. Espectros Raman de los sólidos sintetizados a) S1, b) S5, c) S6 y d) S7

Dado que la modificación de la velocidad de adición del precursor de titanio y de la mezcla de etanol y agua, no parecía tener un efecto significativo sobre la obtención de sólidos con una elevada cristalinidad, se propuso estudiar la influencia del tiempo de agitación del precursor de titanio como se muestra en el siguiente apartado.

5.1.4 Influencia del tiempo de agitación del precursor de titanio

En un estudio realizado por Zhao y col. [34] sobre la preparación de dióxido de titanio mesoporoso empleando un surfactante aniónico, se comprobó que el tiempo de agitación del precursor de titanio influye en el grado de cristalinidad de los sólidos obtenidos. Por consiguiente, se realizaron cuatro síntesis, de nuevo tomando como referencia el catalizador S1, en las que se varió el tiempo de agitación de la fuente de titanio una vez adicionada sobre la mezcla de Pluronic y etanol, según se indica en la tabla 2.

Tabla 2. Variación de tiempos de agitación del precursor de titanio

Material	Tiempo(min) de agitación de (BuO₄)Ti
S8	15
S9	30
S10	60
S11	120

Se obtuvieron los sólidos nombrados como S8, S9, S10 y S11 en los que se midió un contenido en azufre cercano al 1% en peso, que además presentaban una baja cristalinidad, sin observar diferencias causadas por la influencia del tiempo de agitación del precursor de titanio, tal y como puede observarse en los espectros Raman mostrados en la figura 11.

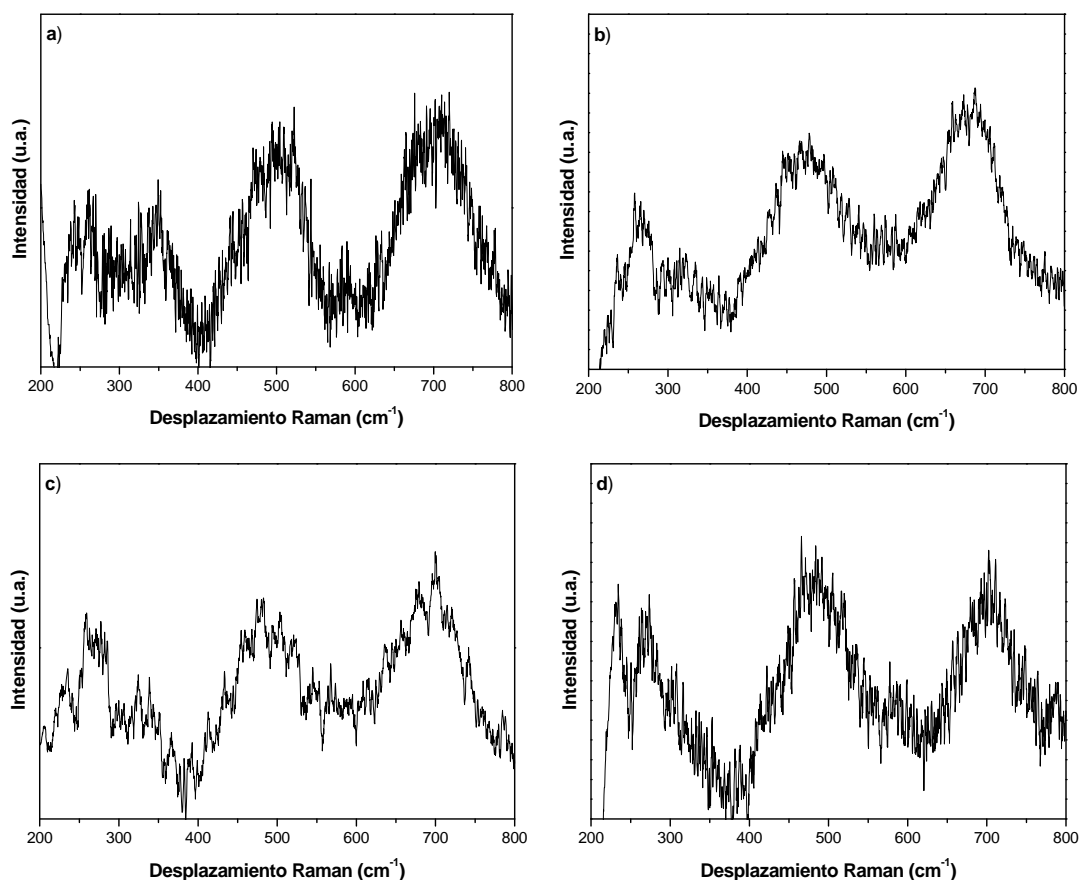


Figura 11. Espectros Raman de los sólidos sintetizados a) S8, b) S9, c) S10 y d) S11

5.1.5 Influencia del contenido en 3-mercaptopropil-trimetoxisilano

Una vez realizado el estudio de la influencia que diversas variables del proceso tienen sobre el desarrollo de una elevada cristalinidad en los sólidos sintetizados, se planteó el hecho de si la baja cristalinidad obtenida se podría ver influenciada por la adición de la fuente de azufre y las condiciones en las que se realiza. Para comprobarlo se realizó una síntesis en idénticas condiciones en las que se sintetizó el sólido S1 sin añadir la fuente de grupos tiol, obteniendo el sólido S12, cuya caracterización por espectroscopía Raman y posterior análisis por Difracción de Rayos X e isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K correspondiente se muestran en la figura 12.

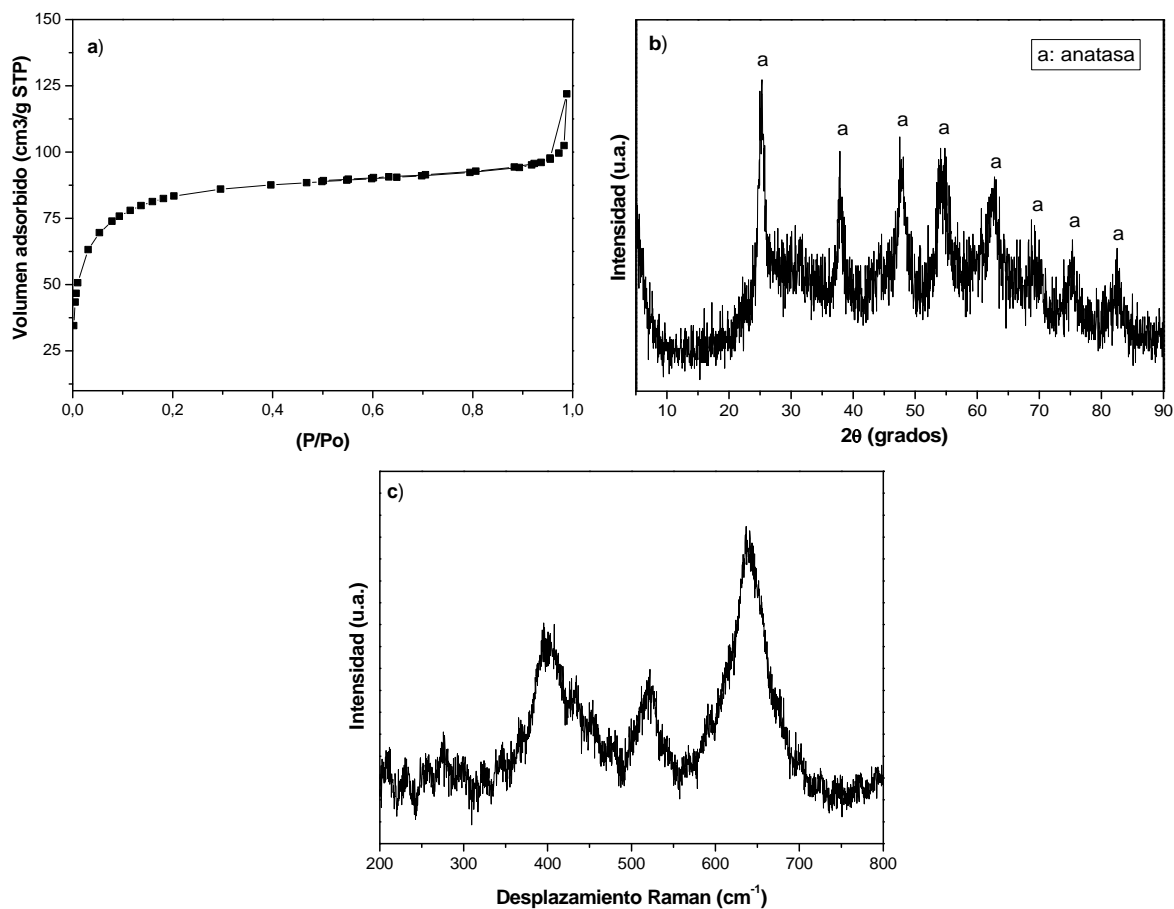


Figura 12. Resultados de caracterización del sólido S12 a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K b) Difractograma de Rayos X y c) Espectro Raman

El catalizador obtenido presenta estructura de fase cristalina anatasa, como se puede observar en las figuras 12 b) y 12 c). Por lo que se evaluó la actividad fotocatalítica del material S12 empleándolo en la reacción de eliminación de Hg(II) en disolución acuosa, cuyos resultados se muestran en la figura 13.

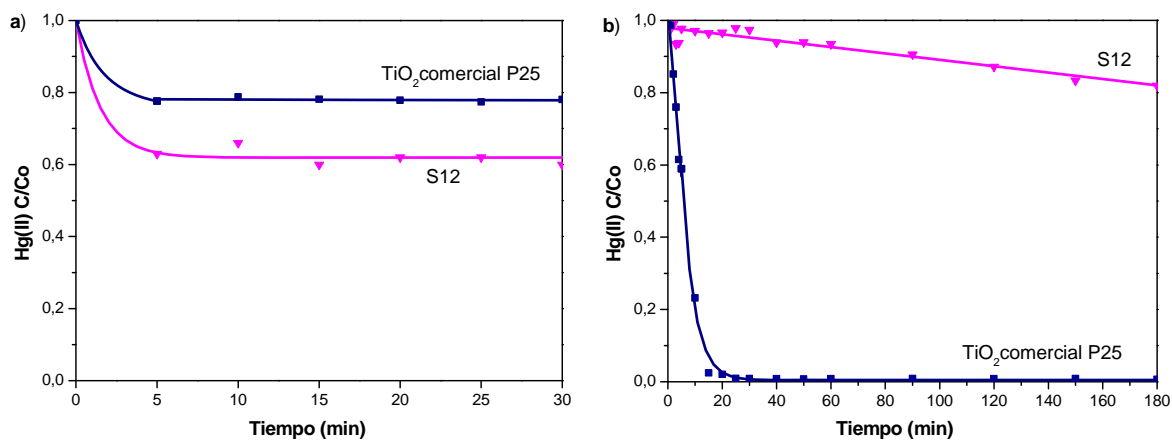


Figura 13. Resultados comparativos entre el sólido S12 y el TiO₂ comercial P25 en a) proceso de adsorción de Hg(II) en oscuridad y b) reacción fotocatalítica

Como se puede observar en la figura 13 a), los resultados obtenidos muestran que el catalizador S12 presenta una mayor capacidad de adsorción de Hg(II) que el catalizador comercial, adsorbiendo un 40% del Hg(II) presente en la disolución acuosa frente al 21% que adsorbe el dióxido de titanio comercial P25. Esto se debe a que el sólido S12 posee un área superficial de 292 m²/g frente a los 50 m²/g del TiO₂ comercial P25.

Sin embargo, el sólido S12 presenta una menor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio comercial P25. Mientras que con el TiO₂ P25 se consigue eliminar prácticamente todo el mercurio presente en el medio alcanzándose una concentración de 500 ppb de Hg(II) tras tres horas de reacción, con el sólido S12 la concentración de Hg(II) en disolución tras el mismo tiempo fue de 38 ppm.

Los resultados mostrados en este apartado, indican que la adición de MPMS influye en el desarrollo de la estructura cristalina de TiO₂. El hecho de que el material S12 no presentara una elevada actividad fotocatalítica en comparación con el dióxido de titanio comercial P25, puede ser atribuido a que su grado de cristalinidad no es muy elevado, a la vista de la intensidad de las señales que presenta el difractograma de Rayos X y el espectro Raman. Una posibilidad para aumentar la cristalinidad sería llevar a cabo una calcinación de la muestra, pero esta opción implicaría la pérdida de los grupos tiol incorporados en el dióxido de titanio funcionalizado, por lo que se descartó la aplicación de este método a las muestras funcionalizadas obtenidas.

5.1.6 Influencia del control de la temperatura del proceso

La siguiente variable que se propuso controlar fue la temperatura a la que se realiza la síntesis con el objetivo de mantenerla constante y controlar mejor el proceso, empleando para ello un baño de agua, ya que todas las síntesis anteriores se realizaron a temperatura ambiente. A pesar de que los resultados obtenidos al realizar las síntesis a una mayor (40°C) y menor (10°C) temperatura con respecto a la ambiente, mostraban que los sólidos obtenidos presentaban las mismas características en cuanto a contenido en azufre y cristalinidad que los anteriores, las síntesis posteriores se realizaron en un baño de agua a temperatura constante con el objetivo de mantener este parámetro controlado. En la figura 14 se muestran los espectros Raman de los sólidos sintetizados S13 (40°C) y S14 (10°C), que presentan un grado de cristalinidad no muy elevado ya que únicamente se identifican dos de las tres bandas características de la anatasa, que corresponden a los número de onda de 639, 516 y 398 cm⁻¹ tal y como se explicó anteriormente.

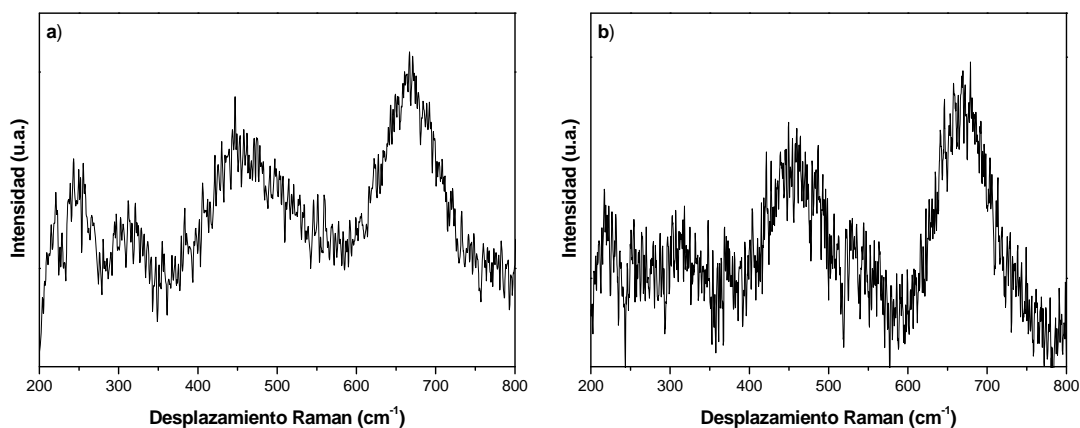


Figura 14. Espectros Raman de los sólidos sintetizados a) S13 y b) S14

5.1.7 Influencia de la velocidad de hidrólisis controlada por la cantidad de H₂O añadida al medio

Tomando como referencia estudios anteriores [33 y 35], se analizó la influencia del contenido en agua en el medio de síntesis empleando etanol al 96% de pureza para disolver el agente director de la estructura. Se obtuvo el sólido S15, que como se observa en el difractograma de Rayos X de la figura 15 b), presenta estructura cristalina de fase anatasa. Como puede verse, la intensidad y anchura de los picos del difractograma indican un mayor grado de cristalinidad que el que presentaba la muestra S12. Mediante análisis elemental se determinó un contenido en azufre del 2,2% de azufre y a partir de la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K se estableció un área superficial de 219 m²/g.

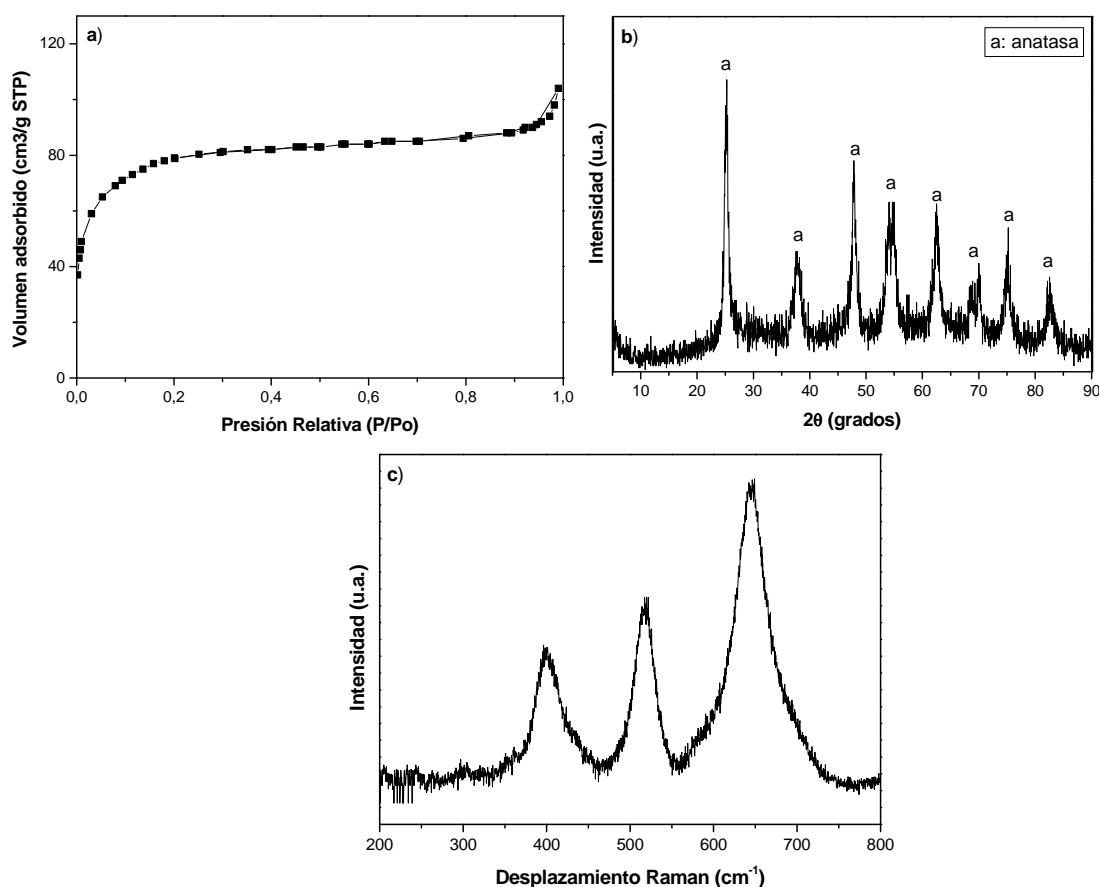


Figura 15. Resultados de caracterización del sólido S15 a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77K, b) Difracción de Rayos X y c) Espectro Raman

A la vista de los resultados de caracterización, se evaluó la actividad fotocatalítica del material S15, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 16. Como se puede observar en la figura 16 a) los resultados obtenidos en la etapa de adsorción de Hg(II), muestran que el catalizador sintetizado S15 presenta una mayor capacidad de adsorción que el catalizador comercial, adsorbiendo un 60% del Hg(II) presente en la disolución acuosa frente al 21% que adsorbe el dióxido de titanio comercial. Esto se puede atribuir a que el sólido S15 posee un área superficial de 218 m²/g frente a los 50 m²/g del TiO₂ comercial. Sin embargo, mientras que el catalizador comercial alcanza el equilibrio de adsorción a los 5 minutos, la cantidad de mercurio adsorbida no deja de aumentar con el paso del tiempo cuando el catalizador empleado es el sólido S15.

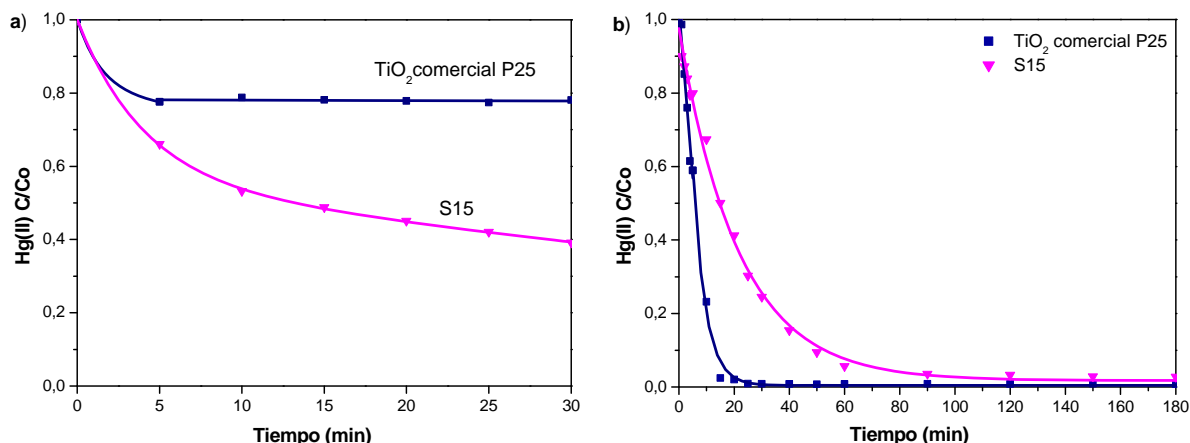


Figura 16. Resultados comparativos entre el sólido S15 y el TiO₂ comercial P25 en a) proceso de adsorción de Hg(II) en oscuridad y b) reacción fotocatalítica

En reacción fotocatalítica los mejores resultados de eliminación de Hg(II) se obtienen con el catalizador comercial P25, ya que, tras tres horas de reacción se alcanza una concentración de mercurio en el medio de 500 ppb frente a 1 ppm que se alcanza con el catalizador S15. A pesar de que la reacción con el catalizador S15 es más lenta que la que se lleva a cabo con el TiO₂ P25, los resultados en términos de concentración final de Hg(II) en disolución son similares. Por tanto, se procedió a tomar como base el procedimiento de síntesis de la muestra S15, modificando el grado de acidificación del medio de disolución del agente director de la estructura, con el objetivo de aumentar la actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados.

5.1.8 Influencia de la acidificación del medio de disolución del agente director de la estructura

Trabajos previos como el de Serrano D. P. y col. [36] muestran cómo la adición de ácido clorhídrico en el medio de síntesis permite convertir las paredes de dióxido de titanio en anatasa pura. Además, la presencia de ácido clorhídrico, disminuye la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación, que junto con las interacciones (puentes de hidrógeno) que se producen entre el agente director de la estructura y la parte orgánica del precursor de titanio en condiciones ácidas, permiten obtener sólidos mesoestructurados. Debido a lo explicado, se estudió la adición de este reactivo en la síntesis de un nuevo material.

El sólido obtenido, S16 (posteriormente se denominará dióxido de titanio funcionalizado) se caracterizó por espectroscopía Raman, obteniendo el espectro mostrado en la figura 17, en la que se observan las bandas atribuidas a la fase cristalina anatasa correspondiente a los números de onda: 639, 516 y 398 cm⁻¹

[30]. A continuación, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X con el fin de descartar una cristalinidad proveniente de pequeños dominios cristalinos, y se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K con el fin de identificar el área BET de la muestra y el tipo de material obtenido. Además, se decidió sintetizar un sólido en las mismas condiciones pero sin la adición de la fuente de azufre como muestra de referencia, denominado S17, (posteriormente se denominará dióxido de titanio sol-gel), con el fin de evaluar la influencia de los grupos tiol en la eliminación fotocatalítica de Hg(II) en disolución acuosa.

A continuación se presenta la caracterización de ambos materiales en comparación con el TiO_2 comercial, así como los resultados obtenidos tras la etapa previa de adsorción en oscuridad y de reacción fotocatalítica.

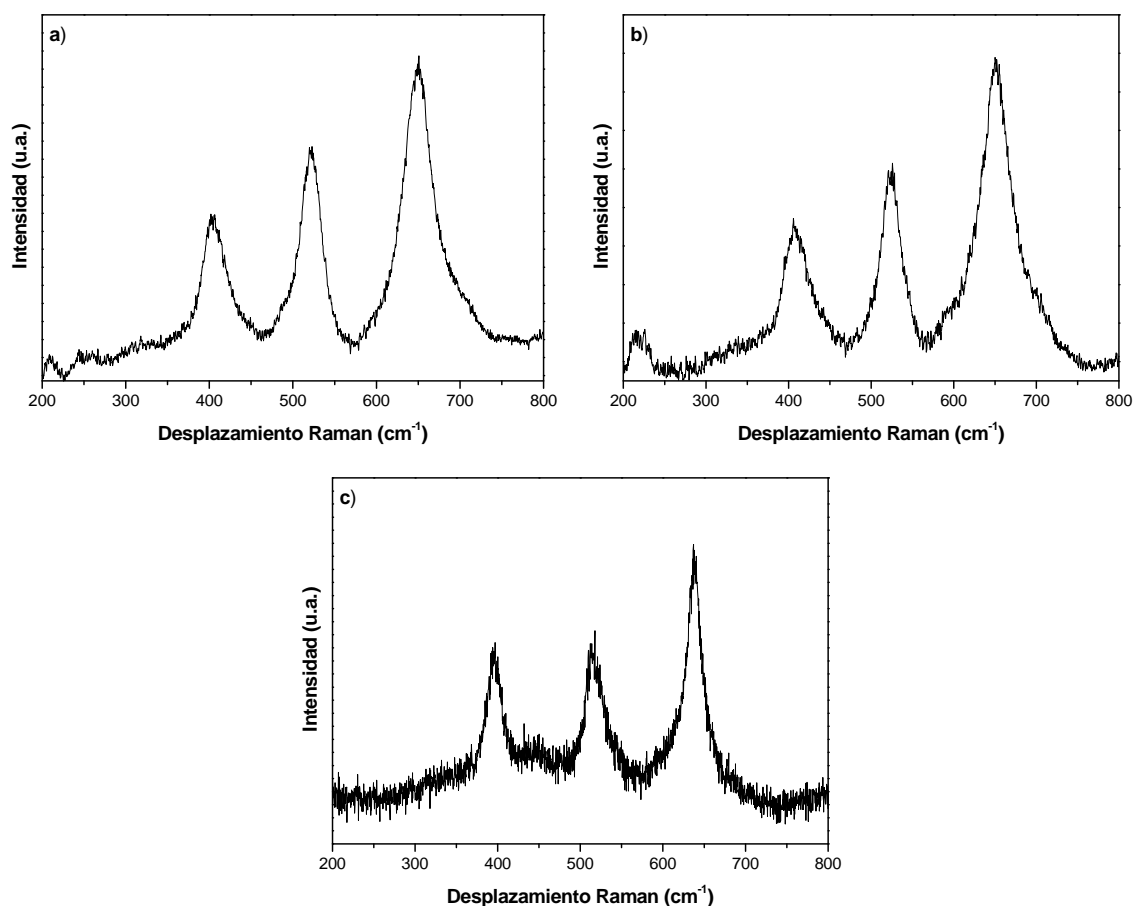


Figura 17. Espectros Raman de a) TiO_2 funcionalizado con grupos tiol b) TiO_2 sol-gel y c) TiO_2 comercial P25

La acidificación del medio, tal y como se muestra en la figura 17, permite obtener materiales basados en dióxido de titanio con dominios de fase cristalina anatasa. Por otro lado, en la figura 18 se observan los difractogramas correspondientes a los materiales sintetizados y al TiO_2 comercial P25. Como puede

comprobarse, el dióxido de titanio comercial P25 presenta las fases cristalinas características de anatasa y rutilo, mientras que en los difractogramas de los sólidos sintetizados por el método sol-gel se observa únicamente la fase cristalina de anatasa.

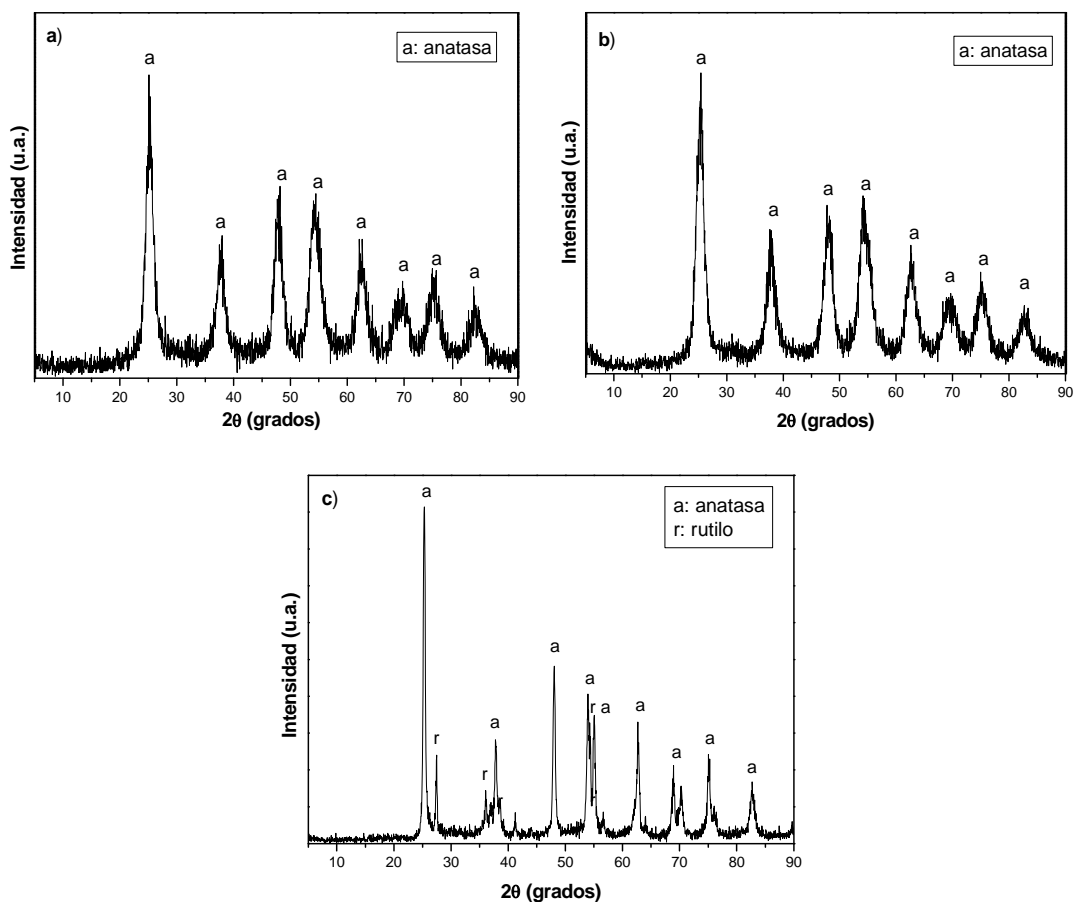


Figura 18. Difractogramas de Rayos X de a) TiO_2 funcionalizado con grupos tiol b) TiO_2 sol-gel y c) TiO_2 comercial P25

Posteriormente se determinaron las propiedades texturales de los materiales mediante la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K que se muestran en la figura 19. Como se observa, los dos sólidos sintetizados por el método sol-gel presentan isotermas de tipo IV características de sólidos mesoporosos, mientras que el catalizador comercial P25 presenta una isoterma de tipo II con un ciclo de histéresis prácticamente inexistente, característica de sólidos no porosos amorfos.

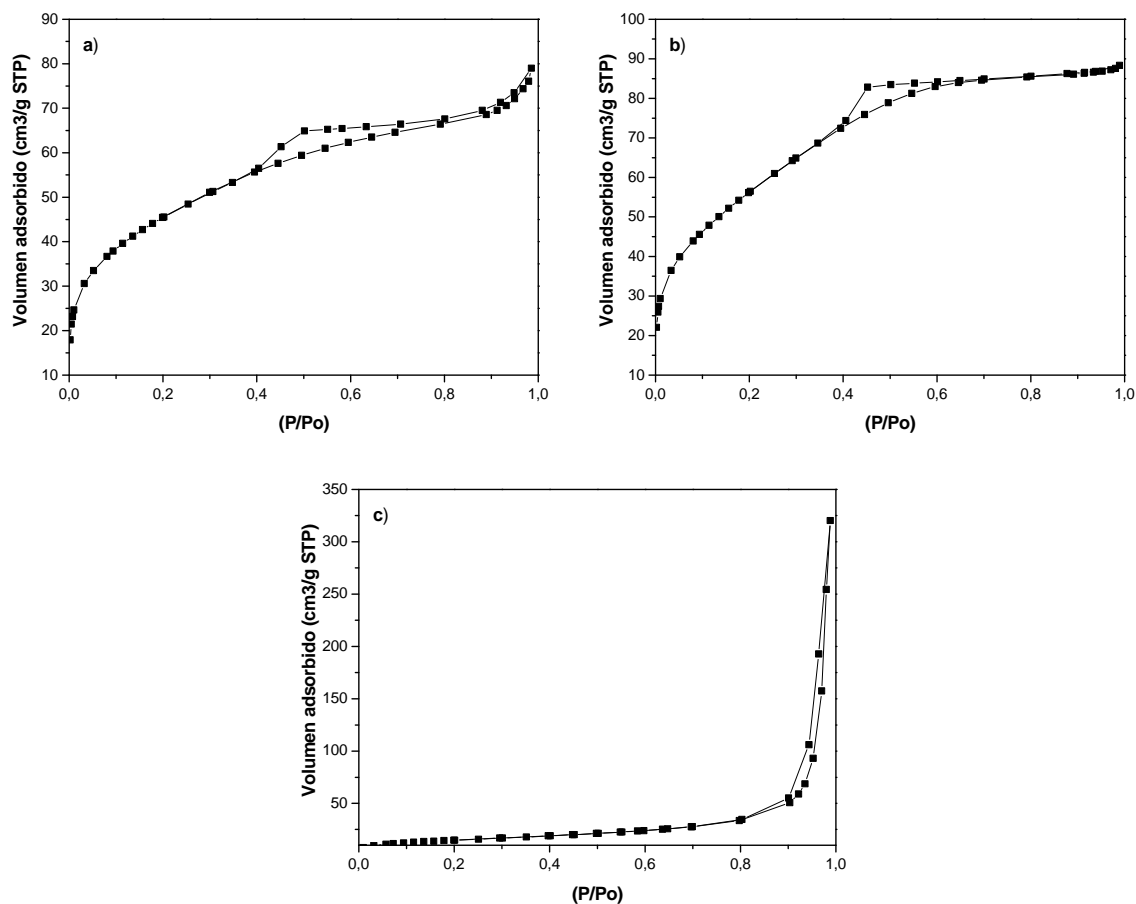


Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de a) TiO₂ funcionalizado con grupos tiol b) TiO₂ sol-gel c) TiO₂ comercial P25

Como se puede observar en la tabla 3 el TiO₂ sol-gel y el TiO₂ funcionalizado con grupos tiol presentan unas superficies BET de 207,70 y 165,77 m²/g respectivamente, muy superiores a las del catalizador comercial de 50 m²/g. Este parámetro proporciona información acerca de la extensión de la interfase sólido-fluido que se crea en los procesos de adsorción [31], por lo que según muestran los resultados, estos materiales presentan mejores características para la adsorción de Hg(II) en disolución que el dióxido de titanio comercial. Por otro lado, comparando los dos sólidos sintetizados, se observa como una mayor superficie específica repercute en un menor tamaño de poro, aunque debido al tipo de isoterma tipo IV que ambos sólidos presentan, se clasifican como mesoporosos [31].

Tabla 3. Características texturales de los sólidos estudiados.

Material	S _{BET} (m ² /g)	D poro(Å)
TiO ₂ funcionalizado	165,77	28,39
TiO ₂ sol-gel	207,70	26,08

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental se resumen en la tabla 4, observándose cómo el dióxido de titanio sol-gel funcionalizado con grupos tiol contiene un 1,34% de azufre en peso, indicativo de la incorporación de los grupos tiol al dióxido de titanio mediante el método de síntesis empleado. Otro indicador de este hecho puede ser la diferencia del porcentaje en peso de carbono entre los dos sólidos sintetizados, ya que la síntesis se realiza en las mismas condiciones, a excepción de la adición de la fuente de azufre en el caso de la síntesis del dióxido de titanio funcionalizado, que tiene en su composición 6 átomos de carbono, que se incorporarían a su vez al sólido obtenido.

Tabla 4. Análisis elemental de los sólidos sintetizados y TiO₂ comercial P25

Material	N (%)	C (%)	S (%)	H (%)
TiO₂ funcionalizado	0,21	2,82	1,34	0,87
TiO₂ sol-gel	0,21	0,54	0,14	0,62
TiO₂ comercial P25	0,21	0,22	0,09	0,19

Se comprueba, por tanto, la relación existente entre la cantidad de MPMS contenido en el dióxido de titanio sintetizado y sus propiedades texturales. La síntesis de TiO₂ funcionalizado con grupos tiol, supone una disminución de la superficie específica y un aumento en el tamaño de poro con respecto al TiO₂ sintetizado sin funcionalizar [37].

Como se observa, mediante la técnica de análisis elemental se ha determinado el contenido de azufre en el material sintetizado. Sin embargo, el dióxido de titanio funcionalizado se analizó mediante Resonancia Magnética Nuclear con el objetivo de determinar si los grupos tiol se habían incorporado al material sintetizado, obteniendo el espectro de ¹³C por polarización cruzada (CP), que se muestra en la figura 20:

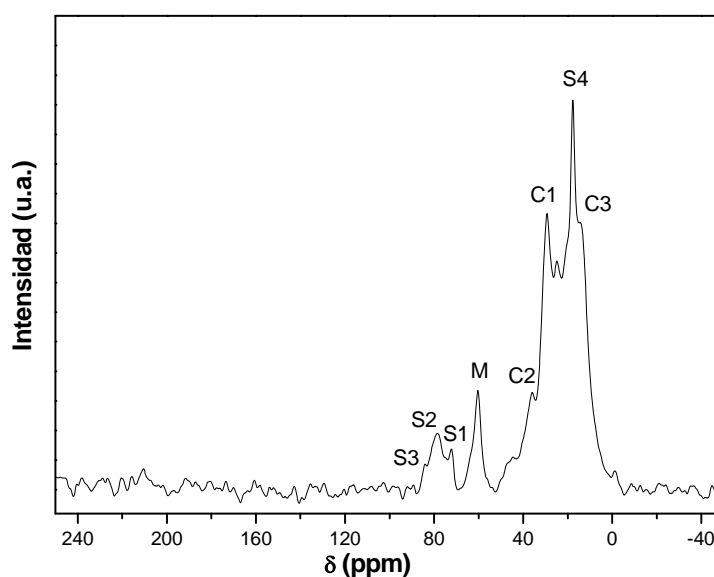


Figura 20. Espectro de RMN de ¹³C CP de la muestra de dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol

Los espectros de RMN de ^{13}C aportan información acerca de la naturaleza de los distintos átomos de carbono, permitiendo confirmar el anclaje e identificar los grupos funcionales a los que están enlazados, ya que el desplazamiento químico depende de la naturaleza de los mismos. La determinación del espectro se lleva a cabo mediante la técnica de polarización cruzada (CP), ya que se obtiene una mejor relación señal/ruido en los espectros de este núcleo que presenta baja abundancia natural [38].

Como se observa en la figura 20, las señales debidas a las resonancias de los carbonos que integran el grupo propiltiol son las correspondientes a 14,1, 29,4 y 36,7 ppm. La señal de $\delta = 14,1$ ppm corresponde al átomo de carbono C3 unido directamente al átomo de silicio, la señal de $\delta = 29,4$ ppm se atribuye al átomo de carbono C1 unido al azufre, que sufre un desplazamientos como consecuencia de la presencia de grupos orgánicos a valores menores de resonancia con respecto al átomo de carbono C3, que presenta una señal de $\delta = 36,7$ ppm.

Tabla 5. Asignación de las señales de resonancia correspondientes a los distintos carbonos presente en el dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol

Especie química	Carbono	δ /ppm
-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH C3 C2 C1 Propiltiol	C3	14,1
	C2	36,7
	C1	29,4
(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₀ -(CH ₂ -CH(O)-CH ₃) ₇₀ Pluronic P123	S1	72,1
	S2	79,1
	S3	84,3
	S4	17,7
-Si-O-CH ₃ Metoxi M	M	60,3

A su vez, se observa la presencia de restos de surfactante en el sólido analizado a partir de las resonancias atribuibles a los carbonos de los distintos grupos del agente director de la estructura. Los carbonos que forman parte de un grupo metil unidos a un átomo de oxígeno, aparecen en la región más despantallada del espectro, con unas señales de 72,1, 79,1 y 84,3 ppm para los carbonos tipo S1, S2 Y S3 respectivamente, tal y como se resume en la tabla 5. Asimismo, a 17,7 ppm se identifica la señal de resonancia correspondiente al único átomo de carbono, S4, que no se encuentra unido a un átomo de oxígeno.

En el espectro aparece también una señal de resonancia M a 60,3 ppm atribuible al carbono del grupo metoxi, cuya presencia podría deberse a la hidrólisis incompleta del precursor silíceo.

Por último, como consecuencia del tratamiento con ácido clorhídrico se observa una señal a 24,3 ppm atribuible a la presencia de restos del mismo en el sólido analizado, además de un desdoblamiento de la señal correspondiente a los carbonos C1, C2 Y C3.

Antes de emplear los sólidos sintetizados en reacción se registró el espectro de reflectancia difusa en UV-Visible con el objetivo de calcular el *band gap* de los catalizadores sintetizados así como del dióxido de titanio comercial tal y como se muestra en la figura 21:

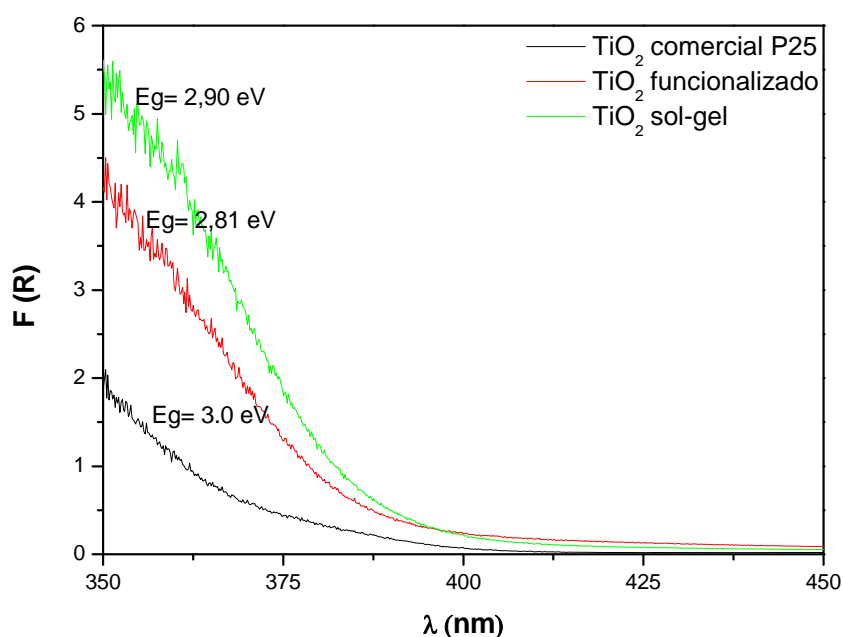


Figura 21. Espectros de reflectancia en UV-Visible de los sólidos analizados y valor del *band gap*

Tal y como se ha comentado, en la figura 21 se observan los espectros de reflectancia en ultravioleta-visible de los sólidos, así como el valor de la energía correspondiente al *band gap* de cada uno de ellos. Se aprecia un desplazamiento del *band gap* de estas muestras con respecto al dióxido de titanio comercial P25, que abre la posibilidad del uso de la radiación visible para la degradación fotocatalítica de compuestos. Según los resultados obtenidos, la acidificación del medio de síntesis con ácido clorhídrico produce una disminución en el valor de E_g , desde 3 eV que presenta el TiO_2 P25, hasta 2,90 y 2,81 eV correspondientes al TiO_2 sol-gel y TiO_2 funcionalizado, respectivamente.

Una vez realizada la caracterización de los sólidos sintetizados, se puede concluir que se han obtenido sólidos basados en dióxido de titanio, con una elevada cristalinidad, además de una elevada superficie específica y estructura mesoporosa. Por este motivo se emplea el dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol en un proceso de fotocatalisis heterogénea, para analizar su actividad fotocatalítica. Los resultados del proceso de adsorción de Hg(II) y posterior reacción fotocatalítica se muestran en la figura 22.

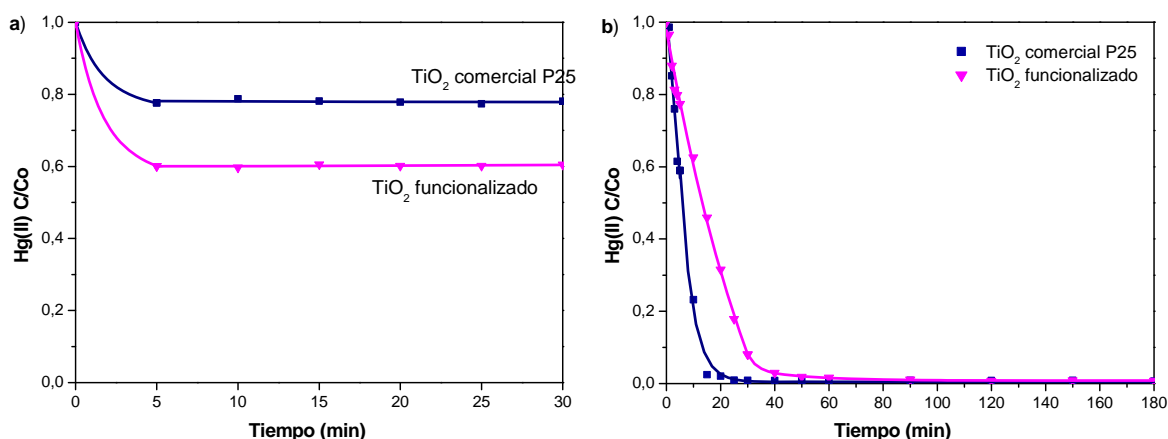


Figura 22. Resultados comparativos entre el TiO₂ funcionalizado y el TiO₂ comercial P25 en a) proceso de adsorción de Hg(II) en oscuridad y b) reacción fotocatalítica

Como se puede observar en la figura 22 a) los resultados obtenidos en la etapa de adsorción en oscuridad de Hg(II), muestran que el dióxido de titanio funcionalizado presenta una mayor capacidad de adsorción que el catalizador comercial, adsorbiendo un 40% del Hg(II) presente en la disolución acuosa frente al 21% que adsorbe el dióxido de titanio comercial. Esto se debe a que el TiO₂ funcionalizado posee un área superficial muy superior a la del TiO₂ comercial. Ambos sólidos alcanzan el equilibrio de adsorción a los 5 minutos, manteniéndose constante la cantidad de Hg(II) adsorbida hasta la finalización del proceso.

En reacción fotocatalítica, aunque se observa que el dióxido de titanio funcionalizado presenta una cinética de eliminación más lenta que el catalizador comercial, éste permite obtener una concentración final de mercurio en el medio de 400 ppb, inferior a la concentración de 500 ppb que se alcanza empleando el TiO₂ comercial como catalizador.

Se analizó la disolución, una vez terminada la reacción, mediante cromatografía iónica con el objetivo de identificar la posible presencia de sulfitos o sulfatos en disolución, como consecuencia de la pérdida por parte del catalizador de los grupos tiol durante el proceso de fotocatalisis. No se detectó ninguna de estas especies, lo que indica que no se produce ningún proceso de oxidación y lixiviación de los grupos tiol durante la reacción fotocatalítica.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en el proceso fotocatalítico y la caracterización de los materiales sintetizados mediante el método sol-gel, se decidió emplear los sólidos como catalizadores en distintos procesos de fotocatalisis heterogénea de eliminación de Hg(II) del medio, a distintas condiciones de pH inicial.

5.2 Estudio del proceso de adsorción en función del valor del pH del medio de disolución

Una vez caracterizados tanto los materiales sintetizados como el catalizador comercial, se procedió a analizar los resultados obtenidos en adsorción en oscuridad de Hg(II). Para ello se realizó un ensayo de adsorción con una duración de 30 minutos, empleando 0,5 gramos de catalizador y registrando los valores de eliminación de Hg(II) de la disolución. El proceso de adsorción se llevó a cabo a tres valores distintos de pH inicial: 2, 4,5 (natural) y 7, con el objetivo de determinar la influencia del mismo en la capacidad de adsorción del catalizador empleado. Se emplearon tres catalizadores distintos comparando posteriormente los resultados obtenidos con cada uno de ellos: dióxido de titanio comercial, dióxido de titanio sol-gel y dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol.

5.2.1 Adsorción de mercurio sobre TiO₂ comercial P25

En la figura 23 se observan los resultados de adsorción en oscuridad de Hg(II) sobre el catalizador comercial para tres intervalos de tiempo: 10, 20 y 30 minutos, correspondiendo éste último valor con el del equilibrio alcanzado. Como se puede observar la adsorción de Hg(II) sobre el catalizador depende del valor del pH del medio, viéndose favorecida al aumentar el valor del mismo, es decir a pH alcalino.

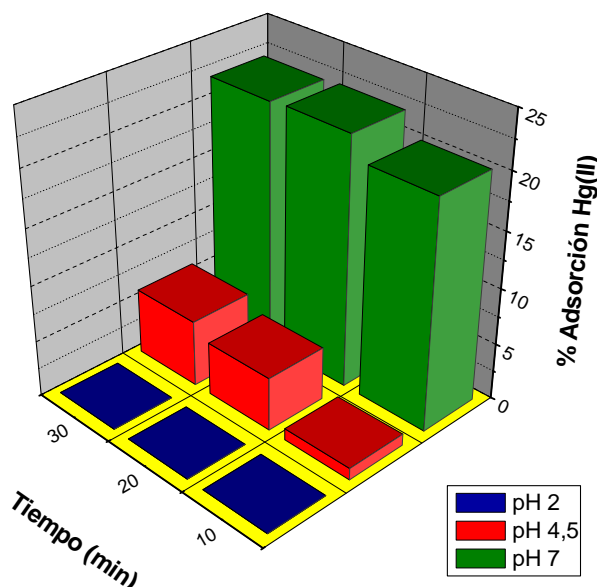


Figura 23. Adsorción de Hg(II) en oscuridad a partir de una disolución acuosa de 100 ppm de HgCl₂ a valores de pH inicial de 2, 4,5 y 7, sobre dióxido de titanio comercial P25

Estos resultados se explican teniendo en cuenta que las propiedades superficiales del catalizador y la especiación del mercurio varían en función del pH del medio.

En primer lugar, atendiendo a las propiedades superficiales del catalizador, el dióxido de titanio comercial Degussa posee un punto isoeléctrico de 6,9, y por tanto su superficie se encuentra cargada positivamente a valores de pH inferiores, mientras que a valores superiores su carga es negativa [10]. Esto influye en la afinidad que las distintas especies que se encuentran en el medio presentan hacia el catalizador, de manera que cuando la superficie del TiO_2 se encuentra cargada positivamente, se produce la repulsión entre los cationes del medio y la superficie del catalizador, mientras que los aniones son atraídos por la misma. Cuando el catalizador se encuentra cargado negativamente ($\text{pH} > 6,9$) ocurre lo contrario.

La especiación del mercurio en disolución, representada en la figura 24, varía considerablemente en función del valor del pH.

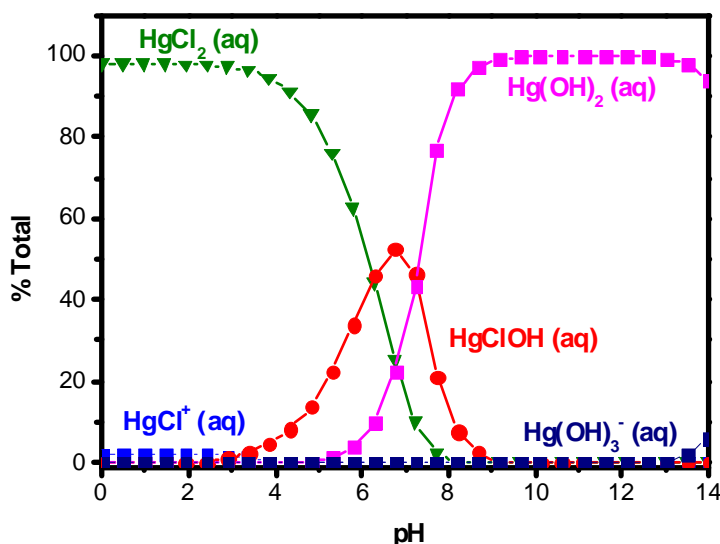


Figura 24. Diagrama de especiación del HgCl_2

Como se observa en la figura 23 la adsorción a **pH 2** es nula. Según el diagrama de especiación, la especie predominante en el medio a pH 2 es el HgCl_2 , que presenta muy poca afinidad para adsorberse sobre la superficie del TiO_2 comercial. Lo mismo ocurre a **pH natural (4.5)**, donde se alcanza un valor de adsorción máximo del 6%, debido a que en este caso, la especie HgCl_2 coexiste en el medio con el HgClOH , que presenta una mayor afinidad por adsorberse sobre el catalizador. Por último, se observa una gran diferencia a **pH 7**, con el que se alcanza un 22% de adsorción máxima, debido a las especies HgClOH y Hg(OH)_2 que presentan una gran afinidad por la superficie del catalizador, además de que el TiO_2 se encuentra parcialmente hidrolizado [39].

Estas diferencias también se ponen de manifiesto en la velocidad con la que se produce la adsorción; mientras que a pH 7 prácticamente en 10 minutos se ha alcanzado el equilibrio de adsorción, a pH natural el proceso es más lento, debido precisamente a la poca afinidad de las especies del medio por el catalizador.

5.2.2 Adsorción de mercurio sobre TiO₂ sol-gel.

En la figura 25 se observan los resultados de adsorción de Hg(II) en oscuridad sobre el dióxido de titanio sol-gel en tres intervalos de tiempo de 10, 20 y 30 minutos. En este caso, se llevó a cabo el proceso de adsorción con el catalizador sintetizado mediante el método sol-gel.

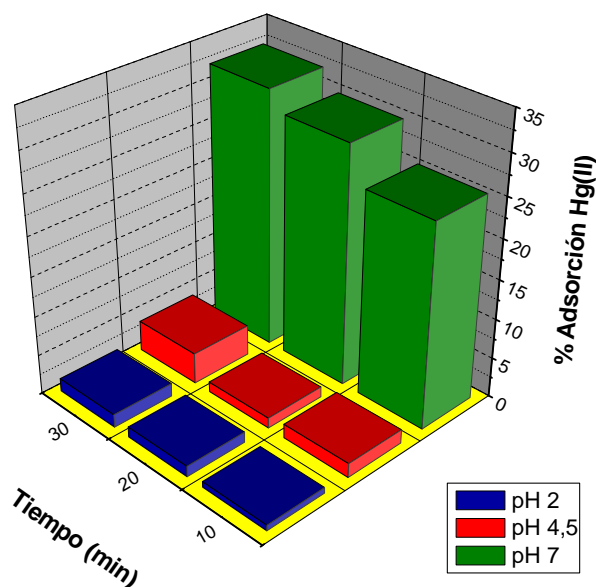


Figura 25. Adsorción de Hg(II) en oscuridad a partir de una disolución acuosa de 100 ppm de HgCl₂ a valores de pH 2, 4.5 y 7, sobre TiO₂ sol-gel.

En este caso, como se observa en la figura 25, los resultados son similares a los obtenidos con el catalizador comercial. De nuevo, y como se ha explicado anteriormente, la adsorción mejora con el aumento del valor del pH, debido a la influencia que este ejerce sobre la especiación del mercurio (ver figura 24). De esta forma, a **pH 2** se produce un 2% de adsorción favorecido por la elevada superficie específica y la estructura mesoporosa que presenta el catalizador. A **pH natural (4.5)** se produce un 4% de adsorción, debido a la presencia en el medio de HgClOH que presenta una mayor tendencia a adsorberse sobre la superficie del catalizador. Por último, como cabía esperar, a **pH 7** se obtienen los mejores resultados de adsorción como consecuencia de la coexistencia en el medio de HgClOH y Hg(OH)₂, alcanzándose un 32% de adsorción de Hg(II). El proceso de adsorción es más rápido cuanto mayor es el pH del medio, debido a la facilidad de las especies existentes de adsorberse sobre el catalizador.

5.2.3 Adsorción de mercurio sobre TiO₂ funcionalizado con grupos tiol.

En la figura 26 se observan los resultados de adsorción de Hg(II) en oscuridad sobre el dióxido de titanio sol-gel funcionalizado con grupos tiol en intervalos de 10, 20 y 30 minutos.

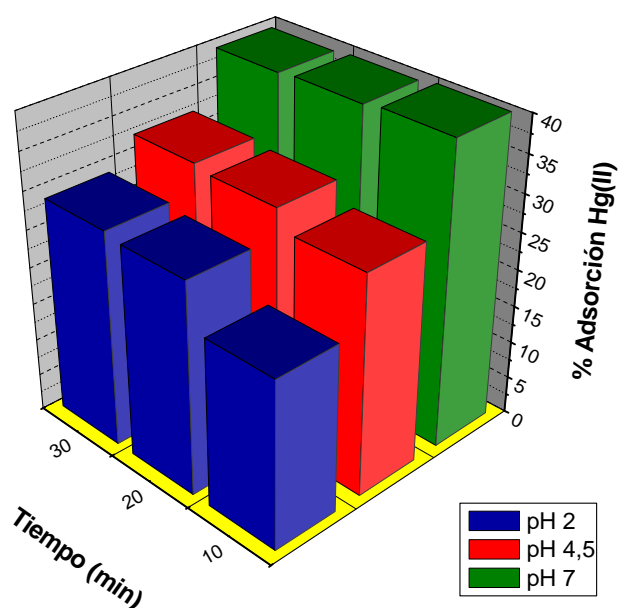


Figura 26. Adsorción de Hg(II) en oscuridad a partir de una disolución acuosa de 100 ppm de HgCl₂ a valores de pH inicial de 2, 4.5 y 7, sobre TiO₂ l funcionalizado con grupos tiol

De nuevo, se observa cómo la tendencia que presenta el Hg(II) para adsorberse sobre la superficie del catalizador depende del valor del pH del medio, viéndose favorecida al aumentar el valor del mismo. Debido a esto y según lo explicado en apartados anteriores, la adsorción a pH 2 y 4.5 debería ser mínima o incluso nula. Sin embargo, hay que destacar los elevados porcentajes de adsorción de Hg(II) obtenidos en comparación con las muestras de TiO₂ comercial P25 y TiO₂ sol-gel, especialmente a pH ácido. Como se observa en la figura 26 de obtienen valores de adsorción del 28%, 32% y 40% para valores de pH inicial de 2, 4.5 y 7 respectivamente.

En bibliografía se encontraron trabajos realizados por Walcarius y col. [37] y Chiarle y col. [40] en los que se empleaba nitrato de mercurio como especie a eliminar del medio. En ellos se analizó la adsorción de mercurio (II) sobre materiales funcionalizados con grupos tiol, determinando la formación de distintos complejos entre el azufre y la especie de mercurio correspondiente a cada valor de pH. Sin embargo, la especiación del nitrato de mercurio en función del pH del medio varía con respecto a la que presenta el HgCl₂. Como consecuencia, las reacciones de complejación dependen de la fuente de mercurio, no habiendo encontrado en bibliografía referencia alguna acerca de las que se producen en el caso del HgCl₂.

Sin embargo, si se comparan estos resultados con los obtenidos con el TiO₂ sol-gel se observa que la elevada capacidad de adsorción de Hg(II) que presenta el dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol, se debe a la presencia de azufre. Esto se debe a que el azufre es un átomo muy nucleófilo, que reacciona con el mercurio cediendo un par de electrones libres y formando complejos de elevada estabilidad [41]. Asimismo la nucleofilia del átomo de azufre aumenta con la basicidad del medio, lo que confirma que a pH 7 se obtengan los mejores resultados de adsorción.

Si se comparan los resultados obtenidos con los tres sólidos empleados, independientemente del valor de pH inicial del medio, se observa que el dióxido de titanio funcionalizado presenta la mayor capacidad de adsorción debido como ya se ha comentado, principalmente a la formación de complejos entre el azufre y el mercurio, mientras que el dióxido de titanio sol-gel obtiene mejores resultados que el dióxido de titanio comercial P25 como consecuencia de la elevada superficie específica característica de los materiales sintetizados.

5.3 Estudio de la reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl₂

Una vez terminado el estudio del proceso de adsorción en oscuridad, tal y como se ha explicado en el apartado de metodología, comienza el proceso de reacción fotocatalítica con una duración de 180 minutos. A continuación se presentan los resultados obtenidos para la eliminación de Hg(II) en disolución, utilizando para ello los tres sólidos estudiados anteriormente, para posteriormente realizar una comparación entre ellos.

5.3.1 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl₂ empleando TiO₂ comercial P25

En la figura 27 se observan los resultados de eliminación fotocatalítica de mercurio en disolución en función del valor del pH inicial del medio. Al igual que ocurría en el proceso de adsorción, la eliminación de mercurio se ve favorecida cuanto mayor es el pH de la disolución.

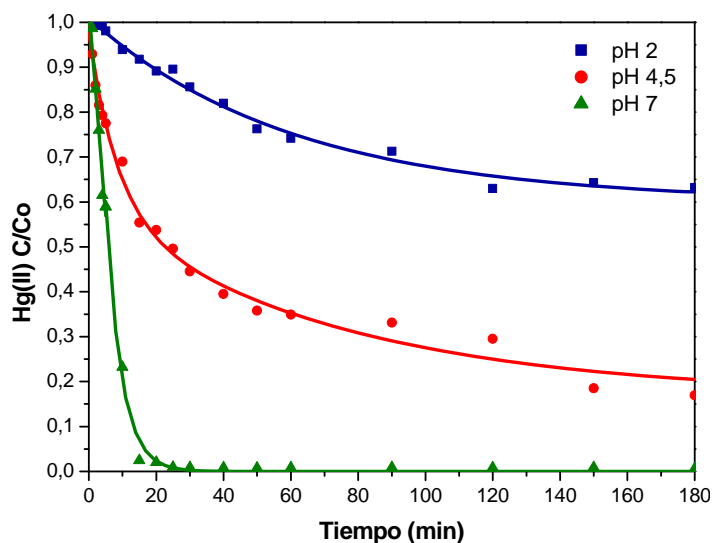
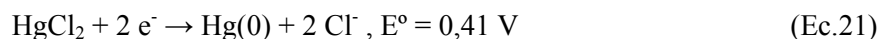


Figura 27. Eliminación de Hg(II) en función del pH inicial empleando TiO₂ comercial P25

A **pH 2** se observa la menor eliminación del mercurio del agua. Esto se debe a que como se ha explicado en el apartado de adsorción, la especie de mercurio existente a este valor de pH (HgCl_2) no presenta afinidad por adsorberse sobre la superficie del catalizador comercial debido a las repulsiones electrostáticas. Para que se produzca la reducción fotocatalítica del mercurio, éste debe estar previamente adsorbido sobre la superficie del catalizador o muy próximo a ella [9]. Asimismo, como se observa en la siguiente ecuación, la baja actividad fotocatalítica se podría relacionar con el bajo potencial de reducción que presenta el HgCl_2 [15]:



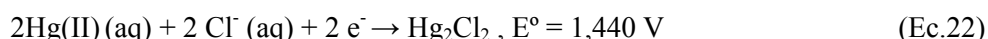
El potencial de la banda de conducción debe ser lo más negativo posible para reducir a las especies de mercurio, que como se explicó en el apartado de introducción, depende del valor del pH tal y como se observa en la ecuación 11. Cuanto más básico es el valor del pH, más negativo es el potencial y más favorecida está la reducción del mercurio. De ahí que a pH 2 se obtengan bajos porcentajes de eliminación de mercurio.

A **pH 4,5** se obtienen mejores resultados de eliminación de mercurio ya que la adsorción de especies sobre la superficie está más favorecida debido a la presencia de HgClOH , que además presenta un potencial de reducción mayor que el del HgCl_2 .

Por último, a **pH 7** la reacción presenta una cinética muy rápida consiguiéndose eliminar prácticamente todo el mercurio del medio en tiempos muy cortos. Esto se debe a la presencia de HgClOH y $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en el medio, que se adsorben sobre la superficie del catalizador y presentan potenciales de reducción

superiores al de la especie HgCl_2 , así como a la disminución del pH de la banda de conducción, que favorece el proceso de reducción.

A los tres valores de pH estudiados, se produce la reducción de la especie Hg(II) a Hg(0) o Hg(I) por los electrones de la banda de conducción. En primer lugar se produce la reducción a Hg(I) , que en exceso de electrones de la banda de conducción se reduce a Hg(0) . Sin embargo, la reducción de Hg(II) a calomelano (Hg_2Cl_2), que es una sal altamente estable e insoluble, es muy favorable como se observa en la siguiente ecuación [11]:



5.3.2 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl_2 con TiO_2 sol-gel.

En la figura 28 se observan los resultados de eliminación fotocatalítica de mercurio en disolución en función del valor del pH inicial, obteniéndose una mayor eliminación cuanto mayor es el pH del medio.

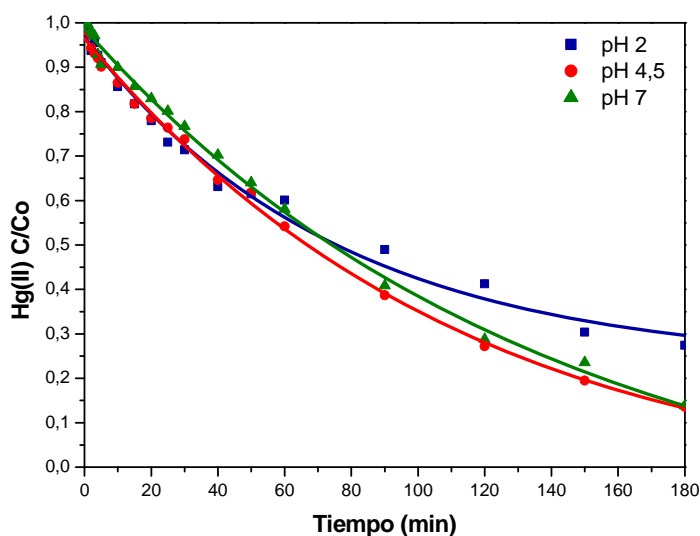


Figura 28. Eliminación de Hg(II) en función del pH inicial empleando TiO_2 sol-gel

Se observa que las reacciones realizadas a los tres valores de pH presentan una cinética de eliminación de Hg(II) muy similar hasta alcanzar los 40 minutos de reacción. Sin embargo, mientras que a pH 2 se alcanza una concentración final de mercurio de 26 ppm tras 180 minutos de irradiación, a pH 4,5 se obtienen 13 ppm de Hg(II) en la disolución final y a pH 7 se alcanzan 9 ppm de Hg(II) .

Como se explicó en el apartado anterior, a **pH 2** la especie de mercurio existente (HgCl_2) no presenta afinidad por adsorberse sobre la superficie del catalizador, siendo necesaria la adsorción, para que se

produzca la reducción fotocatalítica del mercurio. Asimismo, la menor actividad fotocatalítica obtenida, comparativamente con los otros valores de pH, se podría relacionar con el bajo potencial de reducción que presenta el HgCl_2 [15], tal y como se observa en la ecuación 21.

En cuanto a los valores de **pH 4.5 y 7**, se ha observado cómo las especies HgClOH y Hg(OH)_2 tienen afinidad para adsorberse sobre la superficie del catalizador y por tanto, la fotocatalisis a esos valores de pH se encuentra favorecida. Los resultados mostrados son muy similares debido a la disminución del valor del pH del medio producida en la etapa de adsorción hasta valores de pH 4.0 para ambos casos.

5.3.3 Reacción fotocatalítica de eliminación de HgCl_2 con TiO_2 funcionalizado con grupos tiol.

En la figura 29 se observan los resultados de eliminación fotocatalítica de mercurio en disolución en función del valor del pH inicial, de forma que de nuevo, ésta se ve favorecida con el aumento del pH del medio.

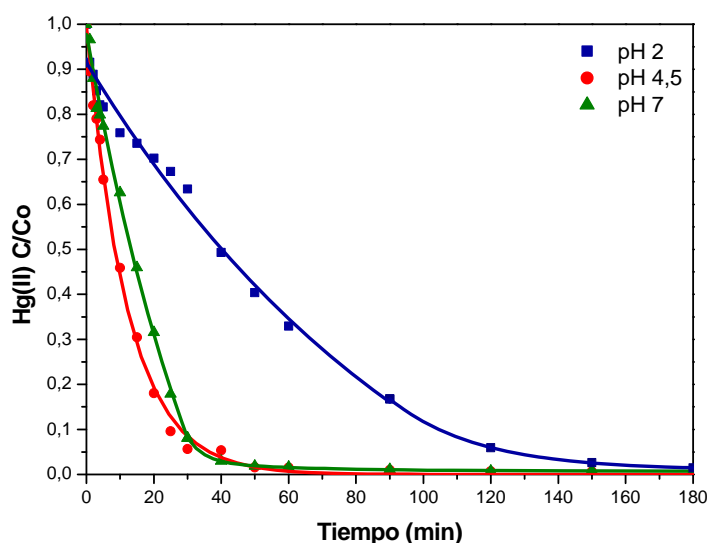


Figura 29. Eliminación de Hg(II) en función del pH inicial empleando TiO_2 funcionalizado con grupos tiol.

Aunque a pH 2 la reacción de eliminación de Hg(II) presenta una cinética más lenta que a los otros valores de pH, es de destacar que las concentraciones finales de Hg(II) obtenidas mediante el empleo de este catalizador son muy similares, obteniéndose a pH 2 se obtiene una concentración de 1 ppm, frente a 400 ppb que se alcanza a pH 7 y 4,5. Estos resultados se encuentran relacionados con el proceso de

adsorción, ya que ésta es necesaria para que se produzca la reducción fotocatalítica, así como con los potenciales de reducción de las especies predominantes en el medio.

Como se comentó anteriormente, la presencia de grupos tiol en el catalizador favorece notablemente el proceso de adsorción debido a la estabilidad de los complejos formados entre el mercurio y el azufre, produciendo como consecuencia una mayor reducción fotocatalítica del Hg(II) presente en el medio.

De la misma forma que ocurría en el caso de la adsorción, los mejores resultados de reducción de Hg(II) del medio se obtienen mediante el empleo de dióxido de titanio funcionalizado, con independencia del valor del pH inicial. Es importante resaltar los resultados a **pH 2** ya que se observa una gran diferencia en función del catalizador empleado. Así, de 70 ppm de Hg(II) que quedaban en el medio de reacción cuando el catalizador utilizado fue TiO₂ comercial P25, se llegan a alcanzar valores de 26 ppm y hasta 1 ppm para los materiales TiO₂ sol-gel y TiO₂ funcionalizado respectivamente. El sistema se ve mejorado notablemente también para el valor de **pH 4.5**, en el que la concentración de Hg(II) presente en el medio una vez finalizada la reacción fotocatalítica con TiO₂ comercial P25 es de 17 ppm, mientras que para el TiO₂ sol-gel y el TiO₂ funcionalizado respectivamente, se llegan a alcanzar valores de 13 ppm y 400 ppb .

En cambio, a **pH 7** la concentración de Hg(II) en el medio es de 500 ppb cuando se emplea el TiO₂ comercial P25 frente a las 400 ppb que permite alcanzar el TiO₂ funcionalizado. Sin embargo, con el TiO₂ sol-gel la concentración final es de 9 ppm, lo cual permite atribuir claramente los buenos resultados obtenidos con el TiO₂ funcionalizado a la presencia de los grupos tiol.

5.4 Caracterización de los sólidos recuperados tras el proceso de fotocátalisis heterogénea.

Una vez finalizada la reacción fotocatalítica, tal y como se explica en el apartado de metodología, la disolución se filtra, recuperando el sólido empleado en cada uno de los casos. Los sólidos recuperados se analizaron mediante Difracción de Rayos X, con el objetivo de determinar la formación de fases cristalinas de mercurio depositadas sobre los catalizadores.

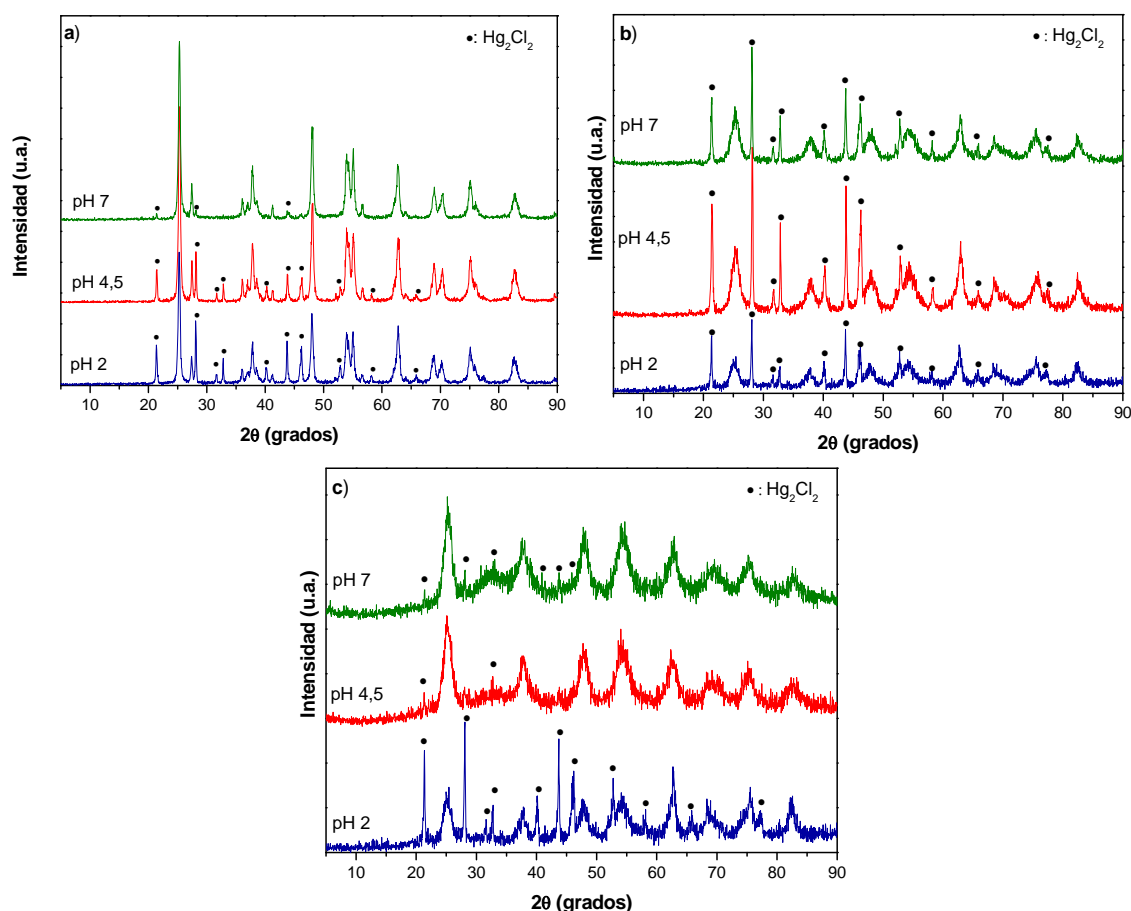


Figura 30. Resultados de Difracción de Rayos X de a) TiO_2 comercial P25, b) TiO_2 sol-gel y c) TiO_2 funcionalizado

Como se puede observar en la figura 30, los resultados obtenidos para el TiO_2 comercial P25 poseen las fases cristalinas de anatasa y rutilo, y de anatasa para los dos materiales sintetizados. Además, en todos los catalizadores y para todos los valores de pH, la única fase cristalina de mercurio detectada fue calomelano (Hg_2Cl_2), producido por la captura de un electrón por parte del $\text{Hg}(\text{II})$ adsorbido en la superficie de los tres catalizadores, dando lugar a $\text{Hg}(\text{I})$ como se muestra en la ecuación 10.

Por otro lado, los sólidos recuperados tras las reacciones mostraron en todos los casos una coloración gris metálica indicativo de la formación de $\text{Hg}(0)$ y por tanto, la completa reducción del mercurio depositado sobre la superficie del catalizador (ecuación 11).

Asimismo, los sólidos funcionalizados con grupos tiol empleados en reacción se sometieron a un análisis mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose las imágenes que se muestran en la figura 31.

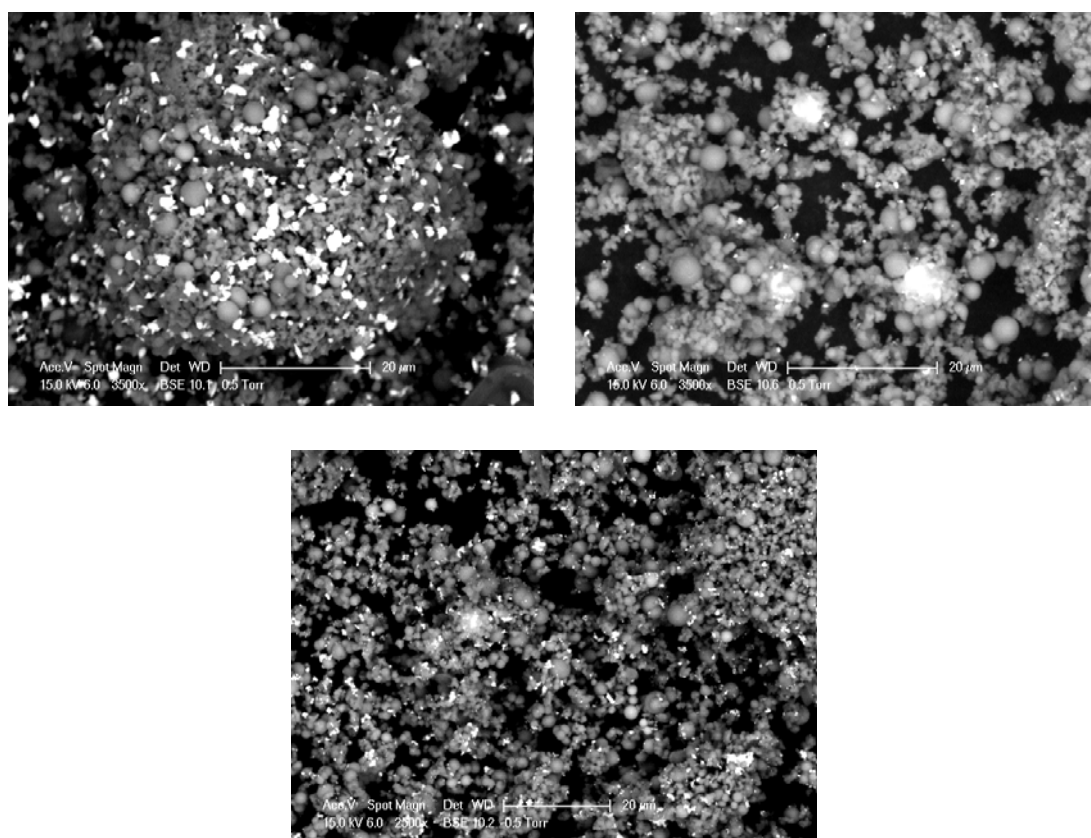


Figura 31. Micrografías electrónicas de barrido del catalizador recuperado tras la reacción fotocatalítica a pH inicial de 2, 4.5 y 7, nombrados de izquierda a derecha, a 20 μm .

En las micrografías se distingue el mercurio, en la tonalidad más clara, debido a su elevado peso molecular y como consecuencia, elevada emisión que presenta. Las partículas de tonalidad grisácea corresponden con el catalizador mientras que el fondo negro es el soporte de carbono sobre el que se deposita la muestra.

En la figura 31 se identifica el mercurio distribuido de forma homogénea sobre las partículas de catalizador independientemente del valor del pH.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Tras la realización de este proyecto se extraen las siguientes conclusiones:

- La fotocatalisis heterogénea es una técnica que ofrece una elevada eficacia para la eliminación de Hg(II) de las aguas.
- La adsorción de Hg(II) sobre dióxido de titanio, muestra una gran dependencia del pH del medio, obteniéndose una mayor adsorción cuanto mayor es el pH, como consecuencia de la especiación del Hg(II) en el medio.
- La eliminación de Hg(II) en la etapa de reacción fotocatalítica, presenta también una gran dependencia del valor del pH, obteniéndose las mayores conversiones a valores de pH elevados.
- El método de síntesis desarrollado permite obtener dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol con una elevada capacidad de adsorción de Hg(II) y una actividad superior a la muestra comercial P25 para la eliminación fotocatalítica de Hg(II) en disolución acuosa a los tres valores de pH estudiados (2, 4,5 y 7).

Como consecuencia de los resultados obtenidos, se plantean las siguientes líneas de investigación futura:

- Empleo de los catalizadores desarrollados en este proyecto, tanto el TiO₂ funcionalizado como el TiO₂ sol-gel, en reacciones fotocatalíticas de eliminación de compuestos orgánicos de mercurio.
- Estudio de reacciones fotocatalíticas de eliminación de Hg(II) a diferentes valores de pH con los catalizadores desarrollados en presencia de atrapadores de huecos.
- Estudio de las condiciones óptimas de eliminación de Hg(II), empleando tanto el TiO₂ funcionalizado como el TiO₂ sol-gel, modificando variables que afectan al proceso como el pH y concentración de catalizador empleado.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chen D, Ray AK. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 2001 56, 1561-1570.
- [2] PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). Evaluación Mundial sobre el Mercurio. Productos Químicos, 2002.
- [3] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de Diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de política de aguas.
- [4] Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- [5] Directiva 98/83/CE de Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- [6] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- [7] Decreto 57/2005, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- [8] Ley 10/1993, de 26 de Octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- [9] Aqueous Mercury Treatment. EPA Capsule Report. EPA/625/R-97/004, 1997.
- [10] Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamental, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008 9, 1-12.
- [11] Herrmann JH. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 1999, 53, 115-129.
- [12] Serpone N, You YKA, Tran TP, Harris R, Pelizzetti E, Hidaka H. Mercury removal from aqueous solutions of HgCl_2 by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 . *Solar Energy*, 1987, 39, 491-498.
- [13] Aguado MA, Cervera-March S, Giménez J. Continuous photocatalytic treatment of mercury (II) on titanium powders. Kinetics and catalyst activity. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50, 1561-1569.
- [14] Wang X, Pehkonen SO, Ray AK. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO_2 catalysts. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 1435-1444.
- [15] Botta SG, Rodríguez DJ, Leyva AG, Litter MI. Features of the transformation of Hg^{II} by heterogeneous photocatalysis over TiO_2 . *Catalysis Today*, 2002, 76, 247-258.

- [16] Martin ST, Herrmann H, Hoffmann MR. Time-resolved microwave conductivity. Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics. *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 1994, 90, 3323.
- [17] Wang X, Pehkonen SO, Ray AK. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 1435-1444.
- [18] Bhatkhande DS, Pangarkar VG, Beenackers AACM. Photocatalytic degradation for environmental applications: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 77, 102-116.
- [19] Khaliil LB, Rophael MW, Mourad WE. The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36, 125-130.
- [20] Rajeshwar KJ. *Applied Electrochemistry*, 2000, 25, 1067.
- [21] Yinghong Y, Zhen M, Weiming H. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58, 777-780.
- [22] Zhao H, He W, Feng Y. Biomimetic Synthesis and Characterization of Mesoporous Titanium Dioxide. *Chemical Engineering & Technology*, 2007, 30, 1010-1013.
- [23] Candal RJ, Rodríguez J, Colón G, Gelover S, Santos EV, González AJ y Blesa MA. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [24] Wang Y, Bai Q, Li X, Wen A. Synthesis of Ordered Mesoporous TiO₂ by Hydrolysis Condensation with Block Copolymer P123 as Template. *Advanced Materials Research*, 2010, 113-114, 2119-2123.
- [25] Calleja G, Van Grieken R, Melero JA. Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados. *Anales de la Real Sociedad Española de Química. Segunda Época*, Octubre-Diciembre 2003.
- [26] Calleja G, Serrano DP, Sanz R, Pizarro P, García A. Study on the Synthesis of High-Surface-Area Mesoporous TiO₂ in the Presence of Nonionic Surfactants. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2004, 43, 2485-2492.
- [27] Ochoa Y, Ortigón Y, Rodríguez Paez JE. Synthesis of TiO₂, anatase phase by sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*, Marzo-2010, 52, 29-40.
- [28] Method 245.7. Mercury in water by cold vapour atomic fluorescence spectrometry. RAP-821-R05-001, 2005.
- [29] Skoog DA, Holler FJ, Nietman TA. Principios de análisis instrumental. Ed. MacGraw-Hill, 2001.
- [30] Smith E, Dent G. Modern Raman Spectroscopy. Ed. Wiley-VCH, 2005.
- [31] Manual de usuario Tristar 3000. Universidad Rey Juan Carlos. Departamento de Tecnología Química y Ambiental.

- [32] Liu L, Hiu Kou J, Meng Guo D, Yang J, Lin Liu H, Xia Yu H, Chu S, Ren Jiang K, Wang Y, Gang Zou Z. Synthesis of thiol-functionalized TiO₂ nanocomposite and photocatalytic degradation for PAH under visible light irradiation. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20, 1366-1370.
- [33] Termnak S, Triampo W, Triampo D. Effect of acid during synthesis on the agglomerated strength of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2009, 10(4), 491-496.
- [34] Zhao L, Yu Y, Song L, Ruan M, Hu X, Larbot A. Preparation of mesoporous titania film using noionic triblock copolymer as surfactant template. *Applied Catalysis A: General*, 2004.
- [35] Serrano DP, Calleja G, Sanz R, Pizarro P. Development of crystallinity and photocatalytic properties in porous TiO₂ by mild acid treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 2007.
- [36] Serrano DP, Calleja G, Sanz R, Pizarro P. Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO₂ with tailored crystalline properties. *Chemical Communications*, 2004, 1000-1001.
- [37] Walcarius A, Delacote C. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547, 3-13.
- [38] Arencibia Villagr a A. Adsorción de mercurio en disolución acuosa mediante materiales siliceos mesoestructurados funcionalizados. *Tesis Doctoral*, 2006.
- [39] Bonnissel-Gissinger P, Alnot M, Lickes JP, Ehrhardt JJ, Behra P. Modeling the adsorption of mercury (II) on hydroxides (II): α -FeOOH (Goethite) and Amorphous Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215, 313-322.
- [40] Chiarle S, Ratto M, Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research*, 2000, 34(11), 2971-2978.
- [41] Granados R, Meléndez E, Sánchez V. Organic Chemistry. Ed. Reverte, 1971, 30, 1150-1156.