

Universidad Rey Juan Carlos  
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**  
**Curso académico 2010/11**  
**Trabajo de Fin de Carrera**

**SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> MEDIANTE PROCESOS  
SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
FOTOCATALÍTICOS**

**Autor: Rubén Sánchez Hernández**

**Directores: M<sup>a</sup> José López Muñoz  
Luis Cerro Gallego**



El presente trabajo de investigación titulado “SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> MEDIANTE PROCESOS SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS” constituye la Memoria que presenta D. Rubén Sánchez Hernández correspondiente a la asignatura TRABAJO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de Dña. María José López Muñoz y D. Luis Cerro Gallego.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 29 de Junio de 2011.

Fdo: Dña. María José López Muñoz

Fdo: D. Luis Cerro Gallego

## Agradecimientos

*En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento a mis directores, María José López Muñoz y Luis Cerro Gallego, por haberme dirigido en este trabajo de fin de carrera. Por todo lo que me han enseñado, por su esfuerzo, por todo el tiempo que han invertido en mí, y sobre todo por su apoyo.*

*También me gustaría agradecer todo el apoyo que he recibido por parte de mis padres. Gracias por vuestros sacrificios que me han permitido tener la oportunidad de estudiar y lograr escribir este trabajo de fin de carrera. Gracias por la confianza y por los ánimos que me habéis dado.*

*Sigrid te agradezco el estar todos estos años a mi lado, apoyándome y aconsejándome. Gracias por escucharme y entenderme. Gracias por animarme cuando lo he necesitado, por estar conmigo en los buenos y en los malos momentos.*

*Por último, a mis amigos, amigas y compañeros de la universidad me gustaría agradecerles el acompañarme durante toda la carrera. Especial agradecimiento a Erika, Fernando, José y Leticia, gracias por vuestras ayudas, apuntes, resúmenes y consejos. Gracias a vosotros los días pasados en la biblioteca y los nervios de antes de un examen se han hecho más llevaderos, y gracias por las celebraciones de después. Lety, gracias por acompañarme desde el curso cero, por tus consejos, por los ánimos que me has dado y por tus tonterías, que siempre me han hecho reír.*

*A todos vosotros, GRACIAS.*

# ÍNDICE

<b>1. Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción.....</b>	<b>4</b>
2.1. Contaminación de aguas con clorofenoles .....	5
2.2. Procesos de tratamiento.....	6
2.2.1. <i>Ozonización</i> .....	8
2.2.2. <i>Procesos tipo Fenton</i> .....	9
2.2.3. <i>Descarga electrohidráulica (ultrasonido)</i> .....	10
2.2.4. <i>Fotólisis del agua con radiación ultravioleta de vacío</i> .....	10
2.2.5. <i>Procesos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	11
2.3. Fotocatálisis heterogénea .....	11
2.4. Óxido de titanio.....	15
2.4.1. <i>Características del dióxido de titanio</i> .....	16
2.4.2. <i>Dióxido de titanio comercial</i> .....	17
2.4.3. <i>Métodos de síntesis de dióxido de titanio</i> .....	18
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>4. Metodología.....</b>	<b>23</b>
4.1. Materiales empleados.....	24
4.2. Síntesis de catalizadores.....	24
4.3. Técnicas de caracterización.....	26
4.3.1. <i>Espectroscopía Raman</i> .....	26
4.3.2. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	27
4.3.3. <i>Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis</i> .....	29
4.3.4. <i>Determinación del área superficial (método BET)</i> .....	31
4.4. Estudio de la actividad fotocatalítica .....	32

<b>5. Presentación y discusión de resultados.....</b>	<b>36</b>
5.1. Nomenclatura de las muestras de TiO <sub>2</sub> .....	37
5.2. Reacciones de fotólisis .....	37
5.3. Caracterización y actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos empleando ácido acético en el proceso de esterificación .....	38
5.3.1. Efecto del catalizador empleado en la reacción de esterificación .....	38
5.3.2. Efecto de la temperatura de síntesis y de calcinación.....	41
5.4. Caracterización y actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos empleando ácido fórmico en el proceso de esterificación.....	50
5.4.1. Efecto del uso de catalizador en la reacción de esterificación.....	50
5.4.2. Efecto de la temperatura de síntesis y de calcinación.....	53
5.4.3. Comparativa entre el uso del ácido acético y del ácido fórmico.....	56
5.5. Efecto de la presencia de sulfatos en el medio de reacción .....	58
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>64</b>
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>66</b>

## ***1. RESUMEN***

---

## 1. RESUMEN

Debido a la gran cantidad de residuos químicos que se generan en la actualidad se ha producido un aumento de la contaminación ambiental, siendo la de las aguas un problema muy importante hoy en día, ya que afecta tanto a la fauna y la flora como a la población humana. Una legislación cada vez más restrictiva en cuanto a los parámetros de calidad de las aguas hace necesario la aplicación de técnicas eficaces de descontaminación.

Los clorofenoles son compuestos orgánicos nocivos que provocan contaminación de las aguas. Los tratamientos biológicos, comúnmente empleados para la degradación de muchos compuestos orgánicos, en el caso de los clorofenoles, al tener propiedades bactericidas, no son eficaces. Tampoco lo son los tratamientos clásicos, como la cloración, por lo que es necesario recurrir a otro tipo de técnicas para su eliminación, como son las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs). Las TAOs se basan en la producción de radicales hidroxilo, especies que poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Existen numerosas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, entre las se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que es la técnica empleada en el presente proyecto.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido semiconductor de banda ancha. Cuando éste es iluminado por radiación de energía igual o superior a la energía del *band gap* se produce la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, creándose pares electrón-hueco. Estos pares pueden oxidar o reducir las moléculas absorbidas a la superficie del catalizador formándose radicales hidroxilo capaces de degradar los clorofenoles del medio.

Uno de los principales catalizadores empleados en la fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio, siendo el más empleado el conocido como P25 de Degussa debido a su elevada actividad fotocatalítica. Un inconveniente que presenta este catalizador, sin embargo, es su recuperación cuando se concluye la reacción. Por ese motivo, en la actualidad se investigan procedimientos de síntesis que permitan la obtención de  $TiO_2$  con actividad similar o superior a la de la muestra P25, pero con mejores propiedades de recuperación.

Con este objetivo en el presente trabajo de investigación se llevó la preparación de  $TiO_2$  mediante el método de disolución sol-gel y se evaluó la influencia que tiene la modificación de una serie de parámetros de la síntesis sobre las propiedades texturales, cristalinas y fotocatalíticas de los materiales obtenidos.

El procedimiento utilizado se basa en la hidrólisis de n-butóxido de titanio, llevando a cabo en el medio de síntesis simultáneamente una reacción de esterificación entre un ácido



carboxílico y etanol. Esta reacción permite controlar la hidrólisis del alcóxido de titanio mediante el agua formada *in situ*. Los parámetros de síntesis que se han estudiado son: el ácido carboxílico de la reacción de esterificación (ácido acético o ácido fórmico), el catalizador empleado en la reacción de esterificación (ácido sulfúrico o ácido nítrico), la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones de síntesis (40, 55, 70 °C), y por último, la temperatura de calcinación de las muestras sintetizadas (550, 650 y 750 °C).

Uno de los parámetros que más influencia presenta sobre las propiedades del dióxido de titanio obtenido es el catalizador empleado en la reacción de esterificación. Con ácido sulfúrico se obtuvieron muestras de  $TiO_2$  con mejor actividad fotocatalítica que la muestra de  $TiO_2$  comercial P25 para la reacción de degradación de 4-clorofenol. También se pudo observar que de alguna forma este ácido estabiliza la fase cristalina anatasa de las muestras, incluso a elevadas temperaturas. Para corroborar que este fenómeno se debía a los sulfatos presentes en el medio de reacción durante la síntesis del  $TiO_2$  se sintetizaron muestras añadiendo  $CaSO_4$  al medio de reacción. Estas muestras mostraron anatasa como fase cristalina estable a altas temperaturas. Esto puede deberse a que los sulfatos se adsorben sobre la superficie del  $TiO_2$  durante la síntesis y evitan que las partículas tengan un rápido crecimiento y que se aglomeren, generando rutilo.

También se estudió la influencia del ácido nítrico como catalizador. Con este ácido se observó un rápido crecimiento del rutilo, al contrario que cuando se usaba ácido sulfúrico o no se usaba ningún tipo de catalizador en la reacción de esterificación. Las muestras obtenidas con ácido nítrico presentaron baja actividad fotocatalítica, pero los espectros de reflectancia difusa en UV-vis de estas muestras de  $TiO_2$  muestran un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores con respecto al espectro del  $TiO_2$  comercial P25.

Tanto la temperatura de síntesis como la de calcinación tienen una influencia significativa sobre las fases cristalinas y la actividad de las muestras de  $TiO_2$  obtenidas, pero la que mayor influencia presenta es la temperatura de calcinación. A bajas temperaturas de calcinación se pudo observar la formación de fase anatasa, incluso fase titanio- $\beta$  en algunas muestras, pero a medida que se iba aumentando la temperatura, estas fases se transformaban de forma irreversible en rutilo.

Por último, la naturaleza del ácido carboxílico empleado en la reacción de esterificación tiene una influencia significativa sobre las propiedades del  $TiO_2$  obtenido. Mientras que los materiales obtenidos en presencia de ácido acético glacial presentaron una actividad fotocatalítica similar o superior a la del  $TiO_2$  P25, en las muestras preparadas empleando ácido fórmico se observó una actividad significativamente inferior, a pesar de la presencia de anatasa. En estas últimas, se observó un desplazamiento de la absorción en el espectro de reflectancia difusa en UV-vis a longitudes de onda mayores que en el  $TiO_2$  comercial.

## ***2. INTRODUCCIÓN***

---

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1. Contaminación de aguas con clorofenoles**

Un medio ambiente libre de contaminación es un requisito fundamental para un equilibrio ecológico y una necesidad esencial para todo tipo de seres vivos incluido la vida humana. Sin embargo el incremento en la generación de residuos químicos ha provocado un severo aumento de la contaminación ambiental. Estos residuos pueden ser vertidos en aguas de ríos, mares, lagos, océanos e incluso en aguas subterráneas, donde son transportados miles de kilómetros afectando a la fauna, a la flora y a la población en general. Algunos de los contaminantes pueden ser tóxicos, cancerígenos y/o mutagénicos. Incluso pueden no ser biodegradables lo que implica un serio problema en cuanto al tiempo que tardan en desaparecer completamente de la naturaleza, y en cuanto al tratamiento de las aguas en estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR).

La contaminación de las aguas puede proceder tanto de fuentes naturales como de fuentes antropogénicas, siendo estas últimas las de mayor preocupación ya que son las que provocan mayor concentración de contaminantes. Los principales focos de contaminación antropogénica son: la agricultura y la ganadería, la navegación, la industria y las actividades domésticas. La agricultura y la ganadería producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de plantas y animales. La navegación produce vertidos de hidrocarburos en las aguas, ya sea por pequeñas fugas o por grandes desastres ecológicos. La industria es un generador de contaminantes muy variado, destacando los hidrocarburos aromáticos, los fenoles, los ácidos carboxílicos, los compuestos halogenados y los metales. Las actividades domésticas producen principalmente residuos orgánicos.

Unos de los compuestos más contaminantes de aguas son los fenoles. Estos son compuestos nocivos cuyo vertido al agua se encuentra regulado. Según la Ley 10/93 (modificada por el Decreto 57/2005) sobre los vertidos líquidos industriales al sistema de saneamiento, el valor máximo instantáneo permitido para la concentración de fenoles vertida es de 2 mg/L en la Comunidad de Madrid. La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) incluye a los fenoles entre uno de sus contaminantes prioritarios y recomienda un límite de 1 µg/L en el agua potable y de 21 mg/L en grandes masas de agua, para evitar los efectos nocivos de los fenoles a través de la exposición al contaminante de organismos acuáticos o a través del consumo de agua.

Algunos de los fenoles contaminantes son compuestos halogenados, sobre todo compuestos clorados. En medio acuático, los clorofenoles se pueden disolver ya sea en su forma

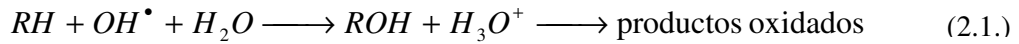
original o reaccionar con otras sustancias formando otros compuestos. Los clorofenoles con menos átomos de cloro (como los monoclorofenoles o los diclorofenoles) se usan como intermedios en la producción de pesticidas. También se usan como aditivos para la inhibición del crecimiento microbiológico en productos textiles, adhesivos o farmacéuticos.

La creciente preocupación medioambiental de la población mundial y una legislación cada vez más restrictiva en cuanto a la contaminación de aguas, hacen que sea necesario aplicar técnicas de degradación de contaminantes en el agua. Los tratamientos biológicos son generalmente más baratos que los tratamientos físicos o químicos. Pero los clorofenoles tienen propiedades bactericidas, que incluso a bajas concentraciones impiden la proliferación de microorganismos, por lo que el uso de tratamientos biológicos para su degradación es no adecuado. Por lo tanto, para la eliminación de clorofenoles de las aguas hacen falta tratamientos físicos o químicos (Goel y col, 2010).

## **2.2. Procesos de tratamiento**

La aplicación de los métodos de tratamiento para la eliminación de compuestos contaminantes de las aguas debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del agua a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden ser procesadas de forma eficiente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activo o por tratamientos químicos convencionales como la oxidación térmica, la cloración, la ozonización, etc. Sin embargo ya se ha mencionado que con algunos compuestos, como los clorofenoles, estos métodos resultan ser inadecuados. Los procesos químicos son insuficientes para la degradación de clorofenoles ya que con estos tratamientos no se alcanza el grado de pureza requerido. Como las regulaciones son cada vez más estrictas se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para eliminar este tipo de compuestos de las aguas. En estos casos, en países industrializados, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir especies que provoquen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (ya sea luz solar o luz ultravioleta) o por otras formas de energía, y posee una alta efectividad para la oxidación y degradación de materia orgánica (Domènech y col., 2001). El proceso de oxidación puede describirse globalmente mediante la ecuación 2.1.



Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos:

- a) Procesos no fotoquímicos: estos procesos originan especies reactivas potentes, normalmente radicales hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Dentro de este tipo de procesos se engloban:
- Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^\bullet$ ).
  - Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ).
  - Procesos tipo Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ).
  - Oxidación electroquímica.
  - Radiólisis  $\gamma$  y tratamiento con haces de electrones.
  - Plasma no térmico.
  - Descarga electrohidráulica (ultrasonido).
- b) Procesos fotoquímicos: en estos procesos la energía utilizada proviene de la irradiación luminosa. En este grupo se engloban:
- Oxidación en agua subcrítica y supercrítica.
  - Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV).
  - Proceso UV/ $H_2O_2$ .
  - Procesos UV/ $O_3$ .
  - Procesos tipo Foto-Fenton.
  - Fotocatálisis heterogénea.

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación presentan una serie de ventajas con respecto a los métodos convencionales. Entre estas ventajas están:

- Estos procesos no sólo cambian de fase al contaminante sino que también lo transforman químicamente, provocando la destrucción total de éste.
- Las TAOs sirven para tratar contaminantes refractarios que resisten otros métodos como los biológicos, además de tratar contaminantes a muy baja concentración.

- Estos procesos no generan subproductos de reacción y si los generan son en bajas concentraciones.

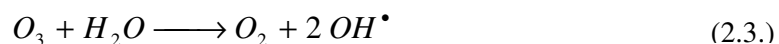
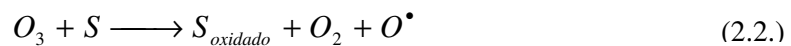
La principal desventaja de estos procesos es que sus costes operacionales son relativamente altos debido a los costes de los reactivos como el ozono o el peróxido de hidrógeno y a los costes energéticos (luz ultravioleta).

Este tipo de tecnologías son especialmente útiles como pretratamiento antes del tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como procesos de postratamiento para acondicionar el agua antes de su vertido.

A continuación se van a presentar las principales características de algunos de estos procesos.

### 2.2.1. Ozonización

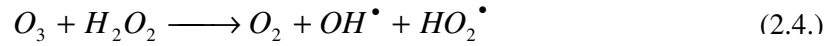
El ozono ( $O_3$ ) es un compuesto que puede reaccionar de forma directa con un sustrato (S) orgánico de una forma lenta y selectiva (ecuación 2.2.) o a través de una reacción radicalica favorecida en medio alcalino de forma rápida y poco selectiva (ecuación 2.3.). Dependiendo de la composición del agua, del pH y de la dosis de ozono, los contaminantes se oxidarán preferentemente por uno de los dos procesos o por una combinación de ambos.



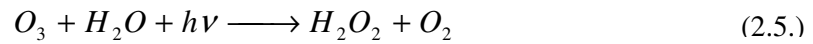
El ozono es un poderoso oxidante y un eficiente bactericida que se usa para el tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. Además, como el ozono al reaccionar solo se transforma en oxígeno y agua, es un método menos tóxico, comparado con otros tipos de procedimientos, como los que usan cloro o ácido crómico. Además el ozono se puede generar fácilmente *in situ* por descarga eléctrica de corrientes de aire. Por el contrario, el uso de ozono conlleva unos altos costes de inversión, además de que la destrucción completa de los contaminantes necesita relaciones molares de ozono-contaminante bastante altas, y que el ozono tiene una baja solubilidad en agua. El uso de ozono tiene una serie de problemas de seguridad y salud.

Para mejorar la eficacia del proceso de ozonización se puede añadir peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). El peróxido de hidrógeno es un ácido débil, un oxidante poderoso y un compuesto inestable. El uso de dos oxidantes como el ozono y el peróxido de hidrógeno permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos produciéndose así una destrucción

adicional de la carga orgánica. El peróxido de hidrógeno puede iniciar la descomposición del ozono por transferencia de electrones generándose así radicales hidroxilo (ecuación 2.4.). Este procedimiento es caro pero rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones a pH entre 7 y 8.



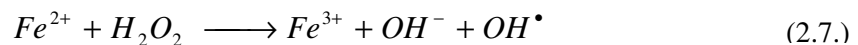
Otra forma de mejorar la eficacia es la irradiación del ozono con luz ultravioleta. La irradiación del ozono en agua produce peróxido de hidrógeno (ecuación 2.5.). Este compuesto a su vez se fotoliza (ecuación 2.6.) generando radicales hidroxilo. El peróxido de hidrógeno también reacciona con el exceso de ozono generando más radicales (ecuación 2.4.).



Este método se ha aplicado en la potabilización de aguas y en el tratamiento de aguas residuales. También se emplea la combinación de luz ultravioleta, peróxido de hidrógeno y ozono (UV/ $H_2O_2/O_3$ ). Esta técnica es mucho más eficiente para el tratamiento de efluentes altamente contaminados.

### 2.2.2. Procesos tipo Fenton

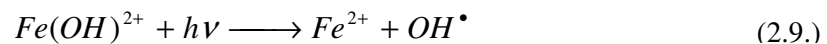
Los procesos tipo Fenton consisten en la utilización de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas para la degradación de materia orgánica. La reacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro (II) genera radicales hidroxilo (ecuación 2.7.) capaces de degradar materia orgánica. Estos radicales pueden reaccionar de dos formas: con iones de hierro o con la materia orgánica. La reacción entre los iones  $Fe^{2+}$  y los radicales hidroxilo es una reacción indeseable ya que consume estos radicales (ecuación 2.8.). La otra vía de reacción de los radicales hidroxilo es en la degradación de la materia orgánica (ecuación 2.1.). Por esa última reacción es por lo que este tipo de procesos son útiles para la destrucción de contaminantes presentes en aguas.



Las ventajas de este método son varias: las sales de hierro (II) no son tóxicas y son abundantes, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y no es peligroso medioambientalmente, y no existen limitaciones de transferencia de materia por tratarse de un

sistema homogéneo. Por el contrario requiere de una adición continua y estequiométrica de ambos compuestos, teniendo en cuenta que un exceso de iones hierro puede causar el atrapamiento de los radicales hidroxilo (ecuación 2.8.)

Existe una manera de mejorar la eficacia de este método. Los métodos tipo Foto-Fenton producen una mayor degradación de compuestos contaminantes de aguas ya que en estos métodos se utiliza radiación ultravioleta que produce una generación adicional de radicales hidroxilo. La fotólisis de hidroxocomplejos de  $Fe^{3+}$  genera radicales hidroxilo (ecuación 2.9.) e iones  $Fe^{2+}$  que reaccionaran dando lugar a más radicales hidroxilo (ecuación 2.7.).



### 2.2.3. Descarga electrohidráulica (ultrasonido)

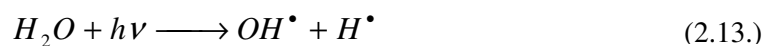
Esta tecnología usa ultrasonido de alta frecuencia (de 1,5 kHz hasta 1 MHz), aprovechando la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas. Durante el colapso se alcanzan temperaturas y presiones locales muy elevadas. La degradación de materia orgánica mediante este método se lleva a cabo por reacciones con radicales (ecuación 2.1.) generados por la reacción térmica (ecuación 2.10) o por las reacciones en presencia de oxígeno (ecuación 2.11. y 2.12.).



Esta técnica es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos breves.

### 2.2.4. Fotólisis del agua con radiación ultravioleta de vacío

La radiación ultravioleta de vacío (UVV) tiene longitudes de onda menores que 190 nm. Bajo este tipo de radiación se produce la fotólisis del agua (ecuación 2.13.) que produce radicales hidroxilo y radicales de hidrógeno.





Los radicales hidroxilo generados oxidarán compuestos presentes en el agua como materia orgánica (ecuación 2.1.) consiguiéndose así la degradación de los contaminantes. Con este tipo de radiación también se puede llegar a la ruptura de uniones químicas de compuestos y producir la degradación de materia orgánica sin necesidad de consumir radicales.

Este proceso se usa además de en el tratamiento de contaminantes en aguas, en la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar.

### **2.2.5. Procesos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La radiación ultravioleta produce la fotólisis de las moléculas de peróxido de hidrógeno (ecuación 2.5.) generándose radicales hidroxilo, los cuales son capaces de degradar la materia orgánica (ecuación 2.1.). Además del peróxido de hidrógeno, otras especies pueden absorber la radiación ultravioleta, por lo que se pueden fotolizar directamente mejorando la eficacia del proceso de degradación. Sin embargo, si se añaden grandes cantidades de peróxido de hidrógeno en el medio se pueden producir reacciones que consuman radicales hidroxilo provocando una pérdida de eficacia del proceso. Por esta razón es necesario determinar una cantidad óptima de peróxido de hidrógeno (Domènech y col., 2001).

Este método ofrece grandes ventajas, como que el peróxido de hidrógeno es muy accesible y que la inversión no es muy alta. Por el contrario se necesitan altas concentraciones de peróxido de hidrógeno en el medio y este método no es efectivo para la degradación de hidrocarburos fluorados o clorados.

Este método es una de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación más antiguas. Se ha usado satisfactoriamente en la eliminación de contaminantes presentes en agua y efluentes industriales incluyendo compuestos de difícil eliminación como fenoles.

## **2.3. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es una de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación que se estudia para el tratamiento de aguas debido a su elevada capacidad de descontaminación y a las características de esta técnica que la hacen atractiva desde el punto de vista económico y técnico.

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

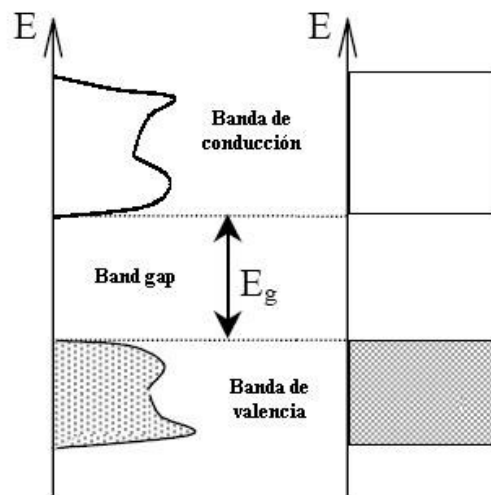
excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Domènech y col., 2001).

Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso global fotocatalítico puede descomponerse en cinco etapas independientes:

1. Transporte de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción del producto o productos de reacción.
5. Transporte de los productos de la superficie del catalizador a la fase fluida.

La única diferencia con la catálisis heterogénea convencional es el modo de activación. En la catálisis convencional la activación normalmente es térmica, mientras que en el caso de la fotocatalisis este modo de activación es sustituido por una activación fotónica (Herrmann, 1999).

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Su comportamiento se puede explicar según la Teoría de Bandas.



**Figura 2.1. Esquema de la estructura de bandas de un semiconductor (Candal y col, 2001a).**

El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red de átomos del semiconductor, dando lugar a una configuración formada por bandas de estados electrónicos permitidos o bandas de energía. Estas bandas pueden estar ocupadas con electrones o pueden

estar vacías. La banda llena de mayor energía se conoce como banda de valencia, mientras que la banda vacía de menor energía se conoce como banda de conducción. La banda de valencia siempre tiene menor energía que la banda de conducción. Entre ambas bandas hay una zona en la cual no hay estados electrónicos permitidos. Esta zona se denomina banda de energía prohibida, también conocida por el término en inglés *band gap* (figura 2.1.) (Candal y col, 2001a).

Cuando un semiconductor es iluminado con radiación de energía igual o superior a la energía del *band gap* ( $E_g$ ), se produce la absorción de fotones por parte del semiconductor produciéndose la promoción de electrones de la banda de valencia ( $e^-$ ) a la banda de conducción, con la simultánea generación de defectos de carga o huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia (ecuación 2.14.) Por lo tanto, por la excitación del semiconductor, se generan pares electrón-hueco (figura 2.2).

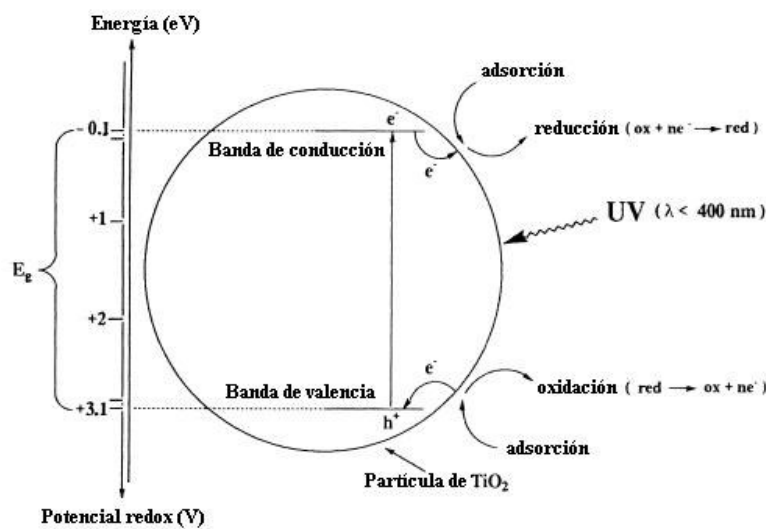
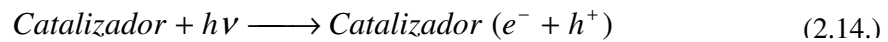


Figura 2.2. Representación de procesos fotocatalíticos en una partícula de  $\text{TiO}_2$  (Hermann, 1999).

Los pares electrón-hueco pueden seguir distintos caminos tal y como se muestra en la figura 2.3. Los electrones y los huecos pueden migrar a la superficie del catalizador para reaccionar con las especies allí adsorbidas. Los electrones que alcanzan la superficie del fotocatalizador pueden reducir las moléculas adsorbidas (proceso A), mientras que los huecos que alcanzan la superficie del fotocatalizador pueden oxidar las moléculas adsorbidas (proceso B). Estos pares electrón-hueco son muy inestables, tienen un tiempo de vida medio muy corto,

unos nanosegundos. Debido a esto, en muchos casos ni los electrones ni los huecos son capaces de alcanzar la superficie del catalizador, sino que se produce la recombinación de ambos disipándose la energía en forma de calor. Esta recombinación puede darse tanto en el seno de la partícula (proceso C) como en la superficie de ésta (proceso D). La recombinación no es favorable, ya que la disminución de pares electrón-hueco da lugar a una disminución de la fotoeficiencia del proceso (Hermann, 1999).

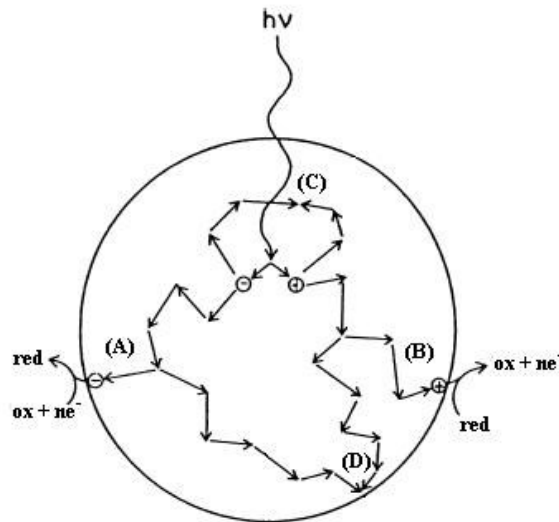
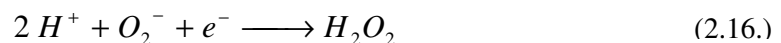


Figura 2.3. Diagrama de los procesos que pueden seguir los pares electrón-hueco (Hermann, 1999).

Cuando la fotocatalisis se lleva a cabo en presencia de oxígeno, éste es el principal aceptor de los electrones (ecuación 2.15.). Mediante esta reacción se producen iones superóxido ( $O_2^-$ ) que pueden reaccionar con electrones dando lugar a radicales hidroxilo (ecuación 2.16. y 2.17.).



Los huecos que llegan a la superficie del fotocatalizador reaccionan con las sustancias adsorbidas, principalmente agua o iones  $OH^-$  generando radicales hidroxilo (ecuación 2.18. y 2.19.). Los radicales hidroxilo serán los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (ecuación 2.1.), lo que constituye el fundamento de la utilización de la fotocatalisis heterogénea en los procesos de descontaminación de aguas.



Existen un gran número de parámetros que influyen en un proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso (Hermann, 1999). Los más importantes son:

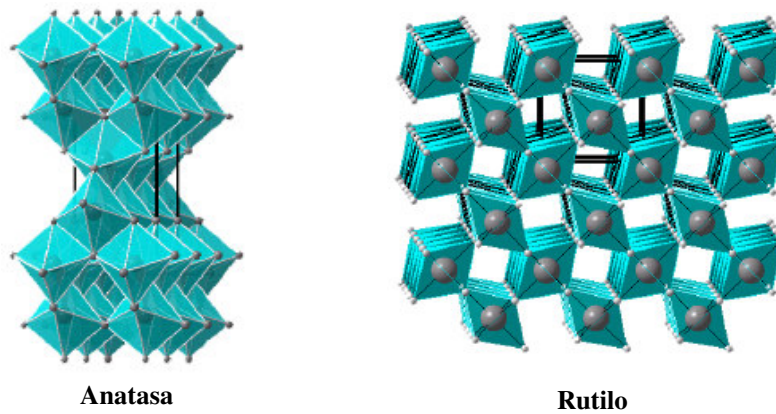
- Masa del catalizador: se ha comprobado que la velocidad de reacción inicial es directamente proporcional a la masa del catalizador, sin embargo, al llegar a cierto valor de dicha masa, la velocidad de reacción se vuelve independiente de la masa del catalizador. Por lo tanto, la masa óptima de catalizador ha de ser elegida de forma que se evite un exceso de catalizador y se asegure la absorción total de los fotones eficientes, es decir, la máxima cantidad de catalizador para la cual son iluminadas todas las partículas.
- Longitud de onda: las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su banda prohibida. Fotocatalizadores como el dióxido de titanio absorben radiación del ultravioleta cercano (alrededor de los 360-365 nm). Por ello, la fotocatalisis heterogénea resulta tan interesante, puesto que se puede emplear la luz solar.
- Temperatura: debido a la activación fotónica, la fotocatalisis no requiere calor para su activación pudiendo operar a temperatura ambiente. Tanto la energía de activación real como la aparente son bajas en un intervalo de temperatura entre 20°C y 80°C. Para temperaturas más altas o más bajas el proceso pierde eficiencia.
- Presencia de oxígeno: el oxígeno es uno de los oxidantes más importantes. Por ello, el oxígeno disuelto en el medio disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco formados, puesto que capta los electrones (ecuación 2.15.) y a su vez genera productos que de nuevo participan en la captación de electrones (ecuación 2.16. y 2.17.).

## 2.4. Óxido de titanio

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los semiconductores que más se emplea como fotocatalizador. Esto es debido a que el dióxido de titanio presenta unas excelentes propiedades ópticas y electrónicas, así como una elevada actividad fotocatalítica, una buena estabilidad química, no toxicidad y un bajo coste.

### 2.4.1. Características del dióxido de titanio

La elevada actividad del  $\text{TiO}_2$  viene dada por su estructura cristalina. El dióxido de titanio puede encontrarse en distintas formas alotrópicas de las cuales la anatasa (A) y el rutilo (R) son las más comunes. Ambas formas pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno de las aristas y ocho compartiendo pares de oxígeno en los vértices), mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) (Peiró, 2003). Estas estructuras se muestran en la figura 2.4.



**Figura 2.4.** Estructura cristalina del dióxido de titanio en sus diferentes fases (Candal y col, 2001a).

La anatasa y el rutilo presentan diferente energía del *band gap*. La anatasa presenta una energía de 3,23 eV, mientras que el rutilo presenta una energía de 3,02 eV (Kabra y col, 2004).

Respecto a las propiedades fotocatalíticas, cabe destacar, que el dióxido de titanio tiene la ventaja de poder utilizar radiación UV solar, debido a que la energía necesaria para excitar electrones y que puedan formarse pares electrón-hueco (energía del *band gap*) es baja. Aunque esta energía es mayor para la anatasa, se ha descrito que esta fase presenta mayor actividad fotocatalítica que el rutilo.

La fase rutilo es la única termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica. La anatasa, por el contrario es metaestable y se transforma irreversiblemente en rutilo por calentamiento. La transformación anatasa-rutilo tiene lugar a temperaturas entre 400 y 1000 °C, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, el contenido de impurezas

o el tamaño de la partícula. Esta transformación involucra ruptura de energía de enlaces, apareciendo por tanto fenómenos de nucleación y crecimiento. Algunos autores han propuesto que una estructura bicristalina, que contenga anatasa y rutilo, tendrá mayor actividad fotocatalítica que las fases puras cristalinas (Mendoza-Anaya y col, 2004).

Otra forma alotrópica del dióxido de titanio es la brookita (B). La brookita es una fase que se obtiene de forma natural y es difícil de sintetizar. Tiene una estructura ortorrómbica en la que cada octaedro tiene tres lados comunes con otros octaedros (Ochoa y col, 2010). Esta fase también es metaestable al igual que la anatasa.

El titanio- $\beta$  ( $Ti\text{-}\beta$ ) es otra forma alotrópica del  $TiO_2$ . El titanio- $\beta$  presenta una estructura monoclinica metaestable. En él dos octaedros de  $TiO_6$  comparten aristas y estas unidos a otros dos por los vértices. Presenta una energía de *band gap* entre 3 y 3,22 eV, y por esta razón presenta actividad fotocatalítica (Zukalová y col, 2005). Algunos autores han propuesto que esta fase puede mejorar las propiedades electroquímicas y catalíticas del  $TiO_2$  (Yu y col, 2005).

Los semiconductores se pueden dopar con impurezas introduciéndose niveles localizados cuya energía se sitúa dentro del *band gap*. El dióxido de titanio tiene una estructura cristalina con unos defectos, vacantes (falta de átomos), que introduce estados localizados ionizables. Las vacantes de oxígeno en la red de  $TiO_2$  son compensadas por la reducción de algunos iones  $Ti^{4+}$  a iones  $Ti^{3+}$ . Estos iones actúan como donadores de electrones, por lo que el dióxido de titanio es un semiconductor tipo n, es decir, el nivel de energía se sitúa cerca de la banda de conducción, transfiriendo electrones a dicha banda (Candal y col, 2001a).

#### 2.4.2. Dióxido de titanio comercial

Existen diversos proveedores que ofrecen óxido de titanio particulado. De todos ellos el más empleado debido a su elevada actividad fotocatalítica es el dióxido de titanio conocido como P25 de Degussa. Este se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas en presencia de hidrógeno y oxígeno a temperatura superior a 1473 K.

El dióxido de titanio P25 consiste en una mezcla de proporción 80:20 de anatasa y rutilo respectivamente, y pequeñas cantidades de otros óxidos ( $SiO_2 < 0,2\%$ ,  $Al_2O_3 < 0,3\%$ ,  $Fe_2O_3 < 0,01\%$ ) y de ácido clorhídrico con una proporción de menos del 0,03%. Es un material no poroso, con una densidad de  $3,7 \text{ g/cm}^3$  y un área BET de  $48 \text{ m}^2/\text{g}$ . Está formado por cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm. que forman agregados de un diámetro aproximado de  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ . (Peiró, 2003)

**Tabla 2.1. Principales proveedores de dióxido de titanio (Candal y col, 2001b).**

Proveedor	$d_p$ (nm.)	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )
Aldrich	150 – 200	9,6
Merck	100 – 200	10
Fisher	100 – 300	8,8
Fluka	100 – 400	9,2
Degussa	30 – 90	48
Hombikat	80 – 100	352

El dióxido de titanio P25 de Degussa presenta un inconveniente cuando se trata de recuperar el fotocatalizador una vez se ha llevado a cabo una reacción. Esta recuperación se puede llevar a cabo mediante sedimentación pero esto no es posible debido a que las partículas de  $TiO_2$  no precipitan. Cuando se intenta recuperar mediante filtración se observa que las partículas de  $TiO_2$  pasan a través de los poros del medio filtrante. Con lo único que se ha conseguido recuperar el dióxido de titanio P25 es mediante centrifugación, pero los costes operativos no hacen rentable el proceso. Para solventar esto se llevan a cabo investigaciones modificando los métodos de síntesis del  $TiO_2$ .

### 2.4.3. Métodos de síntesis de dióxido de titanio

El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxido de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. El rutilo es el más abundante de todos y aparece generalmente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, acompañado por otros minerales como la anatasa o la brookita.

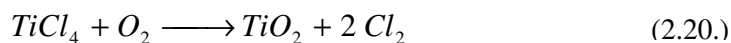
Hay dos métodos principales para la obtención de tetracloruro de titanio (compuesto a partir del cual se obtendrá el  $TiO_2$ ) a partir de las materias primas, el proceso sulfato y el proceso cloro. El último proceso es el más habitual. Se basa en el tratamiento de rutilo con cloro para formar tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) gaseoso. Este compuesto es relativamente fácil de purificar y utilizar para producir dióxido de titanio. Existen diferentes métodos para la preparación de dióxido de titanio. Estos se pueden agrupar en dos grandes grupos: los métodos en fase vapor y los métodos en disolución (Candal y col, 2001b).

➤ Métodos en fase vapor:

- Oxidación en llama: dentro de los métodos en fase vapor es el más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de dióxido de titanio. Este proceso se basa



en la combustión con oxígeno, en una llama, de una mezcla de hidrógeno y  $TiCl_4$ , según se muestra en la ecuación 2.20.



El tamaño de partícula del  $TiO_2$  resultante oscila entre los 10 y los 100 nm y depende del tiempo de residencia en la llama (tiempos más largos conducen a partículas de mayor diámetro). Los productos formados por oxidación en llama son generalmente fases metaestables, siendo el producto mayoritario la anatasa.

- Plasma: los reactivos se vaporizan en un plasma generado por un arco eléctrico o por excitación con radio frecuencias a una temperatura de entre 7000 y 15000 K. Como producto final se obtiene una masa amorfa o metaestable de óxido.
  - Haz de electrones: con este proceso se evapora el óxido sólido y se bombardea con un haz de electrones.
  - Láser: consiste en el calentamiento puntual de sustratos con un láser produciéndose una pirólisis que genera partículas pequeñas con una distribución de tamaños estrecha.
  - Aerosoles: proceso en el cual se prepara una dispersión fina de un precursor líquido en un vapor y a continuación hidrolizar las gotas en una cámara con vapor de agua, calentando para completar la reacción. Se obtienen partículas amorfas.
- Métodos en disolución:

Existen un gran número de métodos para obtener partículas de dióxido de titanio en disolución. En la mayoría de los casos, estos métodos buscan la obtención de partículas submicrométricas con una estrecha dispersión de tamaño. Estos métodos son capaces de producir polvos de gran área superficial.

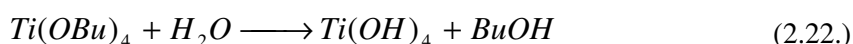
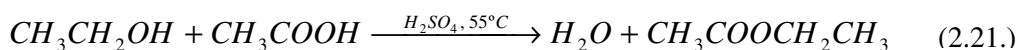
Independientemente de las características de los materiales obtenidos por esta vía, el costo es elevado y no compete con el método de oxidación en llama. Por ello, estos métodos se emplean, esencialmente, para obtener materiales con propiedades características determinadas, para estudios de laboratorio o para preparar precursores de películas de  $TiO_2$  depositadas sobre distintos sustratos.

La mayoría de los métodos en disolución se basan en la técnica sol-gel, la cual consiste en la formación de una suspensión coloidal (sol) y su consiguiente condensación para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores suelen ser tetracloruro de titanio o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente y producen partículas primarias de óxido hidratado (Candal y col, 2001b).

Una de las dificultades en la síntesis del dióxido de titanio a partir de los alcóxidos de titanio es el control de la velocidad de hidrólisis. El método tradicional de hidrólisis se basa en la introducción física de agua en el sistema de reacción. Incluso cuando la disolución de titanio es agitada de manera vigorosa a baja temperatura, la velocidad de hidrólisis es tan rápida que las partículas de titanio precipitan con unos tamaños bastante grandes.

Este método para la síntesis de dióxido de titanio ha sido modificado de distintas formas. Kominami y col, en 1998, sintetizaron  $TiO_2$  mediante la hidrólisis de alcóxido de titanio (IV) en tolueno con agua que se disolvió en el medio en fase gas a elevadas temperaturas. Las reacciones tuvieron lugar en la interfase entre el líquido y el aire. La velocidad de hidrólisis se pudo controlar con la humedad atmosférica o con la presión de vapor del agua.

La modificación del método sol-gel utilizada en el presente proyecto de investigación es la planteada por Zhu y col, en 2005. En este método se lleva a cabo una reacción de esterificación entre ácido acético y etanol (ecuación 2.21.) que permite controlar la hidrólisis del butóxido de titanio (ecuación 2.22.) mediante el agua que se forma.



Para obtener la muestra final de dióxido de titanio, el xerogel se muele adecuadamente y luego se realiza un tratamiento térmico. En este tratamiento se eliminan el exceso de alcohol y ácido y se completa la cristalización.

Las principales ventajas de la técnica sol-gel para la preparación de catalizadores son: se puede obtener catalizadores de elevada pureza, es posible modificar las características físicas, tamaño de poro y distribución de tamaños de poro del sólido resultante (mediante el control del pH, las condiciones de síntesis, ...), en la síntesis de óxidos mixtos con dos o más componentes se puede variar la composición a nivel molecular, y por último, tiene la capacidad de introducir diversos componentes en un único paso lo que la hace especialmente atractiva para la síntesis de óxidos multicomponentes o catalizadores bimetalicos.

### ***3. OBJETIVOS***

---

### **3. OBJETIVOS**

El principal objetivo del presente proyecto de investigación es la mejora de los procesos fotocatalíticos de degradación de compuestos contaminantes de aguas, utilizando dióxido de titanio como catalizador, mediante la modificación de características del proceso en disolución de síntesis del dióxido de titanio conocido como método sol-gel. Para ello se siguen tres pasos:

- Síntesis de diferentes muestras de dióxido de titanio mediante el método sol-gel modificando algunos parámetros de las reacciones de síntesis. Los parámetros que se modifican son: el ácido carboxílico usado para la reacción de esterificación, el catalizador de la reacción de esterificación, la temperatura a la que se realiza la reacción de esterificación, y la temperatura de calcinación de la muestra de dióxido de titanio.
- Caracterización de las diferentes muestras de dióxido de titanio con diferentes técnicas instrumentales. Cada técnica mide una característica distinta de las partículas de dióxido de titanio. Las técnicas usadas son: espectroscopía Raman, difracción de rayos X, análisis textural (adsorción-desorción de nitrógeno) y espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis.
- Estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras de dióxido de titanio evaluada mediante la reacción de degradación de 4-clorofenol con luz ultravioleta.

## ***4. METODOLOGÍA***

---

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales empleados

Los reactivos utilizados para llevar a cabo el procedimiento experimental de este proyecto, clasificados según el proceso para el cual son usados, son:

- Síntesis de dióxido de titanio:
  - Etanol absoluto (EtOH).  $CH_3CH_2OH \geq 99,9\%$  (Scharlau).
  - n-Butóxido de titanio (TNB).  $Ti(OBu)_4 \geq 99\%$  (Acros organic).
  - Ácido acético glacial.  $CH_3COOH \geq 99,8\%$  (Scharlau).
  - Ácido fórmico.  $HCOOH \geq 98\%$  (Scharlau).
  - Ácido sulfúrico.  $H_2SO_4 \geq 95\%$  (Scharlau).
  - Ácido nítrico.  $HNO_3 \geq 60\%$  (Scharlau).
  - Sulfato de calcio.  $CaSO_4 \geq 99\%$  (Sigma-Aldrich),
  
- Reacción de degradación:
  - 4-clorofenol (4-CP).  $C_6H_4ClOH \geq 99\%$  (Panreac síntesis).
  - Aire comprimido puro sintético (Praxair).
  - Ácido sulfúrico.  $H_2SO_4 \geq 95\%$  (Scharlau).
  
- Caracterización:
  - Acetonitrilo (ACN).  $CH_3CN \geq 99\%$  (Scharlau).
  - 4-clorocatecol (4-CC).  $C_6H_3Cl(OH)_2 \geq 97\%$  (Sigma-Aldrich).
  - Hidroquinona (HQ).  $C_6H_4(OH)_2 \geq 98\%$  (Sigma-Aldrich).

Todas las disoluciones se prepararon con Agua Milli-Q.

### 4.2. Síntesis de catalizadores

La instalación experimental utilizada en el presente proyecto para la síntesis de dióxido de titanio (figura 4.1.) está constituida por los siguientes elementos:

- Placa calefactora con agitador magnético: proporciona el calor necesario para realizar la síntesis a la temperatura deseada. El agitador magnético sirve para mantener el sistema de síntesis del catalizador homogéneo y evitar la decantación de los reactivos.

- Vaso de precipitados: actúa como un reactor discontinuo tipo *batch*, es decir, es el lugar donde se producirá la reacción de esterificación, y por tanto la síntesis del catalizador.
- Controlador de temperatura: es un termopar que permite un control de la temperatura de la síntesis.
- Baño de silicona: permite mantener y estabilizar la temperatura homogénea en todos los puntos del medio de reacción.

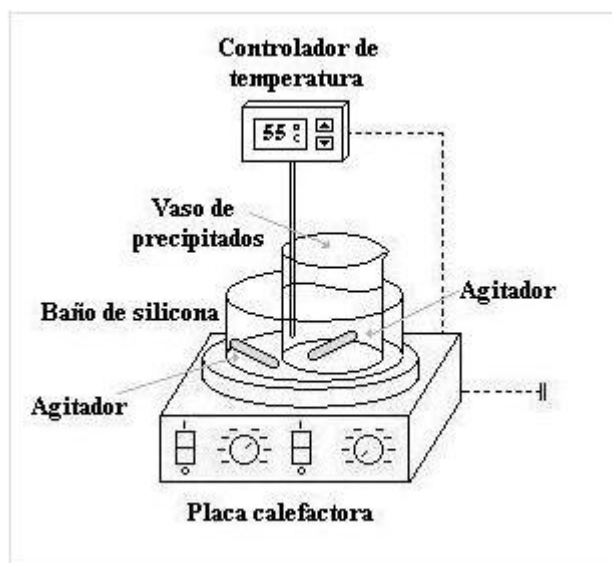
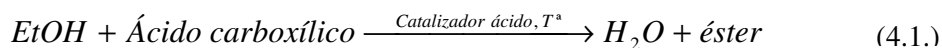
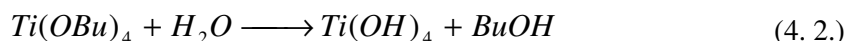


Figura 4.1. Esquema de la instalación experimental de la síntesis de TiO<sub>2</sub>.

Para sintetizar el dióxido de titanio se introducen 75 mL de etanol absoluto y se calientan hasta que alcance la temperatura de la reacción de síntesis deseada. A continuación se añaden 37 mL de n-butóxido de titanio y se deja homogeneizar la mezcla mediante agitación durante aproximadamente 10 minutos. Cuando la mezcla está homogénea se añaden 60 mL del ácido carboxílico (ácido acético o ácido fórmico) y 3 mL del ácido inorgánico que actúa como catalizador de la reacción de esterificación (ácido sulfúrico o ácido nítrico).

Transcurrido un tiempo que depende de los ácidos añadidos y la temperatura elegida, se forma un gel blanquecino, momento a partir del cual se deja dos horas para que se produzca la hidrólisis completa, manteniéndose la agitación. Las reacciones que tienen lugar son dos: la reacción de esterificación (ecuación 4.1.), por la cual se forma el agua, y la reacción de hidrólisis del alcóxido de titanio (ecuación 4.2.), que se da a partir del agua formada.





Una vez que se completan las dos horas de reacción, se deja reposar el gel durante dos horas (sin agitación). Todo este proceso se realiza manteniendo la temperatura de síntesis.

Por último se lleva a cabo una filtración a vacío con un matraz esmerilado. Para ello se lava la mezcla obtenida con abundante etanol, para eliminar restos de síntesis, y se filtra obteniendo un sólido. Este sólido se deja secar en una estufa durante la noche a 90 °C. Una vez seco, se tritura el sólido para convertirlo en un polvo fino y se calcina en una mufla a diferentes temperaturas de calcinación (550, 650 y 750 °C), con una rampa de 1,8°C/min durante 5 horas, formándose así el dióxido de titanio (ecuación 4.3.).



### 4.3. Técnicas de caracterización

Las diferentes muestras de dióxido de titanio que se obtienen se caracterizan para ver sus características con diferentes técnicas. Las técnicas que se han empleado son: espectroscopía Raman, difracción de Rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis y análisis textural (BET) para el cálculo del área superficial.

#### 4.3.1. Espectroscopía Raman

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

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



las frecuencias Raman, son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, e independientes de la radiación incidente.

Los parámetros de medida que se han utilizado para registrar los espectros de las muestras analizadas son:

- Filtro: depende de la intensidad de los picos obtenidos, para picos poco intensos, no se usa filtro, pero para picos muy intensos se usa el filtro D1.
- Agujero (hole): se fija en el valor de 500.
- Tiempo: se hacen barridos de 30 segundos.
- Número de acumulaciones: se repite cada barrido 5 veces.
- Intervalo: el intervalo de medida es entre  $100$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Según las señales que aparecen en el espectro registrado se puede conocer que fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  posee la muestra sintetizada (anatasa, rutilo u otra fase). Las frecuencias características de la anatasa son:  $143 \text{ cm}^{-1}$ ,  $197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $513 \text{ cm}^{-1}$  y  $639 \text{ cm}^{-1}$  (Golubović y col, 2009). Las frecuencias a las que aparece el rutilo son:  $143 \text{ cm}^{-1}$ ,  $447 \text{ cm}^{-1}$ ,  $612 \text{ cm}^{-1}$  y  $826 \text{ cm}^{-1}$  (Swamy y col, 2006). Por último, las frecuencias del titanio- $\beta$  son:  $253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $294 \text{ cm}^{-1}$ ,  $364 \text{ cm}^{-1}$ ,  $436 \text{ cm}^{-1}$ ,  $473 \text{ cm}^{-1}$  y  $551 \text{ cm}^{-1}$  (Zukalová y col, 2005).

#### **4.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)**

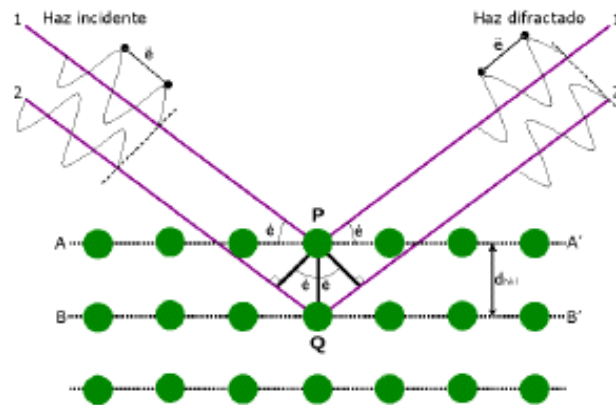
La difracción de Rayos X es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar entre las distintas formas alotrópicas o isomórficas que pueden presentar algunos compuestos. Por este motivo, esta técnica permitirá detectar que tipo de fase hay en cada muestra de dióxido de titanio.

La difracción de Rayos X se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una red de espaciado comparable a la longitud de onda de la radiación.

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

tiene dos componentes, una radiación continua, o de frenado, y otra de rayos X (Rubinson y col, 2000).

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción (figura 4.2.).



**Figura 4.2. Representación del fenómeno de difracción de rayos X.**

Para que tenga lugar dicho fenómeno debe existir una disposición ordenada de átomos y se tienen que cumplir las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg (ecuación 4.4.), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.4.)$$

Donde:

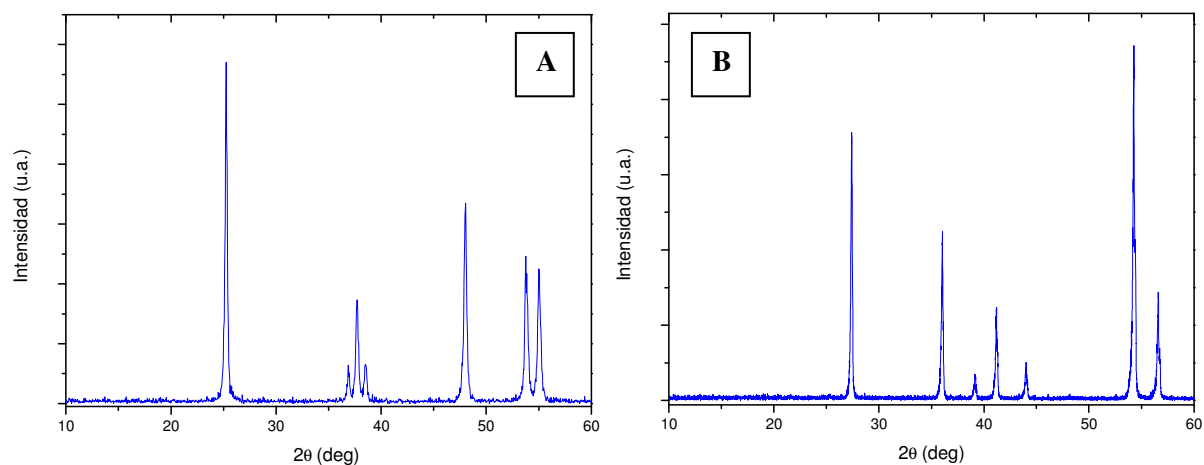
- $n$  es un número entero.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

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

Los resultados que proporcionan estos equipos vienen dados por valores de intensidad de radiación difractada por la muestra frente al ángulo de incidencia,  $2\theta$ , de los rayos X. La representación de estos pares de valores recibe el nombre de difractograma, y es la que permite,

por comparación con los difractogramas de muestras puras, determinar cualitativamente los compuestos que forman la muestra analizada (figura 4.3.).

Los difractogramas de la presente investigación fueron obtenidos con un difractómetro de polvo *Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD*, con ánodo de cobre y monocromador secundario. Se realizan barridos para valores de ángulos  $2\theta$  entre 10 y 60 grados, con un tamaño de paso de  $0,05^\circ$ .



**Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de anatasa pura (A) y de rutilo puro (B).**

### 4.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis

Las transiciones electrónicas entre diferentes niveles energéticos en una molécula están asociados al intervalo de energía correspondiente al espectro UV-visible. Mediante irradiación de la muestra con radiación UV-visible se produce la excitación de un electrón de un estado fundamental a un estado excitado.

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

simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de forma que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción,  $k$ , y dispersión,  $s$  (ecuación 4.5.).

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (4.5.)$$

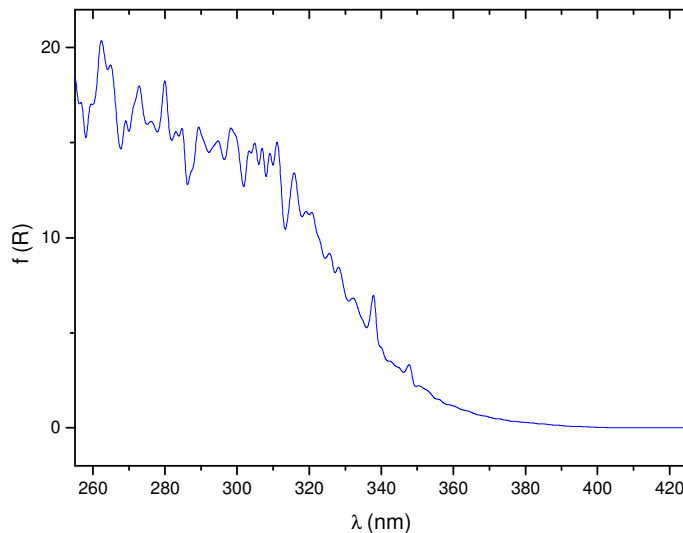
siendo  $R_\infty$  la reflectancia absoluta

En la práctica en vez de emplear la reflectancia absoluta se usa la reflectancia relativa, que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por “un estándar”. La ecuación 4.6. muestra la función de Kubelka–Munk escrita en términos de reflectancia relativa.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} = \frac{k}{s} \quad (4.6.)$$

Los espectros de reflectancia difusa en UV-vis de los materiales sintetizados se han obtenido utilizando un espectrofotómetro *Varian Cary 500 Scan UV-VIS-NIR*. El estándar empleado es el sulfato de bario. Las señales producidas han sido registradas en forma de la función  $f(R)$ , abarcando un intervalo de longitudes de onda de 250 a 550 nm.

En la figura 4.4. se muestra, a modo de ejemplo, el espectro del dióxido de titanio comercial, Degussa P25.



**Figura 4.4.** Espectro de reflectancia difusa en UV-vis de  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25).

#### 4.3.4. Determinación del área superficial (método BET)

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

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

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

El método más utilizado para la determinación de áreas superficiales es el método BET, basado en las isotermas de Brunauer, Emmet y Teller. Esta teoría está basada en la desarrollada por Langmuir y presupone que no existen caminos preferenciales de adsorción ni interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, que las fuerzas de condensación son activas en la adsorción y que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas.

El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual (ecuación 4.7.).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.7.)$$

Donde:

- $V$  es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mm de Hg y 273,15 K) a una presión parcial  $P$ .
- $P$  es la presión parcial de adsorbato.
- $P_0$  es la presión de saturación del nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a 77 K.
- $V_m$  es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.
- $C$  es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial ( $S$ ) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa, se obtiene a partir de la ecuación 4.8.

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad (4.8.)$$

Donde:

- $A$  es el número de Avogadro.
- $M$  es el volumen molar del gas.
- $N$  es el área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0,162 \text{ mm}^2$ ).

En este proyecto de investigación se utilizó este método para determinar el área superficial de las muestras de dióxido de titanio obtenidas por el método sol-gel. El equipo empleado para realizar los análisis ha sido el modelo *Micrometrics Tristar 3000*.

#### 4.4. Estudio de la actividad fotocatalítica

La instalación experimental utilizada en el presente proyecto para el estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras de dióxido de titanio sintetizadas (figura 4.5.) está constituida por los siguientes elementos:

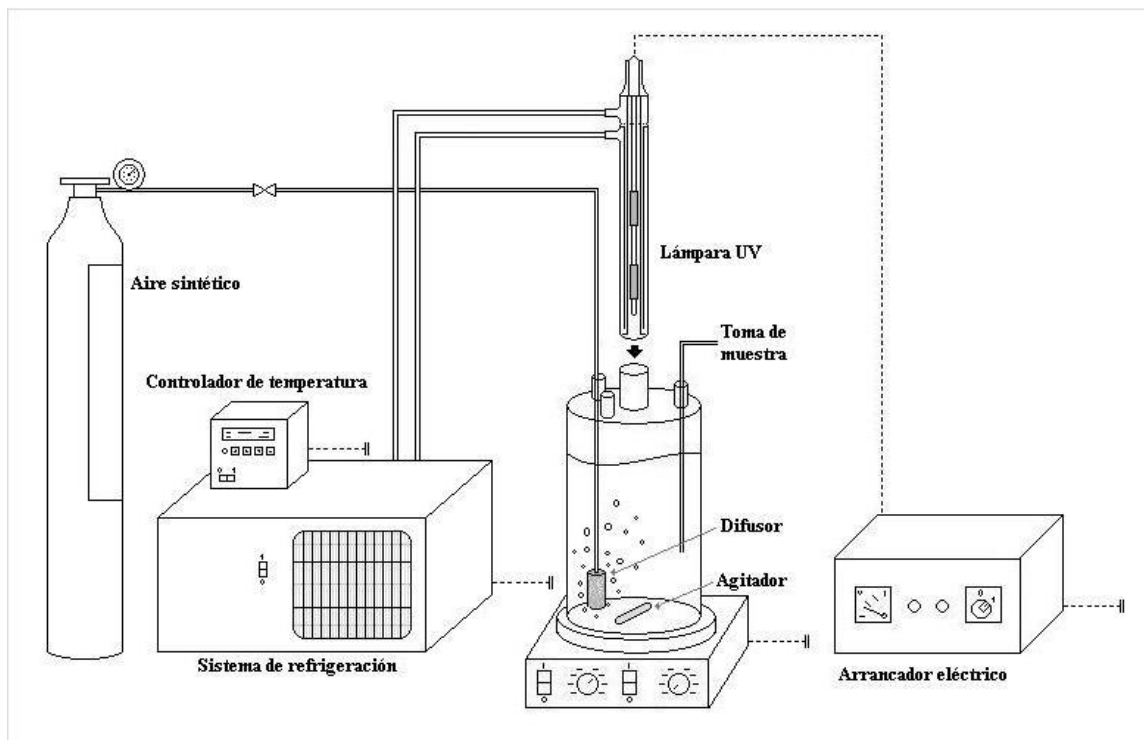


Figura 4.5. Esquema de la instalación experimental del estudio de la actividad fotocatalítica.

- Placa magnética y agitador: sirve para mantener el sistema homogéneo y evitar la decantación del catalizador.
- Reactor de vidrio Pyrex de un litro: consta de una boca central por la que se introduce la lámpara y tres laterales más pequeñas por las que se introduce el dispositivo de toma de muestra y el difusor. Es donde se van a dar las reacciones de fotocatalisis.
- Lámpara de descarga de mercurio de media presión (150 W): es la encargada de producir la radiación con la longitud de onda necesaria para que se produzcan las reacciones fotocatalíticas. Está rodeada por una doble camisa de Pyrex por la que circula una disolución refrigerante de sulfato de cobre 0,01 M cuya función es mantener la temperatura y filtrar la radiación de longitud de onda más energética (menor de 300 nm) evitándose la fotólisis directa.
- Difusor de gases: empleado para proporcionar oxígeno al sistema, que es necesario para degradar los compuestos orgánicos durante la reacción.
- Sistema de refrigeración: tiene asociado un controlador de temperatura. Mantiene la temperatura de la disolución refrigerante de sulfato de cobre 0,01 M en movimiento de forma que la temperatura del sistema de reacción no supere los 25°C.

El procedimiento experimental llevado a cabo es:

En primer lugar, se prepara la disolución del compuesto que se va a degradar, el 4-clorofenol. Se prepara una disolución madre de 4-clorofenol de concentración 1000 ppm. Para cada uno de los ensayos se utilizará esta disolución madre para obtener una disolución de concentración 50 ppm de 4-clorofenol.

Se añade un litro de disolución de 50 ppm de 4-clorofenol al reactor de vidrio. A continuación se mide el pH de la disolución y se modifica con ácido sulfúrico diluido hasta que alcanza un pH=3. Se elige dicho pH porque ya se estudio con anterioridad y se estableció como el pH óptimo.

A continuación se enciende el sistema de refrigeración, fijando la temperatura del controlador de temperatura en 25°C y se enciende la lámpara. Se deja la lámpara encendida durante 15 minutos para que se estabilice la emisión de radiación. Se introduce el difusor, el agitador y el sistema de toma de muestra en el reactor de vidrio. Mientras, se toma una muestra de la disolución de reacción y se añaden 0,5 g del catalizador de TiO<sub>2</sub> sintetizado. Se toma de nuevo una muestra de la disolución de reacción.

Se fija un caudal de aire de unos 0,80 mL/min (STP), y por último se introduce la lámpara en el reactor. En este momento se inicia la reacción fotocatalítica de degradación de 4-clorofenol. Se toman muestras de la disolución de reacción a los 5 minutos de reacción, luego cada 5 minutos hasta los 30 minutos de reacción, luego cada 10 minutos hasta los 60 minutos, luego cada 30 minutos hasta los 120 minutos de reacción y por último cada 60 minutos hasta los 240 minutos. Una vez transcurridos 240 minutos de reacción se apaga la lámpara y se da por finalizada la reacción.

El proceso de degradación del 4-clorofenol (figura 4.6.) es un proceso de oxidación, donde los radicales hidroxilo, formados por la reducción del oxígeno y la oxidación del agua gracias a los pares electrón-hueco (ecuaciones 2.14. a 2.18.), oxidan el 4-clorofenol a hidroquinona y a 4-clorocatecol y estos a su vez se degradan hasta que se convierten en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que ya es un compuesto no contaminante de aguas.

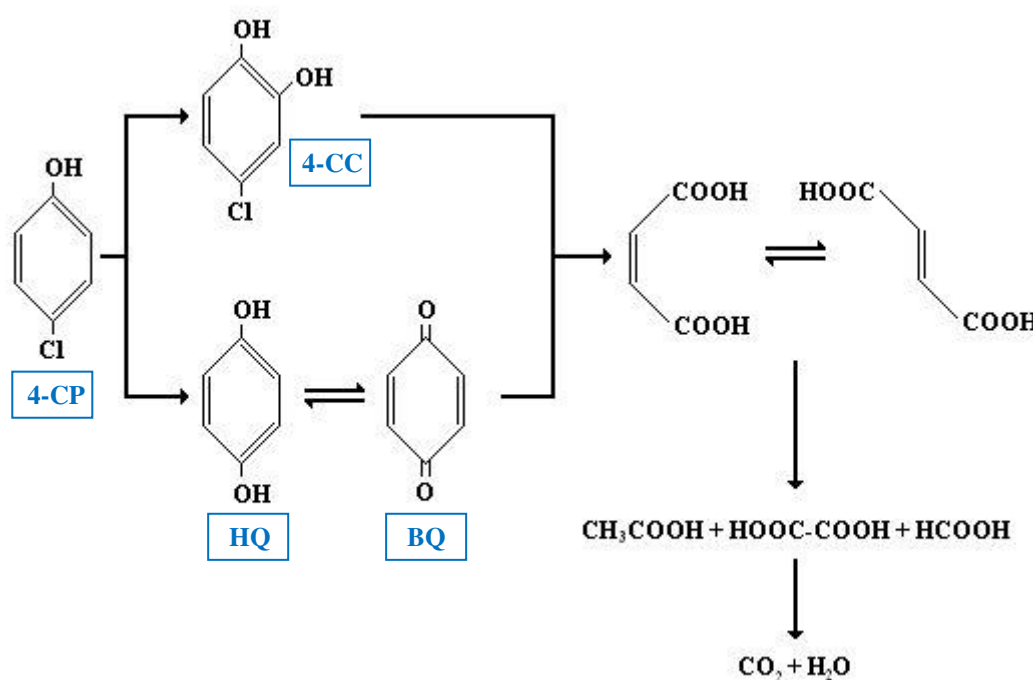


Figura 4.6. Proceso de degradación del 4-clorofenol.

Para determinar cuantitativamente la degradación del 4-clorofenol se utilizó cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Esta técnica es un tipo de cromatografía en columna utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. Al



inyectar la muestra en la columna, los compuestos de la muestra se separan en función de la afinidad relativa entre la fase móvil y la fase estacionaria. El tiempo que tarda un compuesto en recorrer la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa, característica del compuesto cuando en su análisis se emplea una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro de la columna y reduce así su difusión dentro de la columna, mejorando la resolución de la cromatografía. El resultado del análisis se refleja en un cromatograma en el que los picos cromatográficos se identifican con los componentes de la muestra.

El equipo empleado en esta investigación ha sido un *Varian Pro Star 320 Delivery Module*. La columna utilizada es una *Varian C-18* que dispone de una fase estacionaria de sílice y octaldehído, y el detector es de UV-vis.

Para el análisis se seleccionó una fase móvil compuesta por agua y acetonitrilo en una proporción en volumen de 80-20%. El flujo de la fase móvil se fijó en 0,8 mL/min. La longitud de onda del detector se fijó en 280 nm.

Con los cromatogramas se pueden identificar los componentes de la mezcla, pero también se puede calcular la concentración de dichos componentes en la mezcla. Esto último se calcula a partir del área de cada pico del cromatograma. Se realizaron una rectas de calibrado del 4-clorofenol, de la hidroquinona y del 4-clorocatecol para poder determinar la degradación del 4-clorofenol y la evolución de los otros compuestos a lo largo de la reacción.

## ***5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS***

---

## 5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Nomenclatura de las muestras de TiO<sub>2</sub>

La tabla 5.1. recoge la nomenclatura empleada para identificar cada una de las muestras de dióxido de titanio sintetizadas.

Tabla 5.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Variable	Símbolo	Descripción
Ácido carboxílico empleado en la reacción de esterificación	A	Ácido acético glacial
	F	Ácido fórmico
Temperatura a la que se realiza la síntesis	40	Muestra sintetizada a 40°C
	55	Muestra sintetizada a 55°C
	70	Muestra sintetizada a 70°C
Catalizador de la reacción de esterificación	S	Ácido sulfúrico
	N	Ácido nítrico
	SC	Sin catalizador
	CA	Sulfato de calcio*
Temperatura de calcinación	550	Muestra calcinada a 550°C
	650	Muestra calcinada a 650°C
	750	Muestra calcinada a 750°C

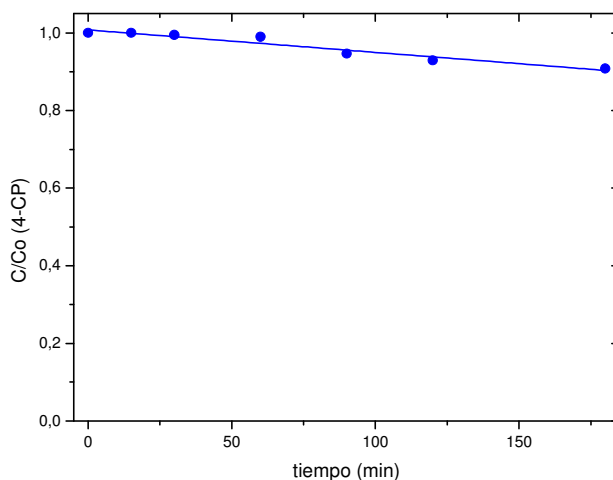
\*El sulfato de calcio no actúa como catalizador de la reacción sino como fuente de iones sulfato.

Según lo indicado en la tabla anterior, el catalizador A-55-N-750, por ejemplo, se corresponde con un dióxido de titanio sintetizado a una temperatura de 55°C usando ácido acético glacial, como ácido carboxílico, y ácido nítrico, como catalizador de la reacción de esterificación, y calcinado a una temperatura de 750°C.

### 5.2. Reacciones de fotolisis

Antes de la realización del estudio del efecto sobre las características del fotocatalizador de los diferentes parámetros modificados del método sol-gel para la síntesis de dióxido de titanio, se llevó a cabo una reacción de control de degradación del 4-clorofenol para comprobar que no se producen reacciones de fotolisis. Estas reacciones consisten en la degradación de compuestos por medio de radiación ultravioleta sin necesidad de un catalizador. Para

comprobarlo se realizó una reacción igual que las explicadas en el apartado 3.4. pero sin la adición del fotocatalizador. De esta forma se puede saber si la degradación se produce por efecto de la luz o por efecto del fotocatalizador.



**Figura 5.1. Reacción de fotólisis de 4-clorofenol.**

Como se puede comprobar en la figura 5.1. la degradación del 4-clorofenol no se produce por la acción de la luz ultravioleta ya que apenas se degrada este compuesto. En conclusión, la degradación del compuesto contaminante de aguas se debe a la actividad del fotocatalizador usado en la reacción.

### **5.3. Caracterización y actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos empleando ácido acético en el proceso de esterificación**

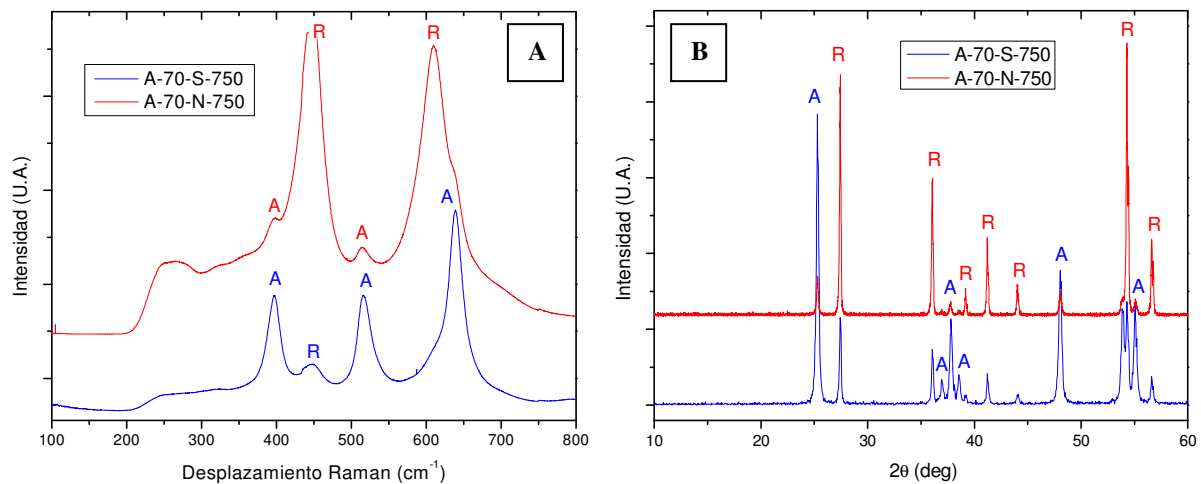
Durante la investigación se realizó un estudio del efecto sobre el dióxido de titanio sintetizado de diferentes parámetros modificados en las reacciones de síntesis y posteriores tratamientos. Para comenzar el estudio se comparan diferentes muestras todas ellas sintetizadas con ácido acético como ácido carboxílico de la reacción de esterificación (ecuación 4.1.).

#### **5.3.1. Efecto del catalizador empleado en la reacción de esterificación**

Primeramente se va a comprobar si hay una influencia significativa del catalizador empleado en la reacción de esterificación en la actividad de los materiales de  $TiO_2$  obtenidos

(ecuación 4.1.). Esta influencia se estudió utilizando como catalizador de la reacción de esterificación el ácido sulfúrico o el ácido nítrico.

En primer lugar se procedió a la caracterización de las fases cristalinas de las muestras mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X.



**Figura 5.2. Espectros Raman (A) y difractogramas de rayos X (B) de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-cat-750. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

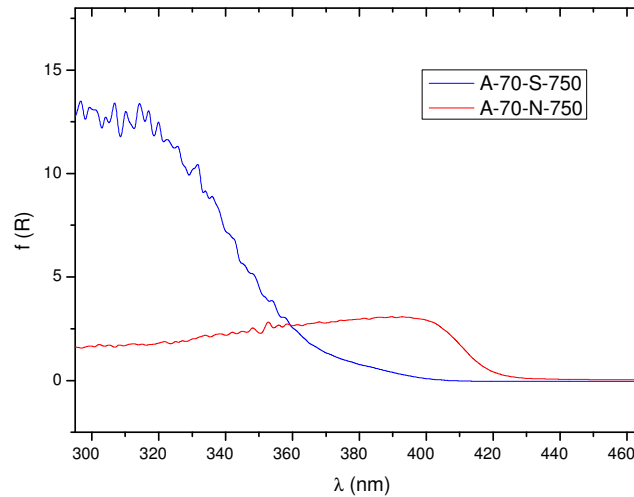
Como se puede observar en la figura 5.2. hay una gran diferencia en las fases cristalinas que aparecen con cada uno de los catalizadores utilizados. Utilizando ácido sulfúrico se obtiene como fase mayoritaria anatasa (A) con una pequeña proporción de rutilo (R), mientras que para el ácido nítrico la fase mayoritaria es la de rutilo con una pequeña proporción de anatasa. Esto puede deberse a que los sulfatos presentes en el medio de reacción, debido al empleo de ácido sulfúrico, estabilicen la anatasa impidiendo que ésta se transforme en rutilo, aunque este tema se tratará con mayor profundidad en el apartado 5.5. del presente proyecto.

Para continuar con la caracterización se midió el área BET de cada una de las muestras y se caracterizaron las muestras mediante espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis.

**Tabla 5.2. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

Ac. carboxílico	Catalizador	$T_{\text{sint}}$ (°C)	$T_{\text{calc}}$ (°C)	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Acético	Sulfúrico	70	750	28,7
Acético	Nítrico	70	750	49,1

El área BET de cada muestra (tabla 5.2.) es diferente, siendo mayor para el caso del uso del ácido nítrico como catalizador. Ambas muestras son amorfas y tienen un área BET similar a la de las muestras comerciales.



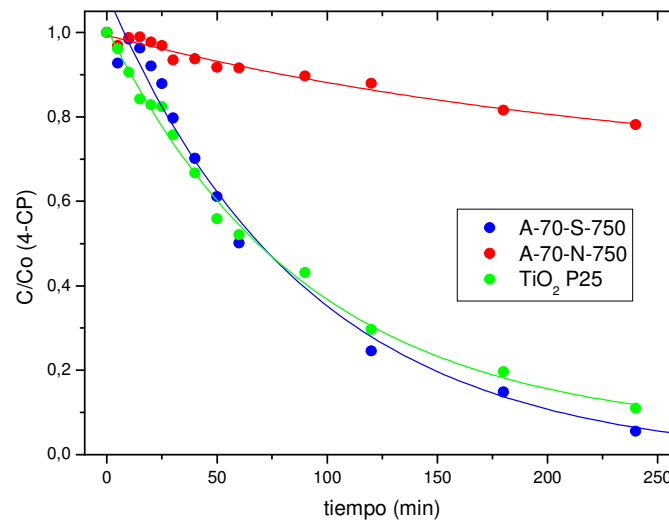
**Figura 5.3. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-cat-750.**

En la figura 5.3. se observan los espectros de reflectancia difusa en UV-vis. Se puede decir que en los materiales en los que se empleó ácido nítrico se desplaza la zona de absorción del dióxido de titanio hacia longitudes de onda mayores, llegando incluso a absorber en el espectro visible. La muestra sintetizada con ácido sulfúrico presenta un espectro similar al del  $\text{TiO}_2$  P25 (figura 4.4.), absorbiendo a longitudes de onda menores de 350 nm (ambas muestras presentan una relación anatasa/rutilo similar). Para menores temperaturas de calcinación se obtienen espectros de reflectancia difusa en UV-vis similares.

Una vez caracterizadas ambas muestras se procede al estudio de su actividad fotocatalítica mediante una reacción de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol.

Como se puede ver en la figura 5.4. la muestra sintetizada utilizando ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación presenta una actividad fotocatalítica baja, degradando menos de un 20% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacción. Esto puede explicarse considerando que esta muestra, aunque presenta un área BET más elevada, también presenta en su estructura cristalina una fase mayoritaria de rutilo, siendo ésta la fase del dióxido de titanio que menos actividad tiene (Kanna y col, 2008).

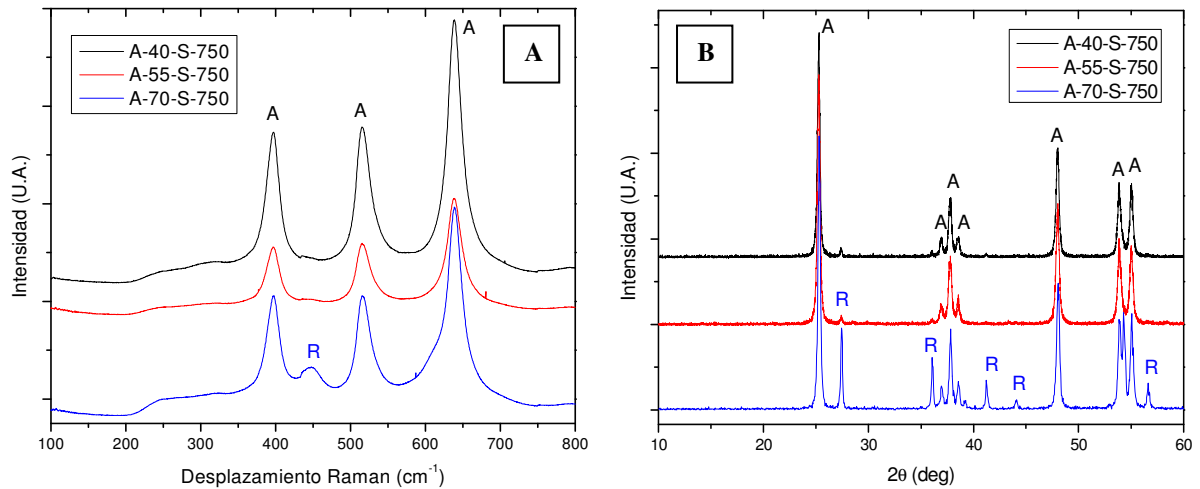
Por el contrario, la muestra de dióxido de titanio sintetizada utilizando ácido sulfúrico como catalizador de la reacción de esterificación del proceso de síntesis presenta una alta actividad fotocatalítica, superando la actividad del dióxido de titanio comercial P25. Esta muestra degrada más del 90% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacción. Aunque esta muestra presenta menor área BET, la mayoría de su estructura cristalina está formada por anatasa, lo que hace que su actividad fotocatalítica sea mayor.



**Figura 5.4.** Degradación fotocatalítica de 4-CP para las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-cat-750 y la muestra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25.

### 5.3.2. Efecto de la temperatura de síntesis y de calcinación

Otra de las variables estudiadas fue el efecto de la temperatura a la que se realizaba las reacciones síntesis de los catalizadores de dióxido de titanio (ecuación 4.1 y 4.2.). Las muestras fueron posteriormente calcinadas a 750 °C, usando como catalizador de la reacción de esterificación ácido sulfúrico. Con estas condiciones se obtuvieron tres muestras de dióxido de titanio, cada una de ellas sintetizada a una temperatura distinta (40, 55 y 70 °C). A continuación se caracterizaron cada una de las muestras.



**Figura 5.5. Espectros Raman (A) y difractogramas de rayos X (B) de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-T<sup>a</sup>-S-750. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

En cuanto a las fases presentes en cada una de estas muestras de dióxido de titanio, como se puede observar en la figura 5.5., a temperaturas de síntesis bajas (40 y 55 °C) se obtiene fase anatasa (A), mientras que para una mayor temperatura de tratamiento de las reacciones de síntesis del dióxido de titanio se obtiene la fase anatasa en su mayoría con una pequeña cantidad de fase rutilo (R).

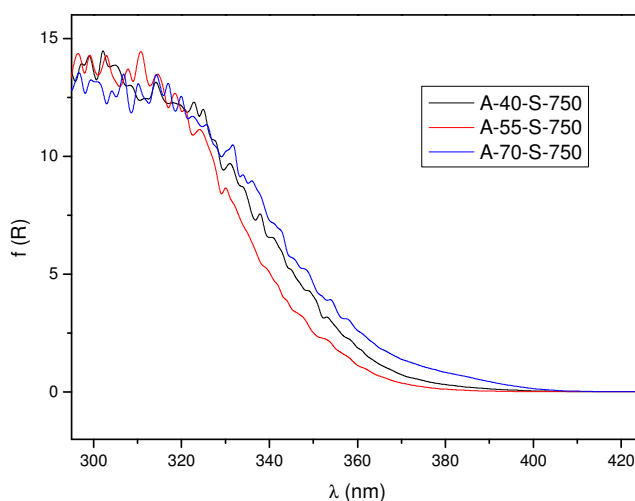
La cinética de la reacción de esterificación (ecuación 4.1.) está influenciada por la temperatura a la que se lleva a cabo dicha reacción. A mayor temperatura, más rápidamente se da la conversión del ácido acético y el etanol a agua y al éster correspondiente (Calvar y col, 2007). Según la cinética, a la temperatura de 70 °C se produce el agua con mayor rapidez que a las otras dos temperaturas. Esta agua se encontrará en el medio e irá hidrolizando el n-butóxido de titanio (ecuación 4.2.) a una velocidad dada. Si hay mayor cantidad de agua de la que se está gastando en la hidrólisis, ésta puede influir en la aparición de reacciones secundarias que den lugar a otros compuestos de titanio que a la hora de calcinar favorezcan la aparición de rutilo en la muestra.

A continuación se caracterizaron las muestras de dióxido de titanio mediante espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis y se realizó un análisis textural (BET) de estas.



**Tabla 5.3. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

Ac. carboxílico	Catalizador	$T_{\text{sint}} (\text{°C})$	$T_{\text{calc}} (\text{°C})$	$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Acético	Sulfúrico	40	750	93,0
Acético	Sulfúrico	55	750	100,9
Acético	Sulfúrico	70	750	28,7

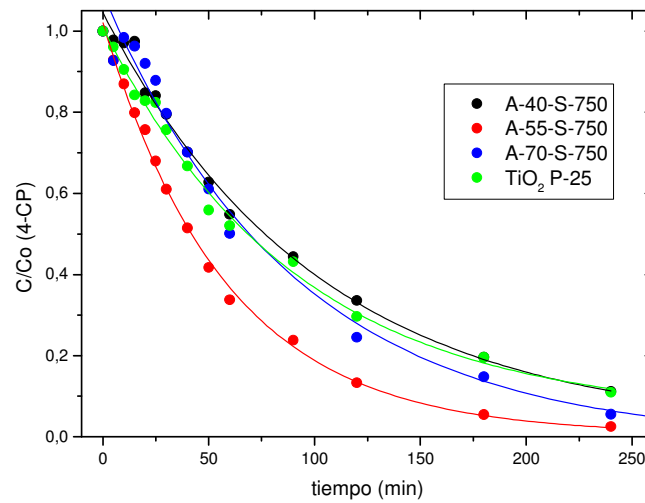


**Figura 5.6. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-T<sup>a</sup>-S-750.**

El área BET de las muestras presenta variación con la temperatura de síntesis (tabla 5.3.). El mayor área BET se obtiene para una temperatura de síntesis de 55 °C, mientras que para una temperatura de síntesis de 70 °C este área es muy pequeña, siendo incluso menor que el área del catalizador de dióxido de titanio comercial más usado, el P25 de Degussa (tabla 2.1.).

Observando los espectros de reflectancia difusa en UV-vis (figura 5.6.) se puede decir que las tres muestras absorben radiación ultravioleta a longitudes de onda menores de 350 nm, estando el máximo de absorción a partir de 300 nm. Estos espectros son similares al espectro de reflectancia difusa en UV-vis del dióxido de titanio comercial (figura 4.4.) no observándose ningún desplazamiento del espectro con respecto al  $\text{TiO}_2$  P25

Al llevar a cabo las reacciones de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, para comparar las diferentes muestras de dióxido de titanio con el dióxido de titanio comercial P25, se obtuvieron los resultados representados en la figura 5.7.



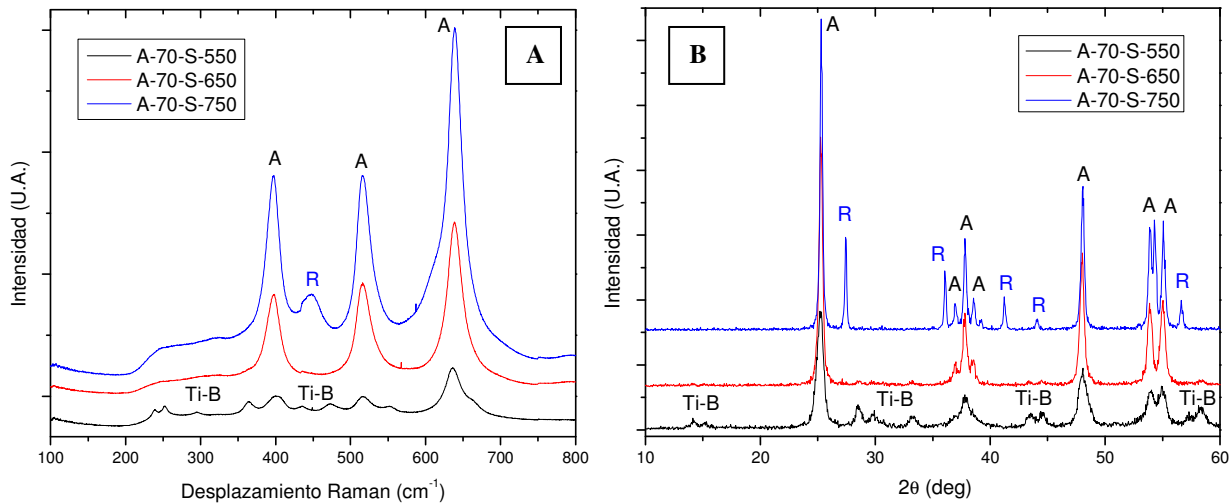
**Figura 5.7. Degradación fotocatalítica de 4-CP para las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-T<sup>a</sup>-S-750 y la muestra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25.**

Como se observa en la figura 5.7. la muestra con mayor actividad es la muestra de dióxido de titanio sintetizada a una temperatura de 55 °C, que permite alcanzar una degradación cercana al 100% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacción, siendo la actividad de esta muestra superior a la del dióxido de titanio comercial. Esta muestra está formada por fase anatasa y es la que presenta un área BET mayor (tabla 5.3.). Estas dos razones pueden ser las responsables de que esta muestra presente mayor actividad.

Hay otra muestra que presenta una actividad superior a la del dióxido de titanio comercial P25. Esta muestra, la sintetizada a 70 °C, permite conseguir una degradación de un 90% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacciones. Al contrario que la muestra de 55 °C, la muestra a 70 °C presenta un área BET pequeña y está compuesta por una fase anatasa y una fase rutilo. Principalmente las muestras con sólo fase anatasa presentan una mayor actividad fotocatalítica, pero algunos autores han demostrado que un dióxido de titanio con dos fases presentes, anatasa y rutilo, presenta una mayor actividad fotocatalítica que cuando el dióxido de titanio presenta una única fase (Zhang y col, 2001; Ding y col, 1997).

Durante la investigación también se realizó un estudio del efecto de la temperatura de calcinación de las muestras de dióxido de titanio sintetizadas. Cada muestra sintetizada se calcinó a tres temperaturas distintas: 550 °C, 650 °C y 750 °C.

En la figura 5.8. se presentan los espectros Raman y difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas a 70 °C, utilizando ácido sulfúrico como catalizador de la reacción de esterificación.



**Figura 5.8. Espectros Raman (A) y difractogramas de rayos X (B) de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-S-T<sup>a</sup>. Las fases cristalinas presentes son: titanio- $\beta$  (Ti-B), anatasa (A) y rutilo (R).**

Como se puede observar (figura 5.8.) a bajas temperaturas de calcinación (550 °C) la muestra de dióxido de titanio presenta fase de anatasa (A) junto con una fase de titanio- $\beta$  (Ti-B). A mayores temperaturas (650 °C) la fase de titanio- $\beta$  desaparece y la muestra está constituida solo por anatasa. Si aumenta la temperatura (750 °C) la fase anatasa se sigue manteniendo pero se empieza a formar la fase rutilo (R). Es decir, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación desaparece la fase titanio- $\beta$  y se forma la fase rutilo manteniéndose la fase anatasa para las tres temperaturas de calcinación.

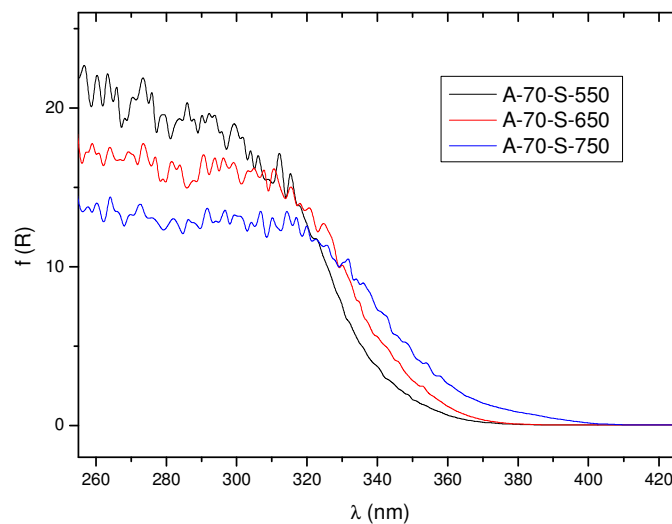
Este proceso de desaparición de la fase titanio- $\beta$  se puede atribuir al calor producido por la combustión de los sulfatos y acetatos que presenta el fotocatalizador antes de su calcinación. Este calor promueve la transformación del titanio- $\beta$  en anatasa (Zhu y col, 2005).

El proceso de aparición de la fase rutilo a mayores temperaturas de calcinación se debe a que la anatasa es una fase metaestable que se transforma irreversiblemente en rutilo por calentamiento al ser este último la única fase estable del dióxido de titanio. Esta transformación se da a altas temperaturas ya que hay una ruptura de enlaces y formación de nuevos enlaces, lo que hace que la energía de activación de la transformación sea elevada. (Mendoza-Anaya y col, 2004).

A continuación se realizó un análisis texturas de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y se realizó una caracterización de éstas mediante espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis.

**Tabla 5.4. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

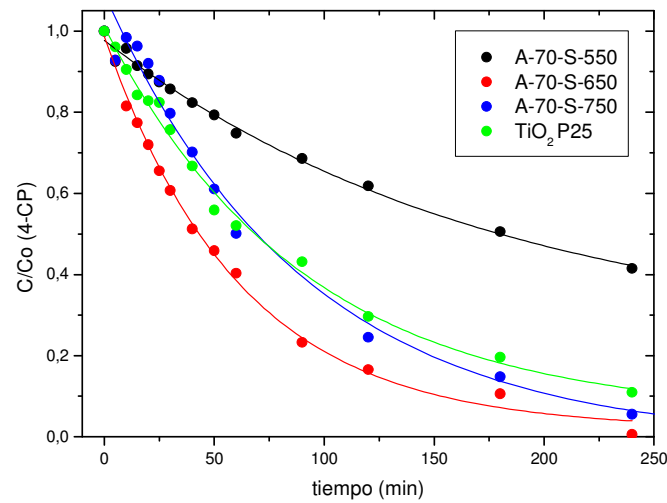
Ac. carboxílico	Catalizador	$T_{\text{sint}}$ (°C)	$T_{\text{calc}}$ (°C)	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Acético	Sulfúrico	70	550	102,8
Acético	Sulfúrico	70	650	49,1
Acético	Sulfúrico	70	750	28,7



**Figura 5.9. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-S-T<sup>a</sup>.**

En la figura 5.9. se puede observar que las tres muestras absorben radiación electromagnética en la misma zona, mayoritariamente en la zona de menos de 300 nm y en la zona comprendida entre 300 y 350 nm siendo ambas dos zonas de la zona del ultravioleta. Comparada con el dióxido de titanio P25 de Degussa (figura 4.4.), las muestras absorben a longitudes de onda similares a las del dióxido de titanio comercial (no hay desplazamiento del espectro).

Para comparar la actividad de cada uno de los catalizadores frente al de un catalizador comercial se llevó a cabo la reacción de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con cada una de las muestras y se comparó con una reacción realizada con el dióxido de titanio comercial P25 de Degussa (figura 5.10.).



**Figura 5.10. Degradación fotocatalítica de 4-CP para las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-S-T<sup>a</sup> y la muestra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25.**

En la figura 5.10. se puede ver que hay dos muestras de dióxido de titanio sintetizadas que degradan mayor cantidad de 4-clorofenol que el dióxido de titanio comercial a un mismo tiempo de reacción. Estas muestras son la A-70-S-650 y la A-70-S-750.

La muestra de dióxido de titanio calcinada a 550 °C presenta una baja actividad, llegando a degradar aproximadamente el 50% del 4-clorofenol. Esto puede ser debido a que esta muestra presenta dos fases, una de titanio- $\beta$  y otra de anatasa. La presencia del titanio- $\beta$  hace que la actividad de este fotocatalizador disminuya a pesar de ser el catalizador que mayor área BET presenta. Además, esta baja actividad fotocatalítica también puede ser debida a que la muestra no esté totalmente cristalizada

La muestra calcinada a 650 °C consigue degradar casi el 100% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacción, resultado mejor que el obtenido con el dióxido de titanio comercial. Esta muestra presenta un área BET muy parecida a la del dióxido de titanio P25, pero la muestra sintetizada presenta sólo fase anatasa, al contrario que la P25 que presenta una mezcla de anatasa y rutilo en proporción 80:20 respectivamente. Por lo tanto, que el fotocatalizador presente una única fase de anatasa hace que la degradación de compuestos contaminantes sea mayor que si presenta más de una fase cristalina.

Cuando se calcina la muestra a una temperatura de 750 °C se consigue degradar aproximadamente el 90% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas, que es más de lo que se consigue degradar con el dióxido de titanio comercial. Con respecto a la temperatura de calcinación de

650°C se produce una disminución de la actividad del catalizador. Esto es debido a que a 750 °C se tiene un dióxido de titanio compuesto por una parte de anatasa y otra de rutilo. El rutilo presenta menos actividad fotocatalítica que la anatasa, de ahí que disminuya la actividad de la muestra. Esta disminución de actividad también se debe a que la muestra calcinada a 750 °C presenta el área BET más pequeña de las tres muestras.

Como ya se comentó en el apartado 3.4. del presente proyecto de investigación, la reacción que se llevaba a cabo para ver la actividad fotocatalítica de las distintas muestras de dióxido de titanio es la degradación de 4-clorofenol. Este proceso de degradación da lugar a la oxidación del 4-clorofenol a hidroquinona y 4-clorocatecol, oxidándose éstos hasta que se convierten en dióxido de carbono (figura 4.6.). Esto se puede observar en la figura 5.11. en la que se muestra como se degrada el 4-clorofenol y aparecen los otros dos compuestos que se degradan con el paso del tiempo.

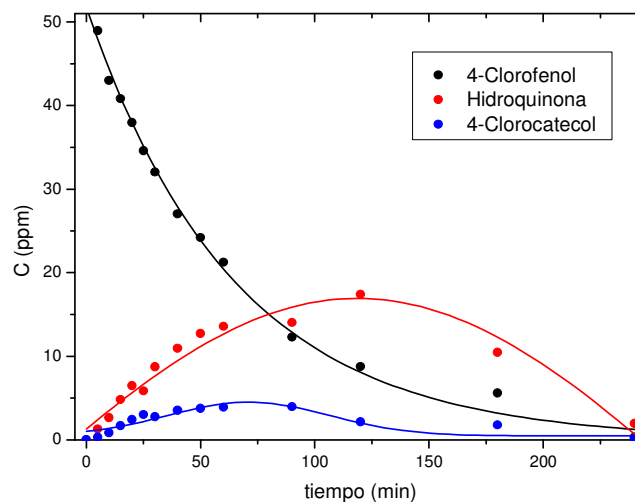
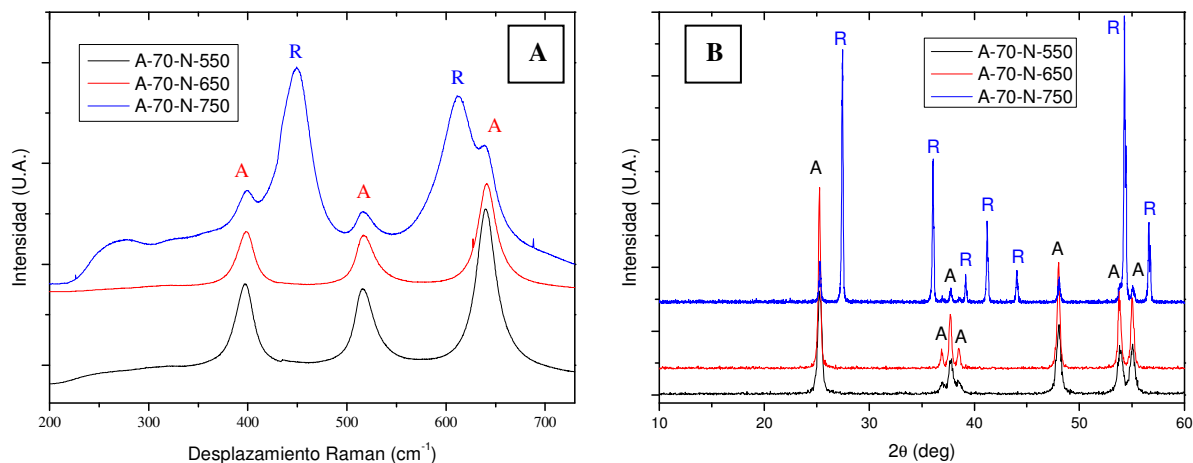


Figura 5.11. Proceso de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando la muestra A-70-S-650.

A partir de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que tanto la temperatura de síntesis como la temperatura de calcinación influyen en las fases que aparecerán en el dióxido de titanio sintetizado. Sin embargo la temperatura de calcinación tiene más efecto sobre las fases predominantes de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y en la actividad de las éstas.

La influencia de la temperatura de calcinación también se puede observar cuando se usa ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación. Los espectros Raman y los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas con ácido nítrico se pueden observar en la figura 5.12.



**Figura 5.12. Espectros Raman (A) y difractogramas de rayos X (B) de las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-N-T<sup>o</sup>. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

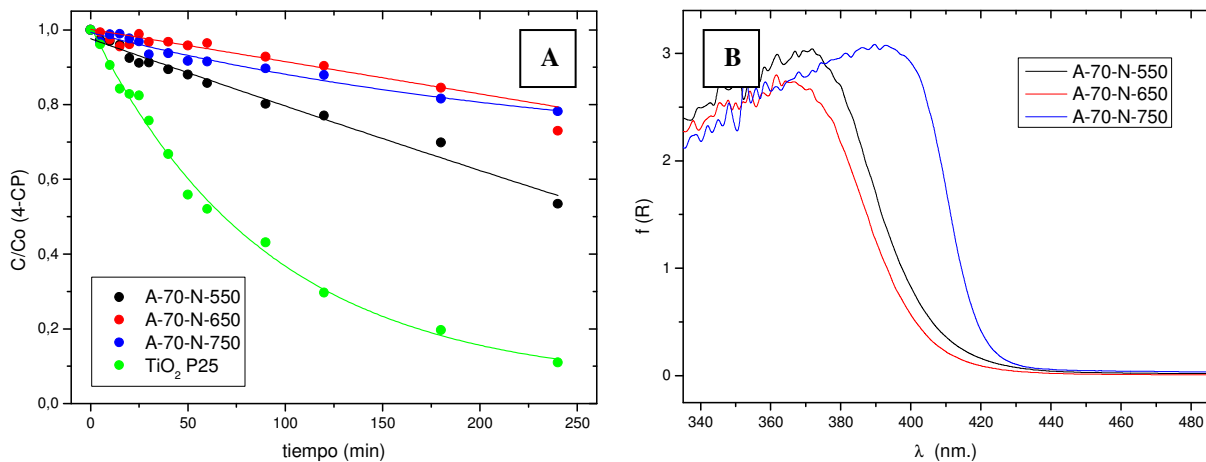
Como se puede observar en la figura 5.12. a bajas temperaturas de calcinación sólo hay fase anatasa (A), pero al aumentar la temperatura de calcinación (750 °C) casi desaparece la fase anatasa transformándose ésta en rutilo (R). A temperaturas altas la anatasa se transforma en rutilo ya que, como se ha indicado anteriormente, éste es termodinámicamente más estable que la anatasa (Mendoza-Anaya y col, 2004)

El área BET de estas muestras se representa a la tabla 5.5. Se puede ver que el área BET se mantiene constante cuando solo hay anatasa, independientemente de la temperatura de calcinación, pero ésta disminuye al aparecer el rutilo a altas temperaturas.

**Tabla 5.5. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

Ac. carboxílico	Catalizador	T <sub>sint</sub> (°C)	T <sub>calc</sub> (°C)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Acético	Nítrico	70	550	97,1
Acético	Nítrico	70	650	101,1
Acético	Nítrico	70	750	49,1

Para las tres muestras obtenidas al emplear ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación se estudió la actividad en la reacción fotocatalítica de degradación de 4-clorofenol y se comparó con la obtenida con  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 de Degussa). Los resultados obtenidos se representan en la figura 5.13. En esta misma figura se encuentran los espectros de reflectancia difusa en UV-vis de estas muestras donde se puede observar lo explicado en el apartado 5.3.1 (figura 5.3.). Cuando se usa ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación se desplaza la zona de absorción del fotocatalizador hacia longitudes de onda mayores.



**Figura 5.13. Degradación fotocatalítica de 4-CP (A) para las muestras de  $\text{TiO}_2$  A-70-N-T<sup>a</sup> y la de  $\text{TiO}_2$  comercial P25, y espectros de reflectancia difusa en UV-vis (B) de las muestras A-70-N-T<sup>a</sup>.**

Aunque las muestras A-70-N-550 y A-70-N-650 están constituidas por anatasa, estas presentan una actividad fotocatalítica baja.

La temperatura de calcinación influye en la aparición de la una fase cristalina u otra en las muestras de dióxido de titanio sintetizadas, sean estas sintetizadas usando ácido sulfúrico como catalizador de la reacción de esterificación (ecuación 4.1.) o usando ácido nítrico.

## 5.4. Caracterización y actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos empleando ácido fórmico en el proceso de esterificación

Para continuar con el estudio se compararon diferentes muestras todas ellas sintetizadas empleando ácido fórmico como ácido carboxílico de la reacción de esterificación (ecuación 4.1.).

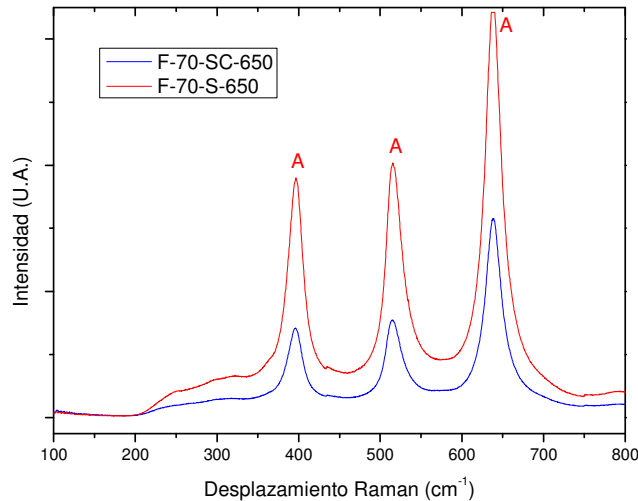
### 5.4.1. Efecto del uso de catalizador en la reacción de esterificación

Como se ha visto en el apartado 5.3.1 el catalizador utilizado en la reacción de esterificación de la síntesis del dióxido de titanio ejerce una fuerte influencia sobre la actividad fotocatalítica y otras propiedades del fotocatalizador. El ácido fórmico permite no emplear catalizador inorgánico en su esterificación aunque su uso acelera la velocidad de reacción. Por esta razón con ácido fórmico se va a estudiar la ausencia de catalizador. Para ello se llevó a cabo

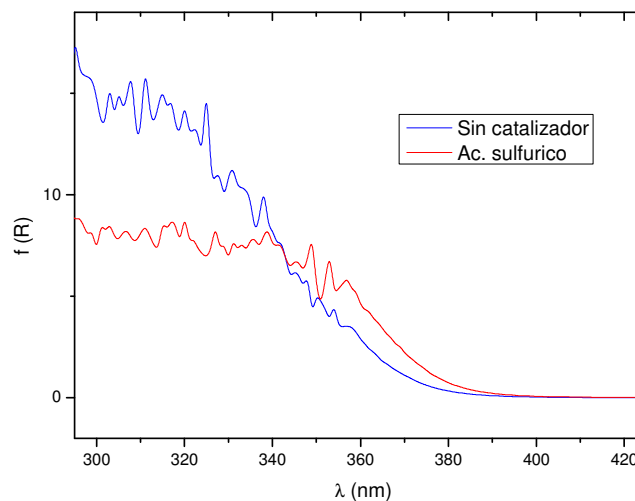


una síntesis de muestras utilizando como catalizador de la reacción de esterificación ácido sulfúrico y no usando ningún tipo de catalizador.

En la figura 5.14. y 5.15. se muestran los espectros Raman y espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $TiO_2$  obtenidas usando ácido sulfúrico y sin usar catalizador.



**Figura 5.14. Espectros Raman de las muestras de  $TiO_2$  F-70-cat-650. La fase cristalina presente es anatasa (A).**



**Figura 5.15. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $TiO_2$  F-70-cat-650.**

Como se puede observar en la figura 5.14. el uso o no del catalizador en la reacción de esterificación (ecuación 4.1.) no supone ningún cambio en la estructura cristalina del dióxido de titanio para las condiciones usadas. Aunque, como se verá en el apartado 5.5. del presente proyecto de investigación, para mayores temperaturas de calcinación el uso o no de catalizador sí que tiene un efecto en la estructura cristalina del dióxido de titanio.

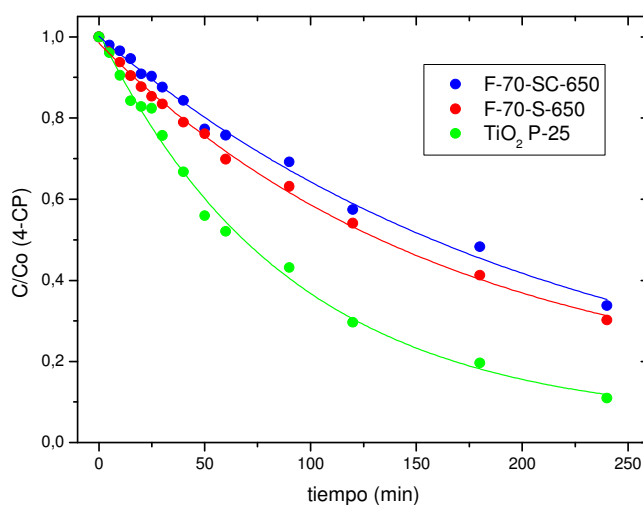
El hecho de que se haya usado o no catalizador desplaza ligeramente la longitud de onda a la que absorbe el dióxido de titanio (figura 5.15.). Ambas muestras absorben a longitudes de onda inferiores a 350 nm, similar a la longitud de onda a la que absorbe de dióxido de titanio comercial P25 (figura 4.4.).

El área BET (tabla 5.6.) tampoco se ve significativamente afectada (ambas muestras presentan un área BET similar) por la utilización de un catalizador en la reacción de esterificación durante la síntesis del dióxido de titanio por el método sol-gel.

**Tabla 5.6. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

Ac. carboxílico	Catalizador	$T_{sint}$ (°C)	$T_{calc}$ (°C)	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )
Fórmico	Sulfúrico	70	650	33,8
Fórmico	Sin catalizador	70	650	42,7

Por último, se llevó a cabo la reacción fotocatalítica de degradación del 4-clorofenol para estudiar el efecto del uso o no de catalizador sobre la actividad fotocatalítica de las muestras.



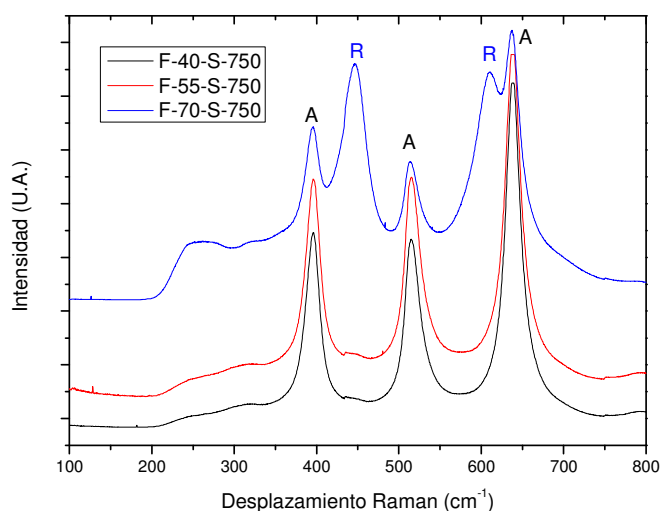
**Figura 5.16. Degradación fotocatalítica de 4-CP para las muestras de  $TiO_2$  F-70-cat-650 y la muestra de  $TiO_2$  comercial P25.**

En la figura 5.16. se puede ver que el uso o no de catalizador tampoco afecta significativamente a la actividad del fotocatalizador de dióxido de titanio ya que para ambas muestras se obtiene una actividad similar, degradándose aproximadamente un 60% del 4-clorofenol al cabo de 4 horas de reacción.

Estas muestras presentan una actividad inferior que el dióxido de titanio comercial P25, a pesar de que la estructura cristalina es solo de anatasa y que la superficie específica es similar a la del dióxido de titanio P25 de Degussa (tabla 2.1.). Esto puede ser debido al uso de ácido fórmico como ácido carboxílico en la reacción de esterificación, estudio que se realizará en el apartado 5.4.3. del presente proyecto de investigación.

### 5.4.2. Efecto de la temperatura de síntesis y de calcinación

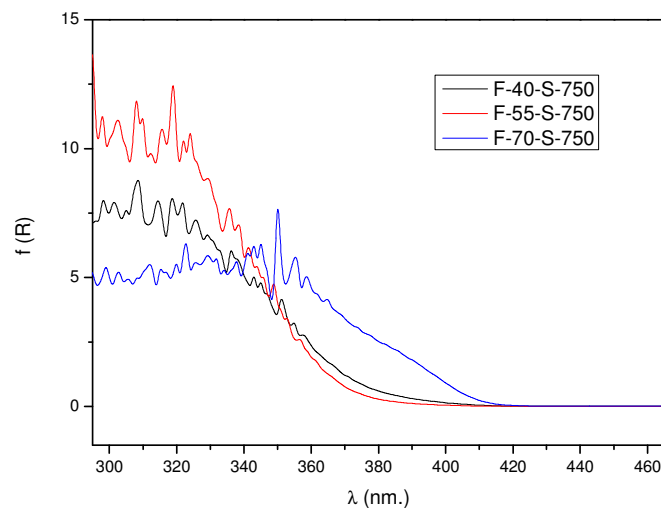
Al igual que en el caso de las síntesis llevadas a cabo empleando ácido acético como ácido carboxílico de la reacción de esterificación, se realizó un estudio del efecto de la temperatura a la que se realizan las reacciones de síntesis sobre las fases que aparecen en el dióxido de titanio obtenido. Para ello se sintetizaron tres muestras de  $TiO_2$  a tres temperaturas distintas (40, 55 y 70 °C) y se calcinaron a una temperatura de 750 °C. Como catalizador de la reacción de esterificación se usó ácido sulfúrico. La caracterización de las fases presentes en cada una de las muestras se realizó mediante espectroscopía Raman.



**Figura 5.17. Espectros Raman de las muestras de  $TiO_2$  F-T<sup>a</sup>-S-750. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

En la figura 5.17. se puede observar que los resultados obtenidos son análogos a los obtenidos cuando se usaba ácido acético. A bajas temperaturas de síntesis (40 y 55 °C) aparece una única fase anatasa (A), pero esta fase no es estable al aumentar la temperaturas de síntesis. A mayor temperatura (70 °C) el dióxido de titanio presenta fase anatasa y fase rutilo (R). Esto puede ser debido a que a altas temperaturas se genera agua con mayor rapidez, produciéndose un exceso de agua que no reacciona con el n-butóxido de titanio (ecuación 4.2.). Esta agua en exceso puede llevar a la aparición de reacciones secundarias que den lugar a compuestos que favorezcan la aparición de rutilo en la muestra.

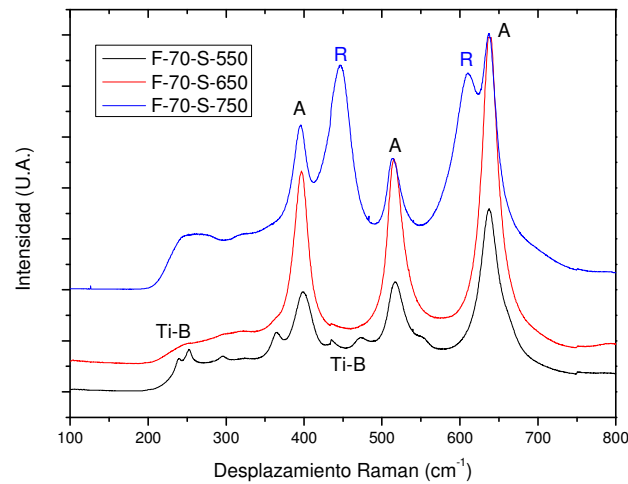
Los espectros de reflectancia difusa en UV-vis de estas tres muestras se representan en la figura 5.18.



**Figura 5.18. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $TiO_2$  F-T<sup>a</sup>-S-750.**

Observando los espectros de reflectancia difusa en UV-vis (figura 5.18.) se puede ver que para altas temperaturas de síntesis (70°C) hay un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Esto es debido a que esta muestra presenta rutilo que absorbe a mayores longitudes de onda.

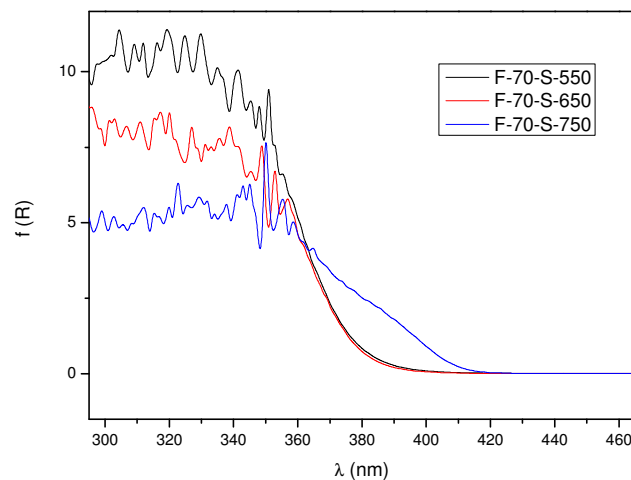
A continuación se realizó un estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre algunas propiedades del dióxido de titanio sintetizado. La muestra se calcinó a tres temperaturas distintas: 550, 650 y 750 °C.



**Figura 5.19. Espectros Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2$  F-70-S-T<sup>a</sup>. Las fases cristalinas presentes son: titanio- $\beta$  (Ti-B), anatasa (A) y rutilo (R).**

Como se puede observar en los espectros Raman mostrados en la figura 5.19. a temperaturas de calcinación bajas, 550 °C, la muestra de dióxido de titanio presenta una fase anatasa (A) junto con una fase de titanio- $\beta$  (Ti-B). Al aumentar la temperatura el titanio- $\beta$  desaparece quedando una única fase anatasa. Si se sigue aumentando la temperatura (750 °C) aparece una nueva fase, el rutilo (R). Esto es debido a que la única fase estable del dióxido de titanio es el rutilo, y al ser la anatasa una fase metaestable, ésta se transforma irreversiblemente en rutilo por calentamiento (Mendoza-Anaya y col, 2004).

El espectro de reflectancia difusa en UV-vis de cada una de las muestras sintetizadas a distinta temperatura de calcinación está representado en la figura 5.20.



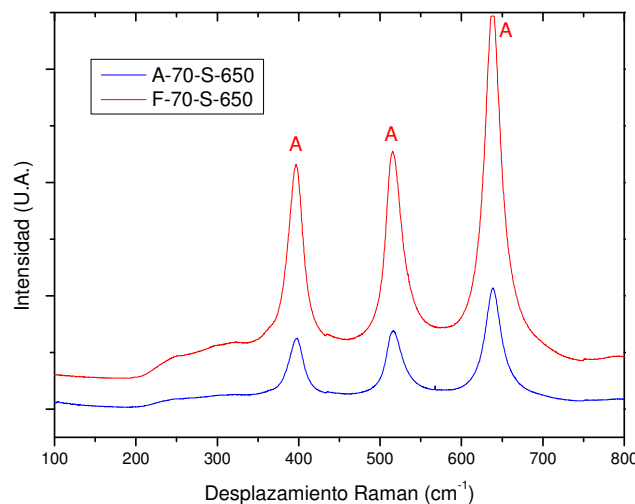
**Figura 5.20. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  F-70-S-T<sup>a</sup>.**

Cuando se usa ácido fórmico, el efecto de las temperaturas es similar a cuando se usa ácido acético. La temperatura de síntesis ejerce una pequeña influencia en las fases que aparecerán en el dióxido de titanio sintetizado. Por el contrario la temperatura de calcinación sí ejerce una gran influencia en las fases predominantes del  $TiO_2$  y en la actividad de las muestras.

### 5.4.3. Comparativa entre el uso del ácido acético y del ácido fórmico

Durante el estudio del efecto de los parámetros modificados sobre las características y la actividad de las muestras de dióxido de titanio sintetizadas se ha podido observar que el uso de un ácido carboxílico u otro influye en las propiedades de las muestras sintetizadas. Por ello se presenta a continuación una comparación de dos muestras sintetizadas utilizando dos ácidos carboxílicos diferentes, el ácido acético glacial y el ácido fórmico.

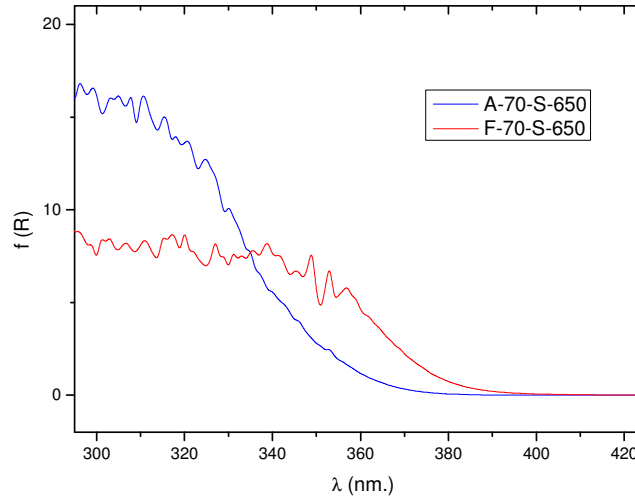
Una vez sintetizadas las muestras se caracterizaron con la espectroscopía Raman para hallar la estructura cristalina que presentan ambas muestras y a continuación se caracterizó con espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis.



**Figura 5.21. Espectros Raman de las muestras de  $TiO_2$  ácido-70-S-650. La fase cristalina presente es anatasa (A).**

Como se puede observar en la figura 5.21. la estructura cristalina de las muestras es la misma para ambas. Las muestras presentan una única fase anatasa (A) independiente del ácido carboxílico usado en la síntesis. Para otras temperaturas de síntesis y/o temperaturas de

calcineración tampoco se observa ningún cambio en la fase predominante al usar un ácido carboxílico u otro.



**Figura 5.22. Espectros de reflectancia difusa en UV-vis de las muestras de  $TiO_2$  ácido-70-S-650.**

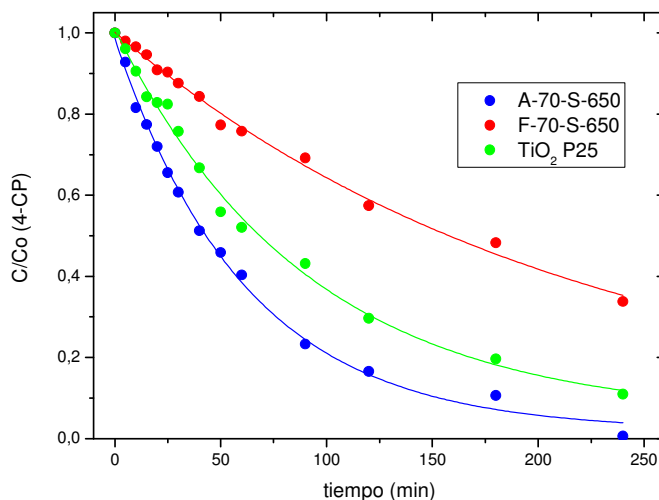
Cuando se usa ácido acético como ácido carboxílico en la reacción de esterificación (figura 5.22.) se observa que las longitudes de onda que absorbe el catalizador son similares a las que se absorbe el dióxido de titanio comercial P25 (figura 4.4.), pero cuando se utiliza ácido fórmico se absorbe a mayores longitudes de onda (hasta de 400 nm).

El área BET si se ve afectada por la utilización de un ácido carboxílico u otro en la reacción de esterificación en la síntesis del dióxido de titanio por el método sol-gel, como puede observarse en la tabla 5.7.

**Tabla 5.7. Área BET de las muestras de dióxido de titanio.**

Ac. carboxílico	Catalizador	$T_{sint}$ (°C)	$T_{calc}$ (°C)	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )
Acético	Sulfúrico	70	650	49,1
Fórmico	Sulfúrico	70	650	33,8

Por último, se llevó a cabo la reacción fotocatalítica de degradación del 4-clorofenol para estudiar el efecto del ácido carboxílico sobre la actividad fotocatalítica de las muestras de dióxido de titanio.



**Figura 5.23. Degradación fotocatalítica de 4-CP para las muestras de  $\text{TiO}_2$  ácido-70-S-650 y la muestra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25.**

Se puede observar en la figura 5.23. que el uso de un ácido u otro si afecta a la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio. El dióxido de titanio sintetizado usando ácido acético como ácido carboxílico de la reacción de esterificación presenta una actividad fotocatalítica mayor que el dióxido de titanio comercial, degradando casi el 100% del 4-clorofenol a las 4 horas de reacción. Por el contrario, el dióxido de titanio sintetizado usando ácido fórmico presenta una actividad menor que la del dióxido de titanio comercial, degradando un 60% del 4-clorofenol a las 4 horas de reacción.

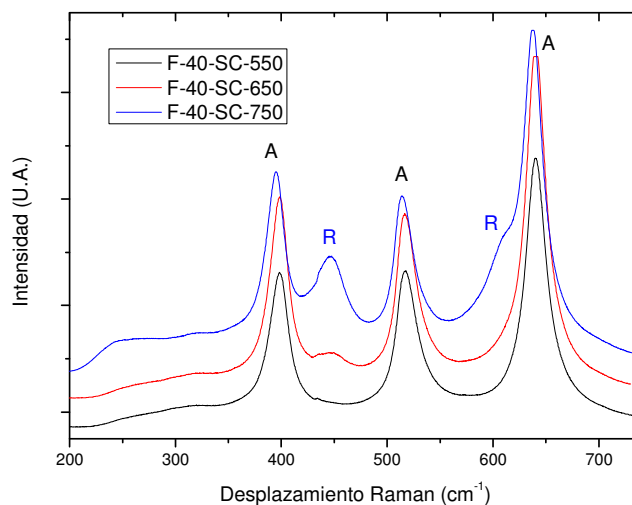
## 5.5. Efecto de la presencia de sulfatos en el medio de reacción

A lo largo de los apartados anteriores se ha podido observar diferencias significativas en las fases cristalinas que presentaba el dióxido de titanio obtenido cuando en el medio de reacción durante la síntesis había presentes iones sulfato. Estos sulfatos modifican de algún modo la transformación de la anatasa a rutilo por efecto de la temperatura, haciendo la transición a rutilo más lenta o a mayor temperatura. Para ver esto se realizaron diferentes síntesis utilizando diferentes catalizadores de la reacción de esterificación ya que uno de ellos, el ácido sulfúrico, es la fuente de sulfatos. Las condiciones de síntesis que se utilizaron fueron: como ácido carboxílico se usó ácido fórmico, ya que este ácido no necesita de catalizador para que la reacción de esterificación tenga lugar; y la temperatura de las reacciones de síntesis se



mantuvo constante a 40 °C. En cuanto a la temperatura de calcinación de las muestras, cada muestra se calcina a tres temperaturas distintas (550, 650 y 750 °C) para poder comparar y comprobar si se formaba rutilo a altas temperaturas o si se mantenía estable la anatasa.

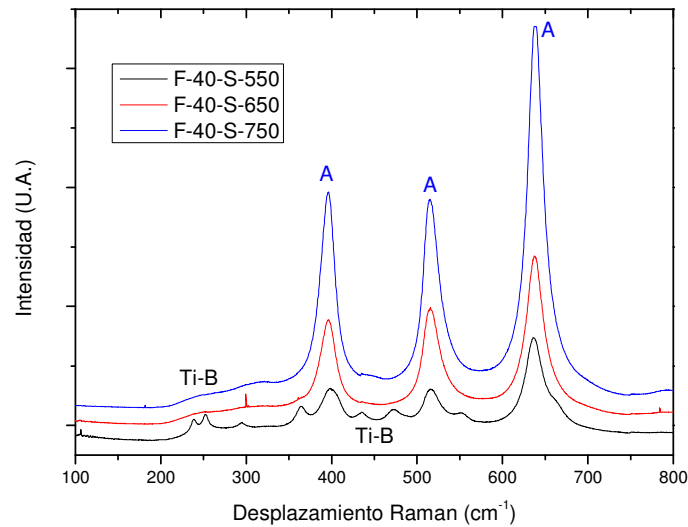
En primer lugar se llevo a cabo una síntesis sin utilizar ningún tipo de catalizador. De esta forma se produce la reacción sin que en el medio de reacción halla ningún tipo de ión que interfiera en la síntesis del dióxido de titanio. Estas muestras se caracterizaron con la espectroscopía Raman para conocer su estructura cristalina.



**Figura 5.24. Espectros Raman de las muestras de  $TiO_2$  F-40-SC-T<sup>a</sup>. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

En la figura 5.24. se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, la anatasa (A) se va transformando en rutilo (R). A bajas temperaturas (550 °C) solo hay fase anatasa, pero si aumenta la temperatura de calcinación (650 y 750 °C) la estructura cristalina ya no es monofásica, sino que tiene dos fases, una de anatasa y otra de rutilo, siendo la mayoritaria la anatasa para ambas temperaturas.

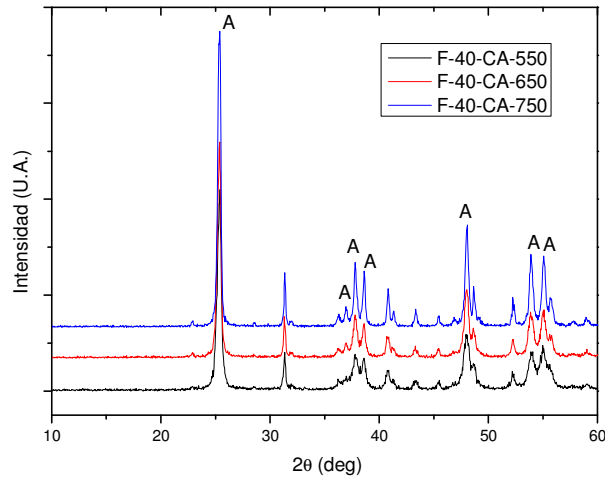
A continuación se llevó a cabo una síntesis utilizando como catalizador ácido sulfúrico. Este ácido actúa como fuente de sulfatos. Esta muestra también se calcinó y se caracterizó por espectroscopía Raman.



**Figura 5.25. Espectros Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2$  F-40-S-T<sup>a</sup>. Las fases cristalinas presentes son: titanio- $\beta$  (Ti-B) y anatasa (A).**

En la figura 5.25. se puede observar que los sulfatos que hay en el medio de reacción hacen que a bajas temperaturas de calcinación (550 °C) sea estable el titanio- $\beta$  (Ti-B). A mayores temperaturas de calcinación solo hay una única fase anatasa (A) que es estable incluso a 750 °C. Los sulfatos del medio de reacción hacen que la anatasa se estabilice y no se transforme en rutilo por efecto de la temperatura.

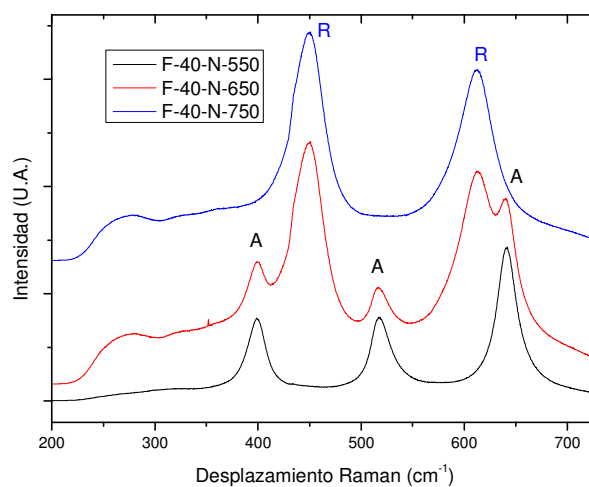
Para comprobar que los resultados obtenidos en la figura 5.25. son debidos a la existencia de sulfatos en el medio de reacción, se realizó una síntesis sin utilizar ningún tipo de catalizador pero añadiendo al medio de reacción sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) en proporción estequiométrica con respecto a cuando se añadía ácido sulfúrico (esto se hace para que en el medio de reacción haya la misma cantidad de iones sulfato y puedan compararse ambas muestras, sintetizada con ácido sulfúrico y con sulfato de calcio). Esta muestra se calcinó y se caracterizó mediante difracción de rayos X. Esta muestra también se caracterizó mediante espectroscopía de Raman, como las muestras anteriores, pero las señales obtenidas en los espectros Raman no mostraban con claridad que fases cristalinas presentaba el dióxido de titanio.



**Figura 5.26. Difractogramas de rayos X de las muestras de  $\text{TiO}_2$  F-40-CA-T<sup>a</sup>. La fase cristalina presente es anatasa (A).**

Como se puede apreciar en la figura 5.26. para cualquier temperatura de calcinación la muestra presenta una única fase anatasa (A). Esto indica que los sulfatos presentes en el medio de reacción son los responsables de estabilizar la anatasa del dióxido de titanio. En esta figura hay una serie de señales no etiquetadas. Éstas representan restos de sulfato de calcio que se ha quedado atrapado dentro de la red cristalina del dióxido de titanio. Las difracciones del  $\text{CaSO}_4$  se obtienen a  $32^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $59^\circ$ .

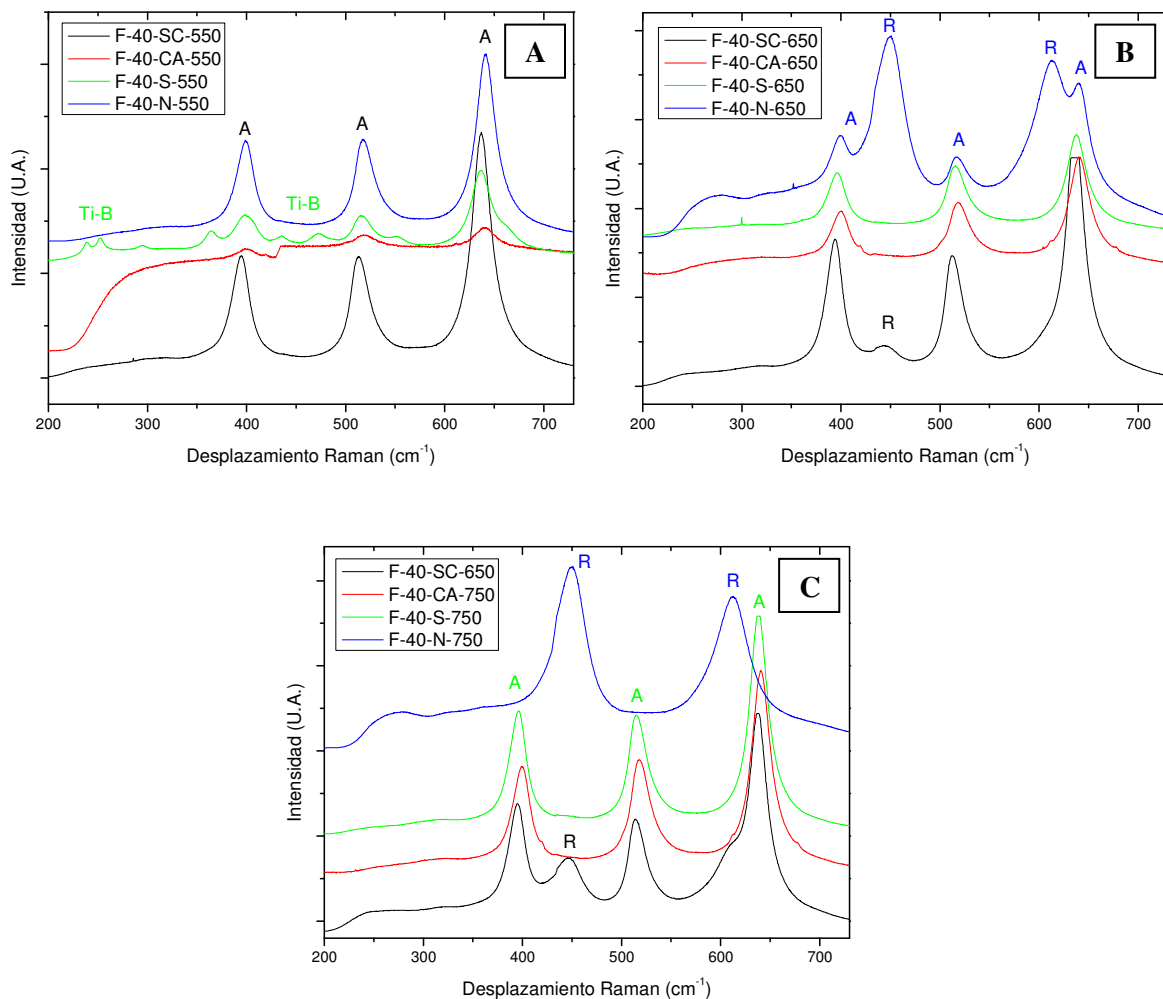
Para terminar con el estudio del efecto de los sulfatos presentes en el medio de reacción se llevo a cabo la síntesis de una muestra de  $\text{TiO}_2$  utilizando ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación. Esta muestra también se calcinó a las tres mismas temperaturas y se caracterizó con espectroscopía Raman.



**Figura 5.27. Espectros Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2$  F-40-N-T<sup>a</sup>. Las fases cristalinas presentes son: anatasa (A) y rutilo (R).**

Como se observa en la figura 5.27. a una temperatura de calcinación de  $550^\circ\text{C}$  solo hay fase anatasa (A) que desaparece a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, llegando a desaparecer a  $750^\circ\text{C}$ . Para esta temperatura de calcinación, la muestra de dióxido de titanio sintetizada solo presenta una única fase rutilo (R).

Si se comparan todas estas muestras para cada una de las temperaturas de calcinación se puede observar una evolución diferente dependiendo de los iones presentes en el medio de reacción:



**Figura 5.28. Evolución de cuatro muestras de dióxido de titanio sintetizadas con cuatro catalizadores distintos para tres temperaturas de calcinación:  $550^\circ\text{C}$  (A),  $650^\circ\text{C}$  (B) y  $750^\circ\text{C}$  (C)**

En la figura 5.28. se puede observar de manera clara como afectan los iones sulfatos presentes en el medio de reacción a la aparición de una fase cristalina u otra. Cuando no se usa

catalizador, es decir, cuando no hay iones en el medio de reacción, la anatasa (A) es estable a bajas temperaturas de calcinación, ya que al aumentar la temperatura ésta se va transformando en rutilo (R).

El efecto de los sulfatos se puede observar cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador o cuando se añade sulfato de calcio al medio. Cuando hay iones sulfato en el medio de reacción, la fase estable es la anatasa, ya que incluso a altas temperaturas de calcinación, estas muestras solo presentan una fase anatasa. Esto es debido a que los sulfatos, que son de carga negativa, se absorben fuertemente a la superficie del dióxido de titanio precipitado durante su síntesis. Las fuerzas estéricas y electrostáticas inducidas por una pequeña cantidad de sulfatos evitan que las partículas de dióxido de titanio tengan un rápido crecimiento y que se aglomeren, es decir, las partículas de dióxido de titanio se mantienen con un tamaño inferior al tamaño de núcleo crítico de la formación de rutilo, evitándose así la formación de rutilo (Zhu y col, 2005; Yamazaki y col, 2001).

Comparando los espectros Raman de las muestras sintetizadas sin catalizador y usando ácido nítrico como catalizador de la reacción de esterificación se puede observar que cuando en el medio de reacción hay iones nitrato, la fase anatasa sólo es estable a 550 °C. Para mayores temperaturas de calcinación esta fase se transforma rápidamente a rutilo, llegándose a tener una única fase rutilo a 750 °C. Por lo tanto, al contrario que los iones sulfato, los iones nitrato favorecen la formación de rutilo. Este fenómeno no fue caso de estudio en el presente proyecto de investigación. Ningún autor ha realizado un estudio de la causa de este fenómeno.

## ***6. CONCLUSIONES***

---

## 6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Comparando la temperatura a la que se llevaron a cabo las reacciones de síntesis y la temperatura de calcinación de las muestras de dióxido de titanio se observa una influencia sobre las fases cristalinas presentes en el dióxido de titanio obtenido por parte de ambas temperaturas, aunque esta influencia es superior en el caso de la temperatura de calcinación. Para bajas temperaturas de calcinación las muestras presentan anatasa como fase cristalina mayoritaria. Al aumentar la temperatura de calcinación la fase anatasa se transforma irreversiblemente en rutilo, ya que ésta es la fase más estable del dióxido de titanio.
- El catalizador empleado para aumentar la velocidad de la reacción de esterificación influye en las fases cristalinas del dióxido de titanio obtenido así como en el área BET y en la zona del espectro que es capaz de absorber el fotocatalizador. Cuando se emplea ácido sulfúrico, el dióxido de titanio obtenido presenta una fase mayoritaria de anatasa a las diferentes temperaturas de calcinación evaluadas (550, 650 y 750 °C). Por el contrario, cuando se emplea ácido nítrico las muestras obtenidas presentan rutilo como fase mayoritaria..
- La presencia de sulfatos en el medio de reacción durante la síntesis tiene una gran influencia sobre la fase cristalina predominante en las muestras de dióxido de titanio obtenidas. Cuando hay sulfatos en el medio, la fase anatasa del dióxido de titanio es estable incluso a elevadas temperaturas. Esto puede ser debido a que durante las reacciones de síntesis los iones sulfato se incorporan a la red del dióxido de titanio provocando una serie de efectos estéricos y electrostáticos que impiden que se alcance el tamaño de núcleo crítico de la formación de rutilo.
- Empleando como variables de síntesis ácido acético glacial como el ácido carboxílico de la reacción de esterificación, ácido sulfúrico como el catalizador que aumenta la velocidad de la reacción de esterificación, 70 °C como la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones de síntesis, y 650 °C como la temperatura a la que se calcinan las muestras sintetizadas, se ha conseguido sintetizar un dióxido de titanio con una actividad fotocatalítica superior a las del dióxido de titanio comercial P25 de Degussa para la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol.

## ***7. BIBLIOGRAFÍA***

---



## 7. BIBLIOGRAFIA

Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. “*Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column*”. Chemical Engineering and Processing, 46 (2007) 1317-1223.

Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Blesa, M.A.. “*Semiconductores con actividad fotocatalítica*”. En: Blesa M.A. y Sánchez B. (eds.). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, (2001a) 79-101. Ciemat. Madrid.

Candal, R.J.; Rodríguez, J.; Colón, G.; Gelover, S.; Vigil, E.; Jiménez, A.; Blesa, M.A. “*Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*”. En: Blesa M.A. y Sánchez B. (eds.). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, (2001b) 143-163. Ciemat. Madrid.

Ding, X-Z.; Liu, X-H. “*Synthesis and microstructure control of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process*”. Materials Science and Engineering A224, (1997) 210-215.

Domènech, X.; Jardim W.F.; Litter, M.I. “*Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*”. En: Blesa M.A. y Sánchez B. (eds.). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, (2001) 3-26. Ciemat. Madrid.

Goel, M.; Chovelon, J-M.; Ferronato, C.; Bayard, R.; Sreekrishnan, T.R.. “*The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment*”. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 98 (2010) 1-6.

Golubović, A.; Šćepanović, M.; Kremenović, A.; Aškračić, S.; Berec, V.; Popović, Z.V. “*Raman study of the variation in anatase structure of  $TiO_2$  nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions*”. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 49 (2009) 311-319.

Herrmann, J.M. “*Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*”. Catalysis Today 53, (1999) 115-129.

Kabra, K.; Chaudhary, R.; Sawhney, R.L. “*Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review*”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004) 7683-7696.

Kanna, M.; Wongnawa, S. “*Mixed amorphous and nanocrystalline  $TiO_2$  powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study*”. Materials Chemistry and Physics, 110 (2008) 166-175.

Kominami, H.; Murakami, S.; Kera, Y.; Ohtani B. “*Titanium(IV) oxide photocatalyst of ultra-high activity: a new preparation process allowing compatibility of high adsorptivity and low electron-hole recombination probability*”. Catalysis Letters, 56 (1998) 125-129.

Mendoza-Anaya D.; Salas, P.; Ángeles-Chávez, C.; Pérez-Hernández, R. Castaño, V.M. “*Caracterización microestructural y morfología de  $TiO_2$  para aplicaciones termoluminiscentes*”. Revista Mexicana de Física, 50, suplemento 1 (2004) 12-16.

Ochoa, Y.; Ortégón, Y.; Rodríguez, J.E. “*Synthesis of  $TiO_2$  anatase phase by sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system*”. Revista Facultad de Ingeniería Universidad Antioquia, 52 (2010) 29-40.

Peiró, A.M.” *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos y preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves*”. Tesis doctoral (2003) UAB.

Rubinson, K.A.; Rubinson, J.F. “*Análisis instrumental*”. Ed. Prentice Hall. (2000)

Swamy, V.; Muddle, B.C.; Dai, Q. “*Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile  $TiO_2$* ”. Applied Physics Letters, 89 (2006) 163118.

Yamazaki, S.; Fujinaga, N.; Araki, K. “*Effect of sulfate ions for sol-gel synthesis of titania photocatalyst*”. Applied Catalysis A: General, 210 (2001) 97-102.

Yu, W.; Boqing, X. “*Synthesis and characterization of monoclinic  $TiO_2$  nanosheets*”. Chinese Science Bulletin, 50 (2005) 2153-2156.

Zhang, R.; Gao, L. “*Effect of peptization on phase transformation of  $TiO_2$  nanoparticles*”. Materials Research Bulletin, 36 (2001) 1957-1965.

Zhu, J.; Zhang, J.; Chen, F.; Iino, K.; Anpo, M. “*High activity TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL*”. *Topics in Catalysis*, 35 (2005) 261-268.

Zukalová, M.; Kalbáč, M.; Kavan, L.; Exnar, I.; Graetzel, M. “*Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub>(B)*”. *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1248-1255.