

Tesis Doctoral

Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2

Testa Fernández, Juan José

2012

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Testa Fernández, Juan José. (2012). Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2 . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Testa Fernández, Juan José. "Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2 ". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química Física

Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el Área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Juan José Testa Fernández

Directora de Tesis: Dra. Marta I. Litter

Consejero de Estudios: Dr. Enrique San Román

Lugar de trabajo: Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Buenos Aires, 2012

Estudios Fotocatalíticos de Reducción y Oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂

Resumen:

El objetivo de este trabajo de tesis es el estudio de la reacción fotocatalítica de remoción de Cr(VI) de suspensiones acuosas con TiO₂ y nuevos fotocatalizadores, en presencia y ausencia de compuestos orgánicos oxidables, y la elucidación de los mecanismos involucrados en la misma.

En el capítulo 1 se desarrolla la introducción al tema, en la cual se presentan las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), se explican los fundamentos del modelo de bandas sobre semiconductores, se hace el análisis de las interfaces semiconductor-metal y semiconductor-solución, se presenta la Fotocatálisis Heterogénea sobre TiO₂, detallando las distintas variables que influyen sobre ella y su mecanismo general. Finalmente, se exponen las distintas formas del cromo y su importancia como contaminantes, y se presentan los antecedentes sobre su reducción fotocatalítica.

El capítulo 2 está dedicado a la presentación y análisis de los datos obtenidos en los ensayos realizados con el fin de determinar el mecanismo de reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO₂ Evonik P25, el fotocatalizador patrón. La irradiación se llevó a cabo con longitudes de onda en el intervalo de 300 a 400 nm.

Se realizó la evaluación cinética de los perfiles de decaimiento de Cr(VI) durante la reacción, a pH 2 y 3, en ausencia de donores orgánicos y en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido oxálico. También se estudió el efecto de la presencia de oxígeno sobre la reducción de Cr(VI). Todos los experimentos se desarrollaron a dos o más pH y en sistemas abiertos al aire y con atmósfera de nitrógeno. Fueron fundamentales para la elucidación del mecanismo los resultados de fotocátalisis realizados en la cavidad de un espectróscopo de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en el que se pudo identificar especies paramagnéticas de Cr(V). El análisis de los resultados experimentales mostró que los mismos son consistentes con un mecanismo de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en tres etapas monoelectrónicas.

Los capítulos 3 y 4 están dedicados a la evaluación de nuevos fotocatalizadores de TiO₂ modificados para la reducción de Cr(VI). El primero de ellos está centrado en muestras de TiO₂ modificadas con Fe, sintetizadas por dos técnicas diferentes, impregnación y sol-gel, usando dos precursores (nitrate férrico y acetilacetato férrico) para introducir el Fe y con dos cargas distintas del mismo. El capítulo 4 evalúa muestras de TiO₂ modificadas con platino, preparadas por

fotodeposición y conteniendo distintas cargas de Pt sobre dos muestras comerciales. Incluye la síntesis y caracterización de las muestras de Pt-TiO₂ mediante técnicas tales como la determinación del área específica (BET), difracción de rayos x, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, y espectroscopía de reflectancia difusa.

Los estudios fotocatalíticos de ambos capítulos se realizaron en ausencia y presencia de EDTA como donador de electrones, y en sistemas abiertos al aire y en atmósfera de nitrógeno. En el capítulo 3, además, se trabajó a dos pH (6,6 y 2). En todos los casos se analizaron los perfiles cinéticos mediante los ajustes correspondientes y se evaluó la eficacia de los fotocatalizadores en base a los niveles de reducción de cromo a diferentes tiempos de irradiación.

El análisis de los datos de ambos capítulos permitió establecer claramente cuáles de las muestras estudiadas tienen mayor eficiencia y en qué condiciones se maximiza la misma, así como decidir en qué casos sería conveniente reemplazar las muestras comerciales tradicionalmente empleadas en Fotocatálisis Heterogénea por las estudiadas.

Palabras clave: *tecnologías avanzadas de oxidación, fotocatalisis heterogénea, TiO₂, cromo (VI), cromo (V), cromo (III), TiO₂ modificado con hierro, TiO₂ modificado con platino, EDTA, ácido oxálico.*

Photocatalytic Studies of Reduction and Oxidation with TiO₂, Fe/TiO₂ and Pt/TiO₂

Summary

The aim of this thesis (research) is the study of the reaction involved in the photocatalytic removal of Cr (VI) from aqueous suspensions by means of TiO₂ and other new photocatalysts, both in the presence and in the absence of oxidizable organic compounds, and elucidation of the mechanisms involved in it.

Chapter 1 is an introduction to the subject, in which advanced oxidation technologies (AOTs) are described, the fundamentals of the semiconductor band model are presented, and an analysis of semiconductor-metal and of semiconductor-solution interfaces is presented. The Heterogeneous Photocatalysis on TiO₂ is also described, detailing the different variables influencing it and its general mechanism. Finally, Chapter 1 presents the different forms of chromium and their importance as pollutants, and provides background on their photocatalytic reduction.

Chapter 2 is devoted to the presentation and analysis of data obtained in experiments performed to determine the mechanism of the photocatalytic reduction of Cr (VI) with TiO₂ Evonik P25, the photocatalyst standard. The irradiation was carried out with wavelengths in the range 300 to 400 nm. An evaluation was performed of the kinetic decay of Cr (VI) during the reaction, at pH 2 and 3, in the absence of organic donors and in the presence of EDTA and oxalic acid. The effect of the presence of oxygen on the reduction of Cr (VI) was also studied. All experiments were conducted at two or more pH levels in open systems with air and under nitrogen. The results achieved in the experiments developed in the cavity of an electron paramagnetic resonance spectroscope (EPR), in which paramagnetic species from Cr(V) could be identified, were fundamental in the elucidation of the photocatalysis mechanism. The analysis of the experimental results showed that they are consistent with a reduction mechanism of Cr (VI) to Cr (III) in three stages of one electron.

Chapters 3 and 4 are devoted to the evaluation of new TiO₂ photocatalysts modified to reduce Cr (VI). Chapter 3 is centered on samples of TiO₂ modified with Fe, synthesized by two different techniques, impregnation and sol-gel, using two precursors (ferric nitrate and ferric acetylacetonate), and with two charges of it.

Chapter 4 evaluates samples of TiO₂ modified with platinum, prepared by photodeposition and containing different Pt loadings on two commercial samples. It includes the description of the synthesis and characterization of Pt-TiO₂ samples by techniques such as determining the specific area (BET), x-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and diffuse reflectance spectroscopy. The photocatalytic studies assays explained in both chapters were performed both in the absence and in the presence of EDTA as electron donor, and in open air systems and in nitrogen. In Chapter 3, in addition, assays were performed with two different pH levels (6.6 and 2). In all cases kinetic profiles were analyzed using the appropriate adjustments and the efficacy of the photocatalysts was evaluated based on chromium reduction levels at different irradiation times.

The analysis of data from both chapters allowed establishing which of the samples studied have greater efficiency and under what conditions it is maximized; this was useful to determine in which cases it would be convenient to replace the commercial samples usually employed in heterogeneous photocatalysis with the samples proposed in this thesis.

Keywords: *advanced oxidation, heterogeneous photocatalysis, TiO₂, chromium (VI), chromium (V), chromium (III), iron-modified TiO₂, platinum-modified TiO₂, EDTA, oxalic acid.*

A Emiliano, Agustina y Rosana
A la memoria de mis Padres

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi Directora de Tesis, la Dra. Marta Litter, sin cuya intensa dedicación, apoyo, estímulo y paciencia no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

A mi Director de Estudios, el Dr. Enrique San Román, quien me ayudo y aconsejó certeramente en momentos críticos del desarrollo de este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, la cual me brindó la posibilidad de formarme en un ambiente de excelencia científica y académica.

A las autoridades de la Gerencia Química de la CNEA por haberme permitido el uso de sus instalaciones y equipamiento para la realización del trabajo experimental, y a todos los que me recibieron afectuosamente y fueron mis compañeros de trabajo durante esos años.

Al Dr. José Antonio Navío por haberme recibido cordialmente en sus laboratorios del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (España), permitiéndome el acceso al microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. Detlef Bahnemann por haberme recibido cordialmente en sus laboratorios del Instituto de Energía Solar de Hannover (Alemania), poniendo a mi disposición el equipamiento necesario para la síntesis de las muestras de Pt/TiO₂.

A la Dra. María Alejandra Grela, quién me recibió en tres oportunidades, con cordialidad y entusiasmo, en sus laboratorios de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Mar del Plata, y con quien compartí muchas horas de fructífero trabajo en el equipo de resonancia paramagnética electrónica.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Físicomatemáticas e Ingeniería de la UCA, quienes me brindaron el marco adecuado y los recursos necesarios para la conclusión y la redacción de este trabajo.

Al Dr. Héctor Fasoli por su incondicional apoyo en todo momento.

Al Dr. José Luis Costa, quien fue mi maestro durante más de treinta años.

Índice

Resumen	ii
Summary	iv
Dedicatoria	vi
Agradecimientos	vii
Índice	ix
Abreviaturas	xiv
Publicaciones y congresos	xvi
Capítulo 1. Introducción teórica. Fotocatálisis heterogénea.	
1.1. Tecnologías avanzadas de oxidación	1
1.2. Semiconductores	4
1.2.1. Estructura electrónica de los sólidos	4
1.2.1.1. Semiconductores intrínsecos	5
1.2.1.2. Semiconductores extrínsecos	6
1.2.2. Interfaz semiconductor-metal. Barrera de Schottky	8
1.2.3. Interfaz semiconductor-solución	10
1.2.3.1. Descripción energética de la interfaz vista desde el semiconductor	10
1.2.3.2. Descripción energética de la interfaz vista desde la solución	11
1.3. Fotocatálisis Heterogénea	12
1.3.1. Interacción del semiconductor con la radiación	13
1.3.2. TiO ₂ como fotocatalizador	15
1.3.3. Mecanismo general de la Fotocatálisis Heterogénea con semiconductores	17
1.4. Factores que influyen en la actividad fotocatalítica	19
1.4.1. <i>Band gap</i> , energía de la banda de conducción y energía de la banda de valencia	19
1.4.2. Características superficiales y morfológicas de las partículas e impurezas	20
1.4.3. Efecto del pH	21
1.4.4. Concentración de fotocatalizador	21
1.4.5. Concentración inicial de sustrato	22
1.4.6. Temperatura	22
1.4.7. Potencial redox	22
1.4.8. Intensidad de la radiación (P^0)	26
1.5. Estabilidad de los semiconductores	27

1.6. Cromo y sus aplicaciones	30
1.6.1. Cromo hexavalente	31
1.6.2. Cromo trivalente	31
1.6.3. Cromo pentavalente	32
1.6.4. Estados de oxidación +4 y +2	33
1.6.5. Comparación entre las distintas formas de cromo: diagramas de Pourbaix y espectros UV-Vis	33
1.6.6. Toxicidad del cromo y efectos de la contaminación con el mismo	36
1.6.7. Eliminación de Cr(VI) de aguas por Fotocatálisis Heterogénea	37
1.7. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	41
1.8. Conclusiones	42
Referencias bibliográficas	43
Capítulo 2. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) sobre TiO ₂ bajo luz ultravioleta. Estudios cinéticos y mecanísticos.	
2.1. Introducción	53
2.2. Parte experimental.	53
2.2.1. Reactivos	53
2.2.2. Equipamiento y técnica experimental	54
2.2.2.1. Caracterización de TiO ₂ P25	54
2.2.2.2. Cinética de decaimiento de Cr(VI)	54
2.2.2.3. Determinación del flujo fotónico incidente	56
2.2.2.4. Medición de la concentración de Cr(VI)	57
2.2.2.5. Determinación de titanio disuelto	57
2.2.2.6. Detección de especies de Cr(V) por espectroscopía de RPE en sistemas homogéneos y heterogéneos	57
2.3. Resultados y discusión	59
2.3.1. Caracterización de P25	59
2.3.2. Adsorción de Cr(VI) sobre P25	61
2.3.3. Cinética de decaimiento de Cr(VI)	61
2.3.4. Detección de especies de Cr(V) por espectroscopía de RPE	66
2.3.4.1. Sistemas en ausencia de donador	66
2.3.4.2. Sistemas con EDTA	67
2.3.4.3. Sistemas con ácido oxálico	69
2.3.5. Régimen cinético de reducción de Cr(VI) por fotocatalisis heterogénea con TiO ₂	77

2.3.6. Mecanismo de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO ₂	78
2.3.7. Efecto de la presencia de EDTA en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO ₂	80
2.3.8. Efecto de la presencia de oxalato en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO ₂	81
2.3.9. Interacción Cr(VI)-TiO ₂ . Formación del complejo de transferencia de carga	84
2.3.10. Efecto del pH en la reacción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO ₂	85
2.3.11. Efecto del oxígeno	86
2.4. Conclusiones	87
Referencias bibliográficas	88
Capítulo 3. Óxidos de titanio modificados con hierro. Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas.	
3.1. Introducción	94
3.1.1. Modificación de TiO ₂ para mejorar sus propiedades fotocatalíticas	94
3.1.2. Efecto de la modificación del dióxido de titanio con hierro sobre la actividad fotocatalítica	95
3.1.3. Síntesis, estructura, propiedades superficiales y fotofísicas de las muestras de Fe/TiO ₂	96
3.1.4. Propiedades fotocatalíticas	98
3.1.4.1. Óxidos con bajo contenido de hierro	98
3.1.4.2. Óxidos con alto contenido de hierro	101
3.1.5. Fotocorrosión	102
3.2. Parte experimental	103
3.2.1. Reactivos	103
3.2.2. Equipamiento y técnica experimental	103
3.2.2.1. Síntesis de las muestras TiO ₂ modificadas con hierro	103
3.2.2.2. Cinética de decaimiento de Cr(VI)	103
3.2.2.3. Determinación del flujo fotónico incidente	104
3.2.2.4. Determinación de hierro disuelto	105
3.2.2.5. Medición de la concentración de Cr(VI) y determinación de titanio Disuelto	105
3.3. Resultados y discusión	105
3.3.1. Óxidos estudiados. Caracterización	105
3.3.2. Adsorción de Cr(VI) sobre las distintas muestras puras y	

modificadas con Fe	108
3.3.3. Cinética de reducción de Cr(VI)	110
3.3.4. Comparación entre las muestras preparadas por impregnación de P25 frente a las muestras preparadas por sol-gel.	117
3.3.5. Influencia del contenido de hierro	120
3.3.6. Fotocorrosión de los catalizadores	120
3.3.7. Influencia del oxígeno	121
3.4. Conclusiones	122
Referencias bibliográficas	123
Capítulo 4. Óxidos de titanio modificados con platino. Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas	
4.1. Introducción	131
4.2. Parte experimental	134
4.2.1. Reactivos	134
4.2.2. Equipamiento y técnica experimental	135
4.2.2.1. Síntesis de las muestras de TiO ₂ platinizadas	135
4.2.2.2. Caracterización de las muestras de TiO ₂	135
4.2.2.3. Cinética de decaimiento de Cr(VI)	135
4.2.2.4. Determinación del flujo fotónico incidente	136
4.2.2.5. Medición de la concentración de Cr(VI)	136
4.2.2.6. Determinación de titanio disuelto	136
4.2.2.7. Determinación de platino disuelto	136
4.3. Resultados y discusión	136
4.3.1. Características de las muestras comerciales empleadas	136
4.3.2. Síntesis de las muestras de TiO ₂ platinizadas	137
4.3.3. Caracterización de los fotocatalizadores	139
4.3.4. Adsorción de Cr(VI) sobre las distintas muestras puras y modificadas con Pt	143
4.3.5. Cinética de reducción de Cr(VI)	144
4.3.6. Comparación con los resultados de experimentos de conductividad de microondas resueltos en el tiempo	148
4.3.7. Influencia del oxígeno	151
4.4. Conclusiones	153
Referencias bibliográficas	154

Capítulo 5. Conclusiones generales.	
5.1. Resumen de resultados obtenidos	159
5.2. Régimen cinético	159
5.3. Mecanismo	161
5.4. Propiedades fotocatalíticas de óxidos de titanio modificados con metales	162
5.5 Aplicación tecnológica	163
Referencias bibliográficas	164

Abreviaturas

e^-	Electrón
e_{BC}^-	Electrón en la BC
E_F^α	Energía del nivel de Fermi de la fase α
h^+	Hueco
h_{BV}^+	Hueco en la BV
φ	Potencial eléctrico
$\tilde{\mu}_e^\alpha$	Potencial electroquímico del electrón en la fase α
μ_e^α	Potencial químico del electrón en la fase α
$q_{n,p}^0/V$	Flujo fotónico incidente
$\%T$	Transmitancia porcentual
ϵ_λ	Coefficiente de absorptividad molar a λ
λ	Longitud de onda
Φ	Rendimiento cuántico
$\tau_{1/n}$	Tiempo necesario para que I_{max} se reduzca a I_{max}/n
A_λ	Absorbancia a λ
BC	Banda de conducción
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BV	Banda de valencia
CMRT	Conductividad de microondas resueltas en el tiempo
DRX	Difracción de rayos X
DEAS	Difracción electrónica de área seleccionada
e	Carga del electrón
E	Energía
E_{red}	Potencial de reducción
E_{red}^0	Potencial normal de reducción
E_a	Energía de niveles localizados vacíos
E_{BC}	Energía de la BC
E_{BV}	Energía de la BV
EDS	Energía dispersiva de rayos X
EDTA	Ácido etilendiamintetraacético
E_F	Energía del nivel de Fermi

E_g	Energía del band gap
ENH	Electrodo normal de hidrógeno.
ERD	Espectroscopía de reflectancia difusa
EXFAS	Extended fine auger structure
FH	Fotocatálisis heterogénea
HF	Hidroquinona
I_{max}	Máximo de la señal de CMRT
IR	Espectroscopía infrarroja
k_B	Constante de Boltzmann
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MGCS	Modelo de Gouy-Chapman-Stern
N_A	Constante de Avogadro
Ox	Ácido oxálico
P⁰	Intensidad de la radiación
P25	TiO ₂ Degussa P25
pcc	Punto de carga cero
qφ_b	Barrera de Schottky
qφ_m	Función trabajo del metal
qφ_{sc}	Función trabajo del SC
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
SAED	Refracción de electrones de área seleccionada
S_{BET}	Área BET.
SC	Semiconductor
SCs	Semiconductores
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
TAOs	Tecnologías avanzadas de oxidación
TCLM	Transferencia de carga ligando metal
UV	Ultravioleta
UV-C	Radiación UV con $\lambda < 190$ nm.
UVV	Ultravioleta de vacío
UV-Vis	Espectroscopía UV-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Publicaciones en revistas científicas y presentaciones en congresos

Publicaciones:

1. *Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method*, J.A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J. J. Testa, D. Rodríguez, J. R. Padrón, M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 187 (1998).
2. *Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. II: Photocatalytic Properties*, J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez, M.I. Litter, *Appl. Catal. A: General*, 178, 191-203 (1998).
3. *Experimental evidence in favor of an initial one-electron transfer process in the heterogeneous photocatalytic reduction of chromium (VI) over TiO₂*, J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, *Langmuir*, 17-12, 3515-3517 (2001).
4. *Heterogeneous photocatalytic reactions with TiO₂ and Pt/TiO₂*, U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148:1-3:247-255 (2002).
5. *Enhancement of the Photocatalytic Activity of various TiO₂ Materials by Platinisation*, D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148/1-3, 223-231 (2002).
6. *Features and efficiency of some platinized TiO₂ photocatalysts*, C. A. Emilio, J. J. Testa, D. Hufschmidt, G. Colón, J. A. Navío, D. W. Bahnemann, M. I. Litter, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol 10, N°1 (2004).
7. *Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium (VI) over TiO₂ particles in the presence of oxalate: Involvement of Cr (V) species*, J.J. Testa, M.A. Grela M.I. Litter, *Environ. Sci. Technol.* 38, 1589-1594 (2004).

Libros y capítulos de libros:

8. *Fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III) por Fotocatálisis Heterogénea*, J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, "Toxicología y Química Ambiental - Contribuciones para un desarrollo sustentable". Society of Environmental Toxicology and Chemistry – Latin America. J. Herkovits (Editor), Buenos Aires 2003, pág. 256.
9. *Fotorreducción Catalítica de Cr(VI) sobre TiO₂ en presencia de ácido oxálico*, J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, "Salud Ambiental y Humana", Society of Environmental Toxicology and Chemistry - Latin America. J. Herkovits (Editor), Buenos Aires 2006, pag. 131.

Congresos:

10. *Recientes avances en fotocatalisis con óxidos de titanio (IV) dopado con hierro (III)*, J.J. Testa, P. Djedjeian, J. Padrón, D. Rodríguez, F. Saravia, J.A. Navío, M.I. Litter. X Congreso Argentino de Fisicoquímica, Tucumán, 21 al 25 de abril de 1997.
11. *Reducción de Cr(VI) Fotocatalizada por Óxidos Mixtos de Ti(IV)/Fe(III) Preparados por Distintas Técnicas*, J.J. Testa, D. Rodríguez, J.A. Navío, M.I. Litter. V Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Los Cocos, Córdoba, Argentina, del 14 al 18 de septiembre de 1997.
12. *Heterogeneous Photocatalytic with TiO₂ and Pt/TiO₂*, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M.I. Litter. School of Environmental Science and Technology, Centro Atómico Constituyentes; Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 24 al 28 de agosto de 1998.
13. *Reacciones Fotocatalíticas Heterogéneas con TiO₂ y Pt/TiO₂*, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M.I. Litter. XI Congreso Argentino de Fisicoquímica / I Congreso de Fisicoquímica del Mercosur, Santa Fé, 19 al 23 de abril de 1999.
14. *Heterogeneous Photocatalytic with TiO₂ and Pt/TiO₂*, U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M.I. Litter. The Fourth International Conference of Titanium Dioxide Photocatalytic Purification on Treatment of Water and Air (TiO₂ - 4). Albuquerque, New Mexico, USA, 23 al 28 de mayo de 1999.
15. *Mecanismo de la Reducción de Cr(VI) Fotocatalizada por TiO₂ en Presencia de EDTA*, J.J. Testa, D.A. Batistoni, M.I. Litter. XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, San Martín de los Andes, Neuquén, 23 al 27 de abril de 2001.
16. *Reacciones Fotocatalíticas Heterogéneas con TiO₂ Y Pt/TiO₂*, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M.I. Litter. 2º Seminario sobre Investigación en las Universidades Privadas, Buenos Aires, Galpón de la Reforma, 28 de junio de 2001.
17. *Enhancement of Photocatalytic Activity of Various TiO₂ Materials by Platinisation*, D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, M.I. Litter. First International Conference on Semiconductor Photochemistry, Dept. of Pure & Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, U K, 23 al 25 de julio de 2001.
18. *Fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III) por Fotocatálisis Heterogénea*, J.J. Testa; M.A. Grela, M.I. Litter. IV Reunión Anual de SETAC Latinoamérica, Club Español, Bernardo de Irigoyen 172, Ciudad de Buenos Aires, Argentina, 22 al 25 de octubre de 2001.
19. *Reducción de Cromo Hexavalente por Fotocatálisis*, M.I. Litter, M.A. Grela, J.J. Testa. "Primera Jornada de Química y Ciencia Ambiental", Universidad Católica Argentina, 23 de noviembre de 2001.

20. *Aumento de la Actividad Fotocatalítica de TiO₂ por Platinización*, D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter, Escuela de fotocatalisis heterogénea: Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales, Sevilla, 4-7 de Junio de 2002.
21. *Mecanismo de la Reducción de Cr(VI) Fotocatalizada por TiO₂ en Presencia de Ácido Oxálico*, J.J. Testa, María A. Grela, M.I. Litter. XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, 07 al 10 de abril de 2003.
22. *Fotorreducción Catalítica de Cr (VI) sobre TiO₂ en Presencia de Ácido Oxálico*, María A. Grela, Marta I. Litter, J.J. Testa. VI Reunión Anual de SETAC Latinoamérica, Club Español, Bernardo de Irigoyen 172, Ciudad de Buenos Aires, Argentina, 20 al 23 de octubre de 2003.
23. *Experimental Evidence in Favor of One-Electron-Transfer Processes in the TiO₂ Photocatalytic Reduction of Cr(VI). Involvement of Cr(V) Species*, J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, XX IUPAC Symposium on Photochemistry, Granada, España, 17 al 22 de julio de 2004.
24. *Participación de Especies de Cr(V) en Procesos de Transferencia de un Electrón en la Reducción Fotocatalítica de Cr(VI) sobre TiO₂*, J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, La Plata, Argentina, del 8 al 12 de noviembre de 2004.
25. *Tratamiento de metales pesados por fotocatalisis heterogénea con TiO₂*, J.M. Meichtry, L. Murruni, E. de la Fournière, D. Rodríguez, J.J. Testa, M.A. Grela, G. Mailhot, M. Bolte, M.I. Litter, III Topfot, la Plata, 21 junio 2007.

Introducción teórica

Fotocatálisis Heterogénea

1.1. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

Bajo el término Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) se engloba un conjunto de tecnologías de tratamiento de efluentes líquidos, gaseosos y sólidos capaces de transformar contaminantes en sustancias menos nocivas o mineralizarlos a compuestos inorgánicos simples y no tóxicos. Las TAOs se sustentan en una gran variedad de procesos fisicoquímicos cuyo denominador común es generar drásticos cambios químicos en moléculas, átomos e iones. Esta característica de las TAOs se debe a que en ellas se producen especies inestables altamente oxidantes, tales como el radical hidroxilo (HO^\bullet), el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y el radical hidropéroxilo (HO_2^\bullet) [1, 2]. El concepto de TAOs fue introducido por Glaze y col. [3-5] quienes las definieron como “procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo”. Este radical, posee un poder oxidante muy elevado y es capaz de atacar a casi todas las sustancias orgánicas.

Las TAOs pueden clasificarse, de acuerdo al tipo de energía que emplean, en fotoquímicas y no fotoquímicas. Las primeras son las que utilizan radiación electromagnética en el rango UV o visible, mientras que las que emplean otra fuente de energía pertenecen al grupo de las no fotoquímicas.

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización alcalina (O_3/OH^-)	Fotólisis UV de vacío
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/ peróxido de hidrógeno
Fenton y procesos relacionados (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis γ - Tratamiento con haces de electrones	UV/Peryodato
Plasma no térmico	FH
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	
Oxidación en agua sub/ y supercrítica	
Fe cerovalente	
Ferrato (K_2FeO_4 , $Fe(VI)$)	

Entre las TAOs más simples se encuentra la fotólisis del H_2O_2 (UV/ H_2O_2), por la cual se promueve el clivaje de la molécula de H_2O_2 por fotones con energía superior a la de la unión O-O, que produce casi cuantitativamente dos HO^\bullet por cada molécula de H_2O_2 . Se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. El método ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono.

Otro método importante es la ozonización en medio alcalino [3-7]. El proceso origina solamente O_2 y H_2O , lo cual lo convierte en menos contaminante que otros tratamientos convencionales como los que usan Cl_2 o hipoclorito, por ejemplo. La ozonización genera radicales HO^\bullet y HO_2^\bullet , que oxidan al sustrato y transforman a los contaminantes en compuestos más simples. Se mejora agregando agua oxigenada [8]. El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con Cl_2 o ClO_2 . Por otra parte, la irradiación del O_3 con luz UV en agua produce H_2O_2 en forma cuantitativa, y el H_2O_2 así generado se fotoliza a su vez generando HO^\bullet ; con el exceso de ozono, se generan más HO^\bullet y HO_2^\bullet .

Otro método muy empleado es el reactivo de Fenton, basado en los antiguos ensayos de Fenton con H_2O_2 y sales ferrosas capaces de oxidar compuestos orgánicos [9]. Se produce $Fe(III)$, HO^- y HO^\bullet . Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos

la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados [10]. Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización, pero mediante irradiación luminosa se puede promover una degradación más importante del contaminante [11-14]. El método es eficiente pero debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Sus usos más frecuentes han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas y plaguicidas. Por otra parte, reacciones relacionadas al proceso Fenton ocurren cuando existen en solución ligandos orgánicos del Fe(III) que pueden formar complejos estables o pares iónicos que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-visible. Estas especies son fotoquímicamente activas y generan Fe(II) por irradiación. Si se agrega H_2O_2 , la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción de Fenton [13, 15]. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos.

La oxidación electroquímica consiste en la aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados [16] en el agua a descontaminar. De esta forma, se producen reacciones químicas que generan HO^\bullet , que oxidan luego la materia orgánica. La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II) (proceso electro-Fenton). También puede usarse un ánodo de sacrificio de Fe proveer la cantidad estequiométrica de Fe(II) necesaria para la reacción de Fenton (proceso de peroxicoagulación).

La fotólisis del H_2O en el ultravioleta de vacío (UVV) aprovecha la irradiación de longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm) [17, 18]. Se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar como clorados y fluorados.

Otros procesos interesantes son la radiólisis γ , procesos con haces de electrones, plasma no térmico, descarga electrohidráulica/ultrasonido y oxidación en agua sub/y supercrítica, todos ellos bastante costosos, que usan fuentes de energía muy poderosas para la generación de especies reactivas como electrones, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar [5, 19-24]

La TAO estudiada en la presente Tesis es la denominada fotocatalisis heterogénea (FH). La FH es definida por la IUPAC [25] como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador, habitualmente un semiconductor (SC)) que absorbe luz en forma directa o indirecta a través de un sensibilizador y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción”. Por su parte, el estado excitado del fotocatalizador interactúa

repetidamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios reactivos y regenerándose luego de cada ciclo de interacciones.

Dado el papel central que tienen los sólidos semiconductores en dicha tecnología, antes de analizarla en detalle, se hará un resumen de la estructura y las propiedades de dichos sólidos.

1.2. SEMICONDUCTORES

Los SCs constituyen una gran variedad de materiales cuya conductividad eléctrica es marcadamente menor que la de los metales y aumenta con la temperatura. Sus propiedades y aplicaciones se describen en diferentes libros de texto [26-29]. En este capítulo, se presentará solamente un resumen de los aspectos más generales, particularmente los más importantes desde el punto de vista fotocatalítico.

1.2.1. Estructura electrónica de los sólidos

Las propiedades electrónicas de los sólidos se describen normalmente mediante el denominado “modelo de bandas”, en el cual un electrón es considerado moviéndose en el campo generado por los núcleos y por el resto de electrones.

Cuando los átomos aislados se ensamblan para formar moléculas, sus orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares. A medida que la atomicidad de la molécula aumenta, se incrementa el número de orbitales moleculares y de energías permitidas para los electrones que se ubican en ellos. La formación de una red cristalina tridimensional puede interpretarse como un caso límite de esta situación, en el cual el número de átomos que componen la “molécula” tiende a infinito. De esta forma, se origina una configuración electrónica con un gran número de estados deslocalizados con energías permitidas muy parecidas. Este alto grado de superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas (Figura 1.1).

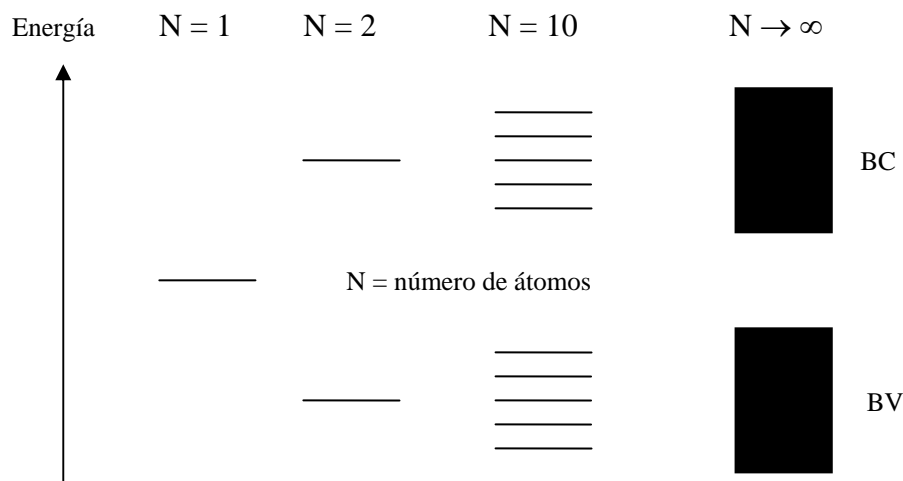


Figura 1.1. Representación esquemática del origen de la BC y la BV.

Los orbitales ligantes llenos forman la banda de valencia (BV), de menor energía, y los orbitales antiligantes vacíos dan origen a la banda de conducción (BC), de mayor energía. Estas bandas están separadas por una región de energías prohibidas o banda prohibida, cuyo ancho es la diferencia de energía (E_g) entre el mínimo de la BC (E_{BC}) y el máximo de la BV (E_{BV}). Este salto energético se denomina ancho interbanda o *band gap* (Figura 1.2).

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad (1.1)$$

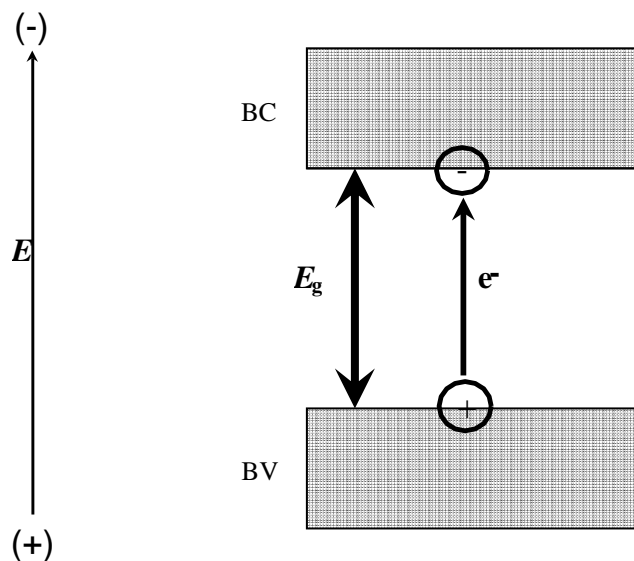


Figura 1.2. Representación esquemática del modelo de bandas de un SC.

1.2.1.1. Semiconductores intrínsecos

Para que haya conducción eléctrica debe haber electrones (e^-) en la BC y huecos (h^+ , ausencia de electrones) en la BV, siendo entonces el valor del *band gap* el que define el tipo de material.

Si $E_g = 0$, las bandas están superpuestas y aun en el cero absoluto habrá electrones en la BC (e_{BC}^-) y huecos en la BV (h_{BV}^+). Tal es el caso de los conductores.

Si $E_g > 0$, el material en el cero absoluto es un aislante, pero su conductividad aumentará con la temperatura a medida que su BC se vaya poblando de electrones. Por ejemplo, si $E_g \ll k_B T$, el material será un buen conductor aun a temperaturas relativamente bajas, pues los electrones podrán pasar de una banda a la otra con intercambio de muy poca energía. Si, por el contrario, el valor de E_g es grande, el material se comportará como un aislante a temperaturas relativamente altas. Los valores intermedios de E_g dan origen a los denominados semiconductores. El Si ($E_g =$

1,14 eV) y el Ge ($E_g = 0,67$ eV) son dos ejemplos de SCs. También existen óxidos y calcogenuros que se comportan como SCs.

Los electrones de un sólido se ajustan a la estadística de Fermi; en este marco, se denomina energía de Fermi a la energía del nivel con probabilidad 1/2 de ser ocupado.

$$P(E_F) = 1/2 \quad (1.2)$$

Todos los niveles con energía menor a la E_F estarán ocupados por electrones, mientras que todos los niveles con energía mayor a la E_F estarán desocupados. La posición de E_F con respecto a las bandas de conducción y de valencia permite distinguir, de una forma más precisa, a la que se indicó más arriba, a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F se localiza dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, se ubica en la región de energías prohibidas.

La energía de Fermi en una fase α representa el potencial electroquímico del electrón en dicha fase (Ecuación 1.3) y, como se verá más adelante, cobra particular importancia en las propiedades de la interfaz SC-solución.

$$E_F^\alpha = \tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - e \cdot \varphi \quad (1.3)$$

donde:

$\tilde{\mu}_e^\alpha$: potencial electroquímico del electrón en la fase α

μ_e^α : potencial químico del electrón en la fase α

e : carga del electrón

φ : potencial eléctrico

Los SCs descritos hasta ahora, cuyo número de transportadores de carga (e^- y h^+) disponibles en las bandas de conducción y de valencia depende de la excitación térmica, se denominan SCs intrínsecos. Para estos SCs, E_F se ubica en el centro del *band gap*.

1.2.1.2. Semiconductores extrínsecos

Otra forma de introducir electrones y huecos en un SC es agregándole pequeñas cantidades de donores o aceptores de electrones, es decir átomos con exceso o defecto de electrones respecto de los que constituyen la red del SC. La sustitución de algunos átomos del sólido por estas

impurezas (con una relación atómica del orden de $1/10^9$) genera niveles localizados cuya energía cae en la región del *band gap*. Los SCs de este tipo se denominan extrínsecos o degenerados.

Cuando se introduce un átomo donador, sus electrones en exceso se ubican en estados localizados con energía E_d , levemente menor a la correspondiente al borde inferior de la banda de conducción (Figura 1.3) Estos átomos pueden oxidarse, inyectando electrones en la banda de conducción. Los SCs de esta clase se denominan de tipo n y sus portadores de carga son mayoritariamente electrones. En forma análoga, cuando se introduce una impureza aceptora, se generan niveles localizados vacíos de energía E_a , ligeramente mayor a la correspondiente al límite superior de la BV. Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la BV y aumentando la densidad de huecos de la misma. En esta clase de SCs, los portadores de carga mayoritarios son los huecos y se denominan SCs de tipo p.

En los SCs extrínsecos, la posición relativa del nivel de Fermi depende de la concentración de electrones y huecos, dependiente a su vez del grado de impurificación del SC. Para un SC de tipo n, el desplazamiento de E_F respecto del SC puro puede calcularse con la Ecuación 1.4.

$$E_{F,e} - E_{F,i} = k_B \times T \times \ln\left(\frac{n_e}{n_i}\right) \quad (1.4)$$

donde n_i y n_e representan el número de electrones en la BC antes y después del dopado, respectivamente.

La densidad típica de portadores para los SCs varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponden a niveles de Fermi ubicados 0,04 - 0,25 eV por encima (SCs p) o por debajo (SCs n) de la banda de energía más próxima [30] (Figura 1.3).

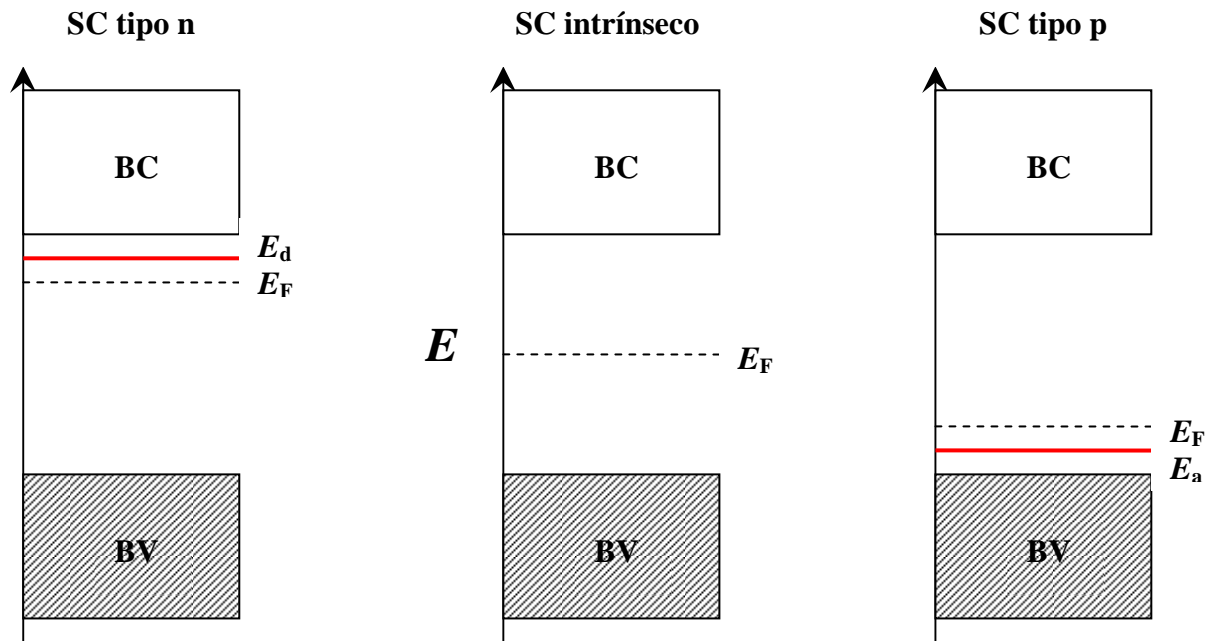


Figura 1.3. Localización de E_F para SCs intrínsecos, de E_F y E_d para SCs tipo n, y de E_F y E_a para SCs tipo p.

Los defectos en el material también generan estados localizados ionizables, dando así origen a SCs de tipo n ó p. La ausencia de un átomo en la red cristalina (vacancia) es uno de estos defectos. Varios óxidos y calcogenuros, como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO y CdS , son compuestos no estequiométricos, pero termodinámicamente estables, con deficiencia del anión. Esto provoca la existencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa se compensa con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. El TiO_2 , por ejemplo, presenta vacancias de oxígeno que son compensadas por la reducción de un número equivalente de átomos de titanio al estado de oxidación +3. Estos iones de titanio +3 actúan como donores de electrones, lo que convierte al TiO_2 en un SC de tipo n.

El TiO_2 es el SC más utilizado en FH y el único empleado en esta Tesis (ya sea puro o modificado). Por esta razón, el análisis de las interfaces SC-metal y SC-solución que sigue se desarrolla enfocándose particularmente en dicho óxido.

1.2.2. Interfaz semiconductor - metal. Barrera de Schottky

Cuando un SC de tipo n y un metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el SC al metal. Este fenómeno es una consecuencia de la diferencia de energía de

los niveles de Fermi de ambos sólidos y de que la función trabajo¹ del metal es mayor que la del SC, lo que trae como consecuencia que los electrones en el metal sean menos energéticos, y por lo tanto más estables, que en el SC. La transferencia de electrones cesa cuando los niveles de Fermi del metal y del SC se igualan (Figura 1.4) [26, 31].

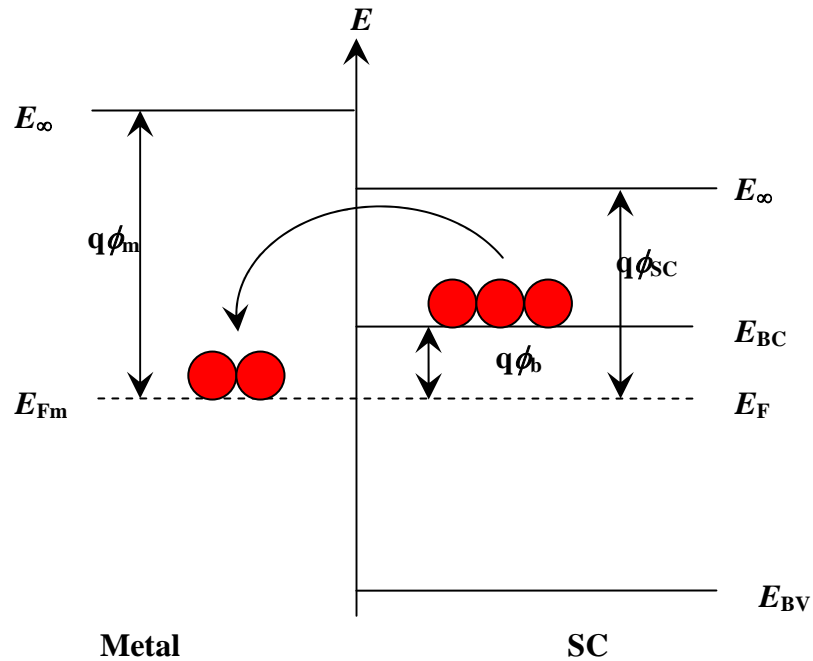


Figura 1.4. Representación esquemática de la formación de la barrera de Schottky (situación en la que ya se ha producido el contacto y la igualación de los niveles de Fermi del SC y del metal; ($q\phi_m$ y $q\phi_{SC}$ son las funciones trabajo del metal y del SC respectivamente). Los círculos rojos representan los electrones y el sentido de circulación indicado por las flechas siempre es el de los electrones.

El metal queda cargado negativamente, mientras que el SC adquiere carga positiva. Como resultado de este proceso, de acuerdo a la convención utilizada (a potencial más negativo mayor energía), la energía de la BC (E_{BC}) del SC es mayor que la E_F del metal (E_{Fm}). Esta diferencia energética se conoce como barrera de Schottky, $q\phi_b$:

$$q\phi_b \equiv E_{BC} - E_{Fm} = \phi_m - \phi_{SC} \quad (1.5)$$

¹ Trabajo necesario para alejar hasta el infinito a un electrón desde el nivel más bajo de electrones libres de un metal o de un SC.

1.2.3. Interfaz semiconductor - solución

1.2.3.1. Descripción energética de la interfaz vista desde el semiconductor

Consideremos ahora la unión de un SC de tipo n y una solución que contenga un único par rédox, como se muestra en la Figura 1.5, en donde $E_{BV/S}$ y $E_{BC/S}$ son las energías de la BV y BC en la superficie, qV_s es la diferencia entre ellas, y q es la carga eléctrica del SC.

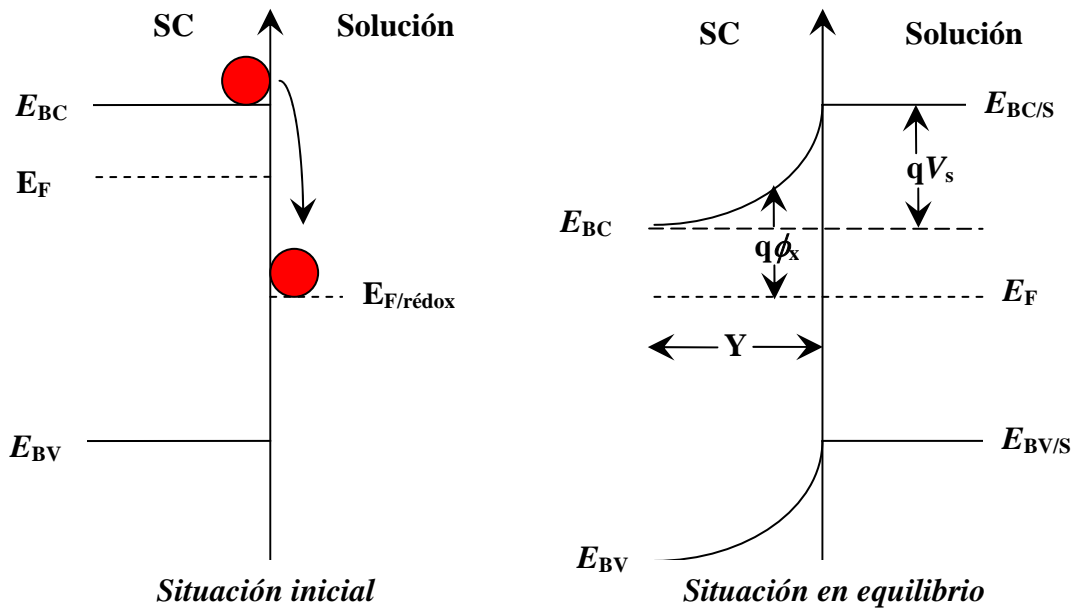


Figura 1.5. Representación esquemática del diagrama de energía de una solución de un electrolito en contacto con un SC tipo n.

Cuando la solución y el SC son puestos en contacto, se produce, tal como ocurre en el contacto SC-metal, una transferencia de carga entre ambas fases, de forma tal de establecer el equilibrio electrostático, es decir que E_F sea el mismo en ambas fases [32-34]. En esta situación, donde el E_F del SC está por encima del de la solución, electrones del SC pasarán a la solución, quedando la misma cargada negativamente respecto del sólido. En este caso, la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en la región cercana a la superficie del sólido, lo que provoca un descenso del nivel de Fermi hasta igualarse con el de la solución [35]. El exceso de carga en el SC no quedará en su superficie como sucede en un metal, sino que estará distribuido en una zona tridimensional con una distribución de carga análoga a la de la doble capa difusa de una solución. El campo eléctrico resultante del intercambio de cargas trae como consecuencia una curvatura de las bandas del SC. La curvatura es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios (electrones en el ejemplo analizado) hacia la solución, generándose una región de agotamiento.

El potencial en la superficie del sólido, V_s , es proporcional a la diferencia entre los niveles de Fermi de ambas fases por separado. Además, dado el desplazamiento del nivel de Fermi del SC y la curvatura de la BC, V_s también es proporcional a la diferencia energética entre la BV en la superficie y en el seno del SC.

$$V_s = E_F \cdot q^{-1} - E_{\text{red}} = (E_{\text{BC/S}} - E_{\text{BC}})q^{-1} \quad (1.6)$$

donde E_{red} es el potencial rédox de la cupla presente en la solución.

Entre la superficie y el seno del SC, en la zona tridimensional de carga, “Y”, la separación entre el nivel de Fermi y el límite inferior de la banda de conducción aumenta hacia la superficie. En consecuencia, la transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá remontar una barrera de potencial, ϕ_x .

Cuando un electrodo SC está polarizado con respecto a un electrodo de referencia, el nivel de Fermi se mueve con respecto al potencial electroquímico de la solución cambiando la carga superficial [36, 37] lo que modifica el “doblado” de las BC y BV. Cuando el potencial aplicado es tal que no hay diferencia de potencial entre el seno del material y la superficie, no hay “doblado” de bandas, las bandas son “planas”, y el potencial aplicado es, por definición, el potencial de banda plana (V_{bp}). La determinación del mismo se hace mediante medidas de capacidad, empleando el modelo de Mott-Schottky para junturas metal-SC [38-40].

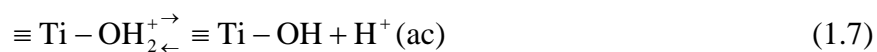
Cuando se ilumina el SC, aumenta la densidad de electrones en la BC, con lo cual el nivel de Fermi en el seno del SC sube.

Finalmente, es necesario destacar que cuando las partículas tienen dimensiones menores que Y, el doblado de bandas disminuye considerablemente o desaparece. Por ejemplo, en partículas coloidales, no hay doblado de bandas. Los niveles rédox de los electrones de la BC y los huecos de la BV para los SCs de esta Tesis se referirán al potencial de banda plana, es decir, sin doblado de bandas.

1.2.3.2. Descripción energética de la interfaz vista desde la solución

El modelo empleado se basa en la existencia de dos sitios de adsorción sobre la superficie de TiO_2 (uno ácido y otro básico) y en el modelo de doble capa eléctrica de Gouy-Chapman modificado por Stern, también conocido como modelo de Gouy-Chapman-Stern (MGCS) [41-46],

Cuando el TiO_2 está en contacto con soluciones acuosas, en sitios ácidos y básicos ubicados en su superficie se desarrollan, respectivamente, los siguientes equilibrios:



cuyas constantes son Ka_1 y Ka_2 respectivamente.

A partir de estos dos equilibrios, se genera una carga eléctrica sobre la superficie del SC que permite definir una carga superficial, cuyo signo dependerá de cuál de ambos equilibrios se haya desarrollado en mayor grado, que a su vez da origen un potencial superficial. El valor de pH al cual este potencial es cero se denomina punto de carga cero (pcc). Se demuestra fácilmente que:

$$\text{pcc} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} \quad (1.9)$$

El valor más frecuentemente informado en la literatura de pcc, para el rutilo y para P25 a 25°C, es 6,50 [35], que resulta de $\text{pKa}_1 = 5,38$ y $\text{pKa}_2 = 7,60$. Este valor es, además, consistente con las propiedades ácido-base superficiales del TiO_2 . No obstante, hay valores reportados de pcc para TiO_2 diferentes de 6,50, aunque acotados al intervalo 6 a 6,5 [47-52].

Más recientemente, Preočanin y Kallay determinaron el pcc de TiO_2 P25 mediante titulación potenciométrica de masa, método aplicado por primera vez por Noh y Schwartz para la determinación del pcc de óxidos metálicos puros [53], obteniendo un valor de 6,23 [54].

1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Dentro de las TAOs fotoquímicas, la FH es el proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido (el fotocatalizador, normalmente un SC). Las reacciones químicas que constituyen el proceso se desarrollan en la interfaz fotocatalizador-solución [55]. El SC puede excitarse por absorción directa de los fotones de la fuente luminosa o en forma indirecta, a través de un sensibilizador. En este último caso, las que absorben la radiación son moléculas adsorbidas o unidas a la superficie del SC, generalmente colorantes, que, una vez excitadas, inyectan electrones en el fotocatalizador. La excitación directa es la que más se ha estudiado hasta el momento.

1.3.1. Interacción del semiconductor con la radiación

Por absorción de un fotón de energía igual o mayor que la del *band gap*, un electrón de la BV de un SC es promovido a la BC con la generación simultánea de un hueco en la BV (fotoexcitación) (Figura 1.6). El e^- y el h^+ pueden recombinarse en la superficie o en el volumen del SC en unos pocos nanosegundos y la energía almacenada en ellos se disipa como calor (recombinación no radiativa) o, en algunos casos, mediante la emisión de un fotón (recombinación radiativa). Desde el punto de vista fotocatalítico, la recombinación es siempre un proceso improductivo y debe disminuirse su probabilidad para permitir que el e^- y el h^+ reaccionen con sustancias adsorbidas en la superficie del SC, originando así un proceso rédox [56]. Los estudios se han centrado en los últimos tiempos en tratar de disminuir esta recombinación, por ejemplo por la presencia de un campo eléctrico, de trampas, o de aceptores de e^- y/o h^+ . Además, los átomos del SC cercanos a la superficie tienen orbitales y enlaces con propiedades diferentes a los del seno del SC; esto genera estados superficiales localizados, algunos con energías dentro del *band gap*, que pueden actuar en forma contrapuesta: como trampas para los portadores de carga, disminuyendo la recombinación y mejorando así las propiedades catalíticas del material, o como centros de recombinación.

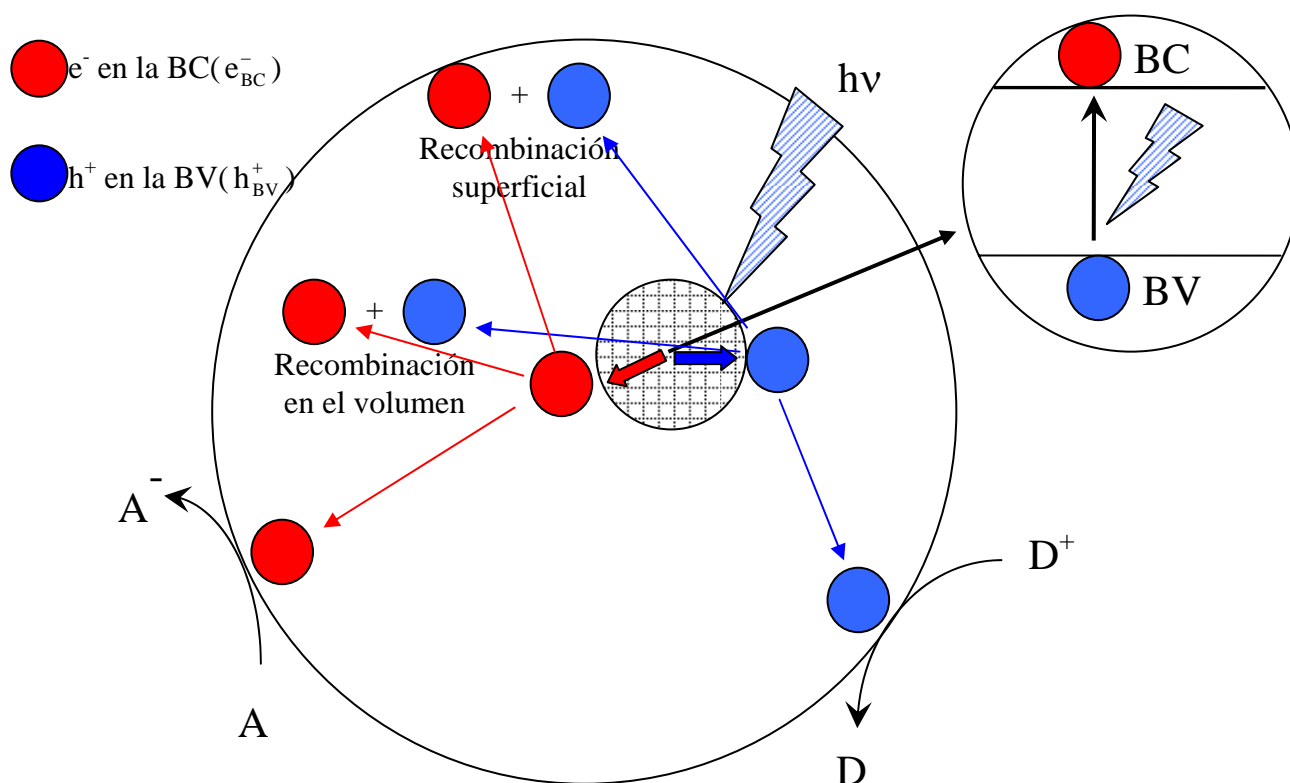


Figura 1.6. Procesos en la interfaz SC-solución bajo irradiación: generación del par e^-/h^+ , recombinación superficial y en el volumen, transferencia de electrones. Los círculos rojos representan los electrones y los azules los huecos; el sentido de circulación indicado por las flechas negras siempre es el de los electrones.

De todas formas, independientemente de la mayor o menor probabilidad de recombinación, la reacción sólo podrá producirse cuando los potenciales de reducción del donador y del aceptor estén dentro de la región comprendida por la BC y la BV (Figuras 1.7 y 1.8).

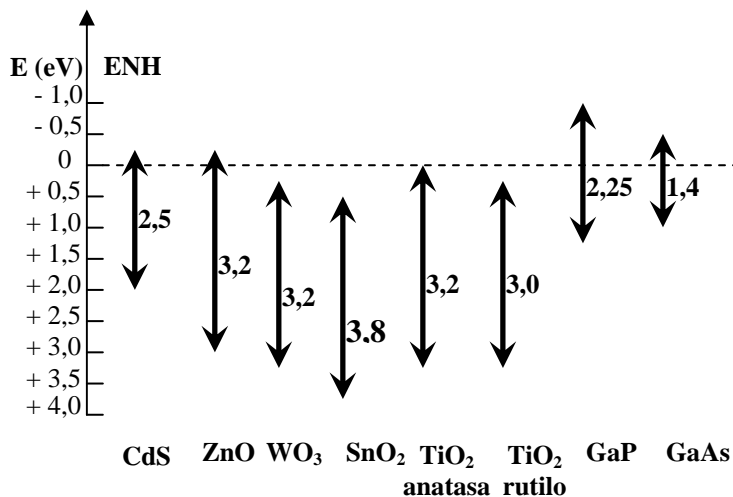


Figura 1.7. Posición relativa de los extremos de la BC y BC de varios SC en solución acuosa a pH 1 [57].

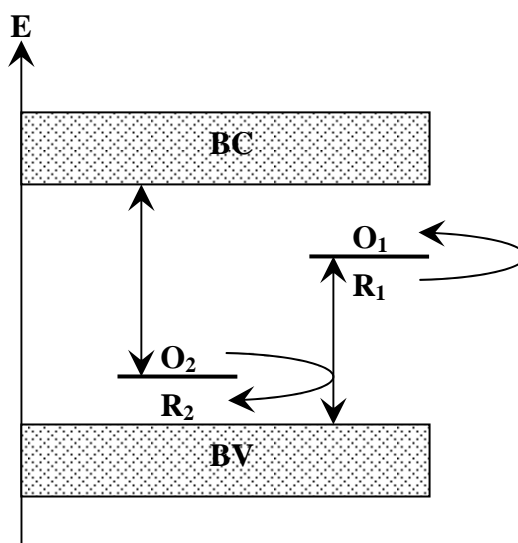


Figura 1.8. Esquema simplificado de las posiciones relativas de los extremos de la BV y BC, y los potenciales de reducción del donador y aceptor.

En resumen: para que un SC sea efectivo como fotocatalizador, los procesos interfaciales de transferencia de carga que involucran al e^- y al h^+ deben competir en forma eficiente con los procesos de recombinación [58].

Existe una gran variedad de materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS , óxidos de hierro, etc. Estos

materiales, además de tener bajo costo, tienen la ventaja de poder ser excitados con luz de longitudes de onda relativamente largas, lo que les permite absorber parte de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra ($\lambda > 310$ nm), con todo lo que implica, desde el punto de vista económico y ambiental, la utilización de una fuente de energía como el sol.

1.3.2. TiO_2 como fotocatalizador

Para ser aplicado en FH, un SC debe cumplir con los siguientes requisitos [56]: (a) ser fotoactivo y absorber luz visible o del UV-cercano, (b) ser inerte en el medio de reacción, tanto química como biológicamente, (c) no modificar su estructura física o química bajo irradiación luminosa a la longitud de onda de trabajo, es decir, ser fotoestable, y (d) ser económico.

El TiO_2 satisface todos estos requisitos y por ello es el fotocatalizador más utilizado. Sin embargo, presenta algunas desventajas que reducen la eficiencia de las reacciones, tales como la relativamente alta velocidad de recombinación de los e^- y los h^+ y la falta de absorción en el espectro visible. Esto ha motivado el desarrollo de numerosos trabajos de investigación con el objetivo de aumentar la eficiencia, que han seguido varios caminos: (a) modificación de la superficie del TiO_2 por recubrimiento con metales de transición o nobles (por ejemplo Fe y Pt) [59-61], y con N_2 u otros no metales [62, 63], (b) por modificación con otros SCs [64], (c) por recubrimiento con colorantes para aumentar su absorción en el visible y mejorar el aprovechamiento del espectro solar [65, 66] y (d) mediante la obtención de muestras con partículas de pequeño tamaño (nanométricas) [67-69].

El TiO_2 se presenta en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La síntesis de esta última es particularmente difícil, pero las otras dos pueden obtenerse en el laboratorio con relativa facilidad. Anatasa y rutilo son las formas de TiO_2 usadas en fotocatalisis, siendo la primera de ellas la más activa. Esto puede ser atribuido a dos razones: su nivel de Fermi, ubicado aproximadamente 0,1 eV por encima del de rutilo, y su mayor cantidad de hidroxilos superficiales, que pueden producir mayor cantidad de HO^\bullet [70, 71]. La fase termodinámicamente más estable es el rutilo, pero la transición se produce, de forma apreciable, a temperaturas cercanas a los 700 °C.

La forma comercial de TiO_2 más empleada como fotocatalizador es el Degussa P-25² (P25), sintetizado por la compañía alemana Degussa mediante el método Aerosil a partir de TiCl_4 [72]. Este material tiene una alta superficie específica ($\cong 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), y está constituido mayoritariamente por anatasa, pero también están presentes rutilo y un tipo de TiO_2 amorfo. Estas tres fases no se presentan como una simple mezcla de partículas de cada una de ellas, sino que constituyen una estructura sumamente compleja con una relación global porcentual de anatasa a rutilo 80/20 [70].

² Actualmente comercializado como AEROXIDE® TiO_2 P25, Evonik.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran cristales constituidos por anatasa y rutilo yuxtapuestos en íntimo contacto bajo la forma de una fina capa de rutilo sobre la anatasa [70, 73], observándose también cristales en los que se produjo una conversión parcial de fase. Asimismo, se observa material amorfo en contacto tanto con rutilo como con anatasa. Esta particular estructura favorecería la separación del par electrón-hueco, disminuyendo así la velocidad de recombinación y aumentando consecuentemente la eficiencia del proceso fotocatalítico. Cuando ambas fases están en contacto, se genera una distribución superficial de carga que favorece el pasaje de los electrones desde el rutilo a la anatasa y de los huecos en sentido contrario, aunque no están claros los detalles de este mecanismo. Si se tiene en cuenta la proporción de ambas formas cristalinas y el tamaño de partícula promedio, puede estimarse el espesor de la capa de rutilo que cubre la anatasa, obteniéndose un valor de 1 nm [74-76]. Esto implicaría que el porcentaje de radiación absorbido por el rutilo, a pesar de su mayor coeficiente de extinción [70, 77], no superaría el 1%, y la gran mayoría de los pares e^-/h^+ serían generados en el seno de la anatasa. De esta forma, y de acuerdo a lo mencionado en las referencias [74-76], los h^+ migrarían desde el interior de la partícula de TiO_2 , constituida por anatasa, hacia su superficie, donde serían “atrapados” por el agua o los hidroxilos superficiales del rutilo, lográndose así una efectiva separación de ambos transportadores de carga y reduciendo eficazmente la recombinación (Figura 1.9).

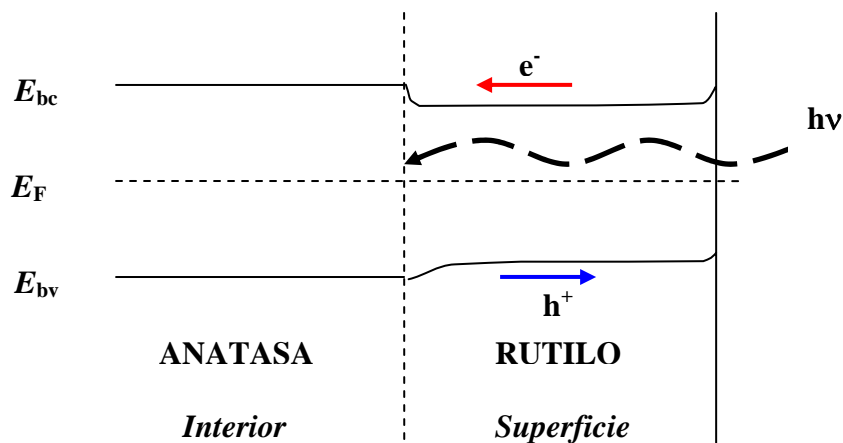


Figura 1.9. Migración de portadores de carga debida a la interfaz anatasa/rutilo en P25.

Otro factor que debe tenerse en cuenta es la presencia, en el material amorfo, de los denominados estados electrónicos de Anderson [78], ubicados en la banda prohibida del SC como “prolongaciones” de las bandas de valencia y de conducción [79]. De esta forma, el ancho energético de la banda prohibida disminuye, con el consecuente corrimiento del espectro de absorción del SC desde el ultravioleta hacia el visible. Además, la existencia de estos estados podría provocar un aumento del tiempo de recombinación electrón - hueco.

1.3.3. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea con semiconductores

El mecanismo, aplicado al TiO₂, se inicia por la absorción del SC de luz de energía mayor que el *band gap* del material, promoviéndose un electrón de la BV a la BC y quedando un hueco (en la BV, tal como se representa en las Ecuaciones 1.10 a 1.19 [80-82].

Generación de pares electrón-hueco



Captura de cargas



donde > representa una especie en la superficie

Recombinación



Transferencia interfacial de carga



donde A y D son aceptores y donores de electrones, respectivamente. Los huecos formados en la BV pueden oxidar moléculas de agua adsorbidas o grupos hidróxido de la superficie del TiO₂, que generan HO[•], los cuales pueden mediar también en la oxidación (Ecuaciones 1.17 a 1.19) [1, 58].



Los compuestos orgánicos son los habituales donores de electrones, aunque, ante la ausencia de estos u otros donores, el proceso anódico es simplemente la oxidación de agua.



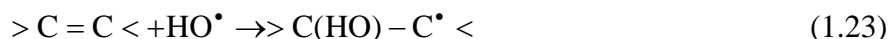
En general, en las condiciones de trabajo habituales en FH, donde la intensidad de la radiación no es particularmente alta, es muy poco probable la ocurrencia de pasos multielectrónicos, teniendo en cuenta la frecuencia con la que se absorben los fotones, así que en general se tendrán en cuenta pasos monoeléctricos en el desarrollo de esta Tesis [83].

La oxidación de sustancias orgánicas a través de HO^\bullet o huecos puede iniciarse por abstracción de hidrógeno, por adición o por transferencia de carga, dependiendo del tipo de compuesto orgánico. El primer tipo de oxidación se presenta en compuestos alifáticos saturados o en las porciones alifáticas que sustituyen los anillos aromáticos, y origina la formación de radicales que con O_2 producen radicales peroxilo (RO_2^\bullet) (Ecuaciones 1.21 y 1.22):

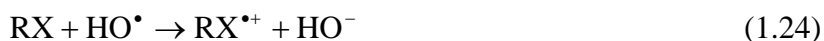


Estos radicales desencadenan una compleja secuencia de reacciones, con formación de peróxidos, radicales alcoxilo, etc., que fragmentan la molécula y conducen a la oxidación progresiva de los fragmentos [84].

La adición a compuestos alifáticos insaturados o a compuestos aromáticos conduce también a la formación de radicales peroxilo a través de la reacción con HO^\bullet :



Cuando la molécula orgánica tiene grupos donores de electrones, la oxidación puede iniciarse por transferencia de carga:



El proceso catódico (Ecuación 1.25) consiste en la reducción de un aceptor de electrones; este proceso es generalmente la reducción del O₂ disuelto, que acepta electrones de la BC y, además, puede contribuir a la oxidación del sustrato orgánico, directamente o a través de radicales [1]:



Por otro lado, los electrones de la BC también pueden reducir fácilmente iones metálicos de potencial redox apropiado, convirtiéndolos a otro estado de oxidación:



1.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de un SC en suspensión acuosa depende de diversos factores que, en principio, pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los que dependen del sólido y los que dependen de la solución en la que el mismo está suspendido, aunque es importante recordar que ambos tipos de factores no son totalmente independientes sino que muchos se modifican con la interacción sólido-solución. Entre los primeros, están el E_g , las energías de las BC y BV, las características superficiales y morfológicas de las partículas y las impurezas, mientras que el pH, la presencia de O₂ y demás gases o sustancias disueltas, son los más importantes de los segundos.

Asimismo, también deben ser tenidos en cuenta factores de carácter más general, como la temperatura, la intensidad de la radiación y la concentración del fotocatalizador [85].

1.4.1. *Band gap*, energía de la banda de conducción y energía de la banda de valencia

El E_g determina la longitud de onda máxima a partir de la cual el SC puede absorber luz. Valores de E_g bajos tendrían la ventaja de que la fotoexcitación podría ser producida por luz visible, lo que implicaría un gran aprovechamiento de la luz solar, pero, como contrapartida, serían muy pocas las especies oxidables y/o reducibles. Por este motivo, es deseable un valor alto de E_g , ya que permite al fotocatalizador oxidar y reducir un gran número de especies. En este caso, se requiere luz

UV para la generación del par e^-/h^+ , con lo cual, para la aplicación del proceso fotocatalítico, es necesario el uso de fuentes luminosas artificiales, que son relativamente económicas, y pueden emplear sistemas de fotorreactores muy sencillos [86].

Una vez que el fotocatalizador es activado, las reacciones que pueda sensibilizar dependerán, como ya se mencionó, de los potenciales redox de las mismas y de los niveles de energía de la BC y de la BC, es decir, de los niveles redox de h^+ y e^- , respectivamente.

1.4.2. Características superficiales y morfológicas de las partículas e impurezas

La velocidad de recombinación de pares e^-/h^+ generados por la absorción de un fotón es un factor que puede limitar la fotorreactividad y, generalmente, es el que más la afecta [87]. Además, diferentes muestras de un mismo tipo de material SC pueden exhibir diferentes actividades fotocatalíticas. Estas diferencias se atribuyen a diferencias en morfología, fases cristalinas presentes, área superficial específica, tamaño de agregados de partículas, densidad superficial de grupos hidroxilo (HO^-), propiedades ácido-base superficiales, porosidad, cantidad de radiación luminosa absorbida por la suspensión, grado de dispersión de fotones, etc., las que podrían surgir como resultado de los distintos procedimientos de síntesis y tratamientos posteriores a que hayan sido sometidas las muestras.

El tamaño de los agregados de partícula juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica. Por un lado, un mayor tamaño de partícula facilita su separación del medio. Sin embargo, como el tiempo de vida de un par e^-/h^+ en una partícula de SC es generalmente de nanosegundos [88-92], el proceso de recombinación en el volumen será un proceso competitivo en partículas con tamaño de micrómetros o mayores. Dado que la fotocatalisis es un proceso que ocurre en la superficie de las partículas, son deseables grandes áreas para facilitar la adsorción del sustrato. Sin embargo, la ausencia de porosidad facilita la iluminación homogénea de las partículas [93].

El TiO_2 interviene en diferentes procesos que dependen en alto grado de sus propiedades morfológicas y superficiales, y, eventualmente, de sus impurezas (como se verá en los Capítulos 3 y 4), por lo tanto, dichos procesos se desarrollarán en distinto grado influyendo de diferente manera en la fotocatalisis [94, 95]. Todos aquellos parámetros que afecten el estado de la superficie, tales como grado de hidratación/hidroxilación, cristalinidad, carga generada por exceso de especies catiónicas o aniónicas en la superficie o pretratamiento de las muestras, pueden influir en la actividad fotocatalítica del SC; también influyen aquéllos que causen perturbaciones en el volumen, como presencia de dopantes o impurezas [93]. Además, la carga del SC con iones metálicos puede producir fotocatalizadores con una mejor relación entre velocidad de atrapamiento y de recombinación [58].

1.4.3. Efecto del pH

El pH es una variable crítica en FH y su incidencia se da de varias formas: (a) determina la carga superficial del fotocatalizador con todas sus implicancias (Sección 1.2.3.2); (b) influye en los equilibrios de las especies en solución, entre las cuales están las especies activas y otras que pueden interactuar con ellas y/o con el SC; (c) cambia el potencial rédox de prácticamente cualquier hemirreacción, ya sea en forma directa porque participa en ella o en forma indirecta afectando la fuerza iónica; (d) influye en el valor del potencial de banda plana [96].

Un elemento muy importante en la fotocatalisis heterogénea es la acidez superficial de los óxidos empleados como fotocatalizadores (como surge de lo expuesto en la Sección 1.2.3.2), la cual deriva del tipo y concentración de grupos hidroxilos superficiales. Particularmente, los hidroxilos básicos son de importancia fundamental para la actividad fotocatalítica dado que son aceptores de los h^+ fotogenerados y forman HO^\bullet que actúan como mediadores en los procesos de fotooxidación (Ecuación 1.18). Cuanto mayor sea el número de los mismos, mayor será la eficiencia fotocatalítica esperable. Por otra parte, los sitios superficiales ácidos favorecen la adsorción y son mejores trampas para los h^+ [97]. Como ejemplo, se ha reportado que las mezclas de TiO_2/SiO_2 y TiO_2/ZrO_2 son más activas desde el punto de vista fotocatalítico que el TiO_2 puro en la fotooxidación del etileno, debido a su mayor acidez superficial [98].

A partir de la Ecuación 1.10, se puede demostrar que el potencial de banda plana disminuye (a 25 °C) 59 mV por unidad de pH. Teniendo en cuenta de que muchos pares rédox de especies disueltas varían también nernstianamente con el pH, esto podrá influir o no en la ocurrencia termodinámica de un proceso fotocatalítico dependiendo del pH (ver sección 1.4.7.).

1.4.4. Concentración de fotocatalizador

Cuando se analiza la dependencia de la velocidad inicial de una reacción FH con la concentración de catalizador se observan tres comportamientos bien diferenciados. En la región de bajas concentraciones hay una dependencia lineal directa de la velocidad con la concentración de fotocatalizador. Este comportamiento continúa hasta un valor límite de concentración, a partir del cual la velocidad se mantiene constante. Este límite depende del SC, de la reacción fotocatalizada, de la agitación y de la geometría del reactor. Estos últimos dos parámetros tienen gran influencia en el nivel de iluminación que reciben las partículas; por lo tanto, una geometría adecuada y un buen grado de agitación aumentarán la eficiencia del proceso. Finalmente, a concentraciones muy altas de fotocatalizador, las partículas producen un efecto pantalla que disminuye la eficiencia. Particularmente para TiO_2 , la concentración óptima está en el intervalo 0,1 a 5,0 g L⁻¹ [99, 100].

1.4.5. Concentración inicial de sustrato

Generalmente, cuando el proceso fotocatalítico involucra la adsorción de los sustratos que van oxidarse o reducirse, se ha reportado que el sistema sigue un modelo cinético que responde al tratamiento de Langmuir-Hinshelwood (L-H). [101-105]. De acuerdo al mismo, la velocidad de degradación fotoquímica queda expresada por la siguiente ecuación [58]:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{k \times K \times [S]}{1 + K \times [S]} \quad (1.29)$$

donde k es la constante de fotodegradación, proporcional a la velocidad de absorción de luz [106], K es la constante de equilibrio de adsorción y $[S]$ representa la concentración en la fase acuosa de la especie reductora u oxidante en consideración. Bajo la suposición $K[S] \gg 1$, la Ecuación 1.29 dará origen a una cinética de orden cero, mientras que si $K[S] \ll 1$, la cinética será de primer orden.

Sin embargo, muchas veces, el ajuste de los datos experimentales al modelo de L-H puede ser una cuestión puramente fenomenológica sin que ello implique un proceso previo de adsorción, puesto que muchos compuestos con baja adsorción sobre el TiO_2 se degradan fotocatalíticamente en forma apreciable. Por otra parte, reacciones que ocurren en solución y no en la interfaz pueden originar curvas cinéticas del tipo de saturación como la de L-H, aunque éste no sea el modelo correcto para explicar la cinética [107]. En los siguientes capítulos se verá que los datos experimentales obtenidos en esta Tesis no obedecen al modelo de L-H sino que siguen otros ajustes cinéticos, que serán explicados en su oportunidad.

1.4.6. Temperatura

La gran mayoría de las reacciones FH no son sensibles a pequeñas variaciones de temperatura. Sin embargo, se conocen algunas excepciones a este comportamiento, habiéndose encontrado reacciones en las cuales hay una dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura que se ajusta a la ecuación de Arrhenius [108, 109].

1.4.7. Potencial rédox

Los potenciales de la BC y de la BV determinan las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas, y por lo tanto posibles de reaccionar en una FH. Los valores extremos de ambas bandas, a pH 0 para el TiO_2 P25, son -0,3 V y +2,9 V³, para la BC y BV respectivamente [73, 110]. La diferencia entre la energía de las bandas del SC y la correspondiente al potencial rédox de las especies cercanas a la superficie es la que hace posible el proceso de

³ Los potenciales rédox presentados en esta Tesis son potenciales normales vs. electrodo normal de hidrógeno (ENH).

transferencia de carga. En la Figura 1.10, se presentan los valores de los potenciales rédox de varias hemirreacciones de especies metálicas y no metálicas en relación con el potencial de banda plana de la BV y de la BC de TiO₂ P25 a pH 0.

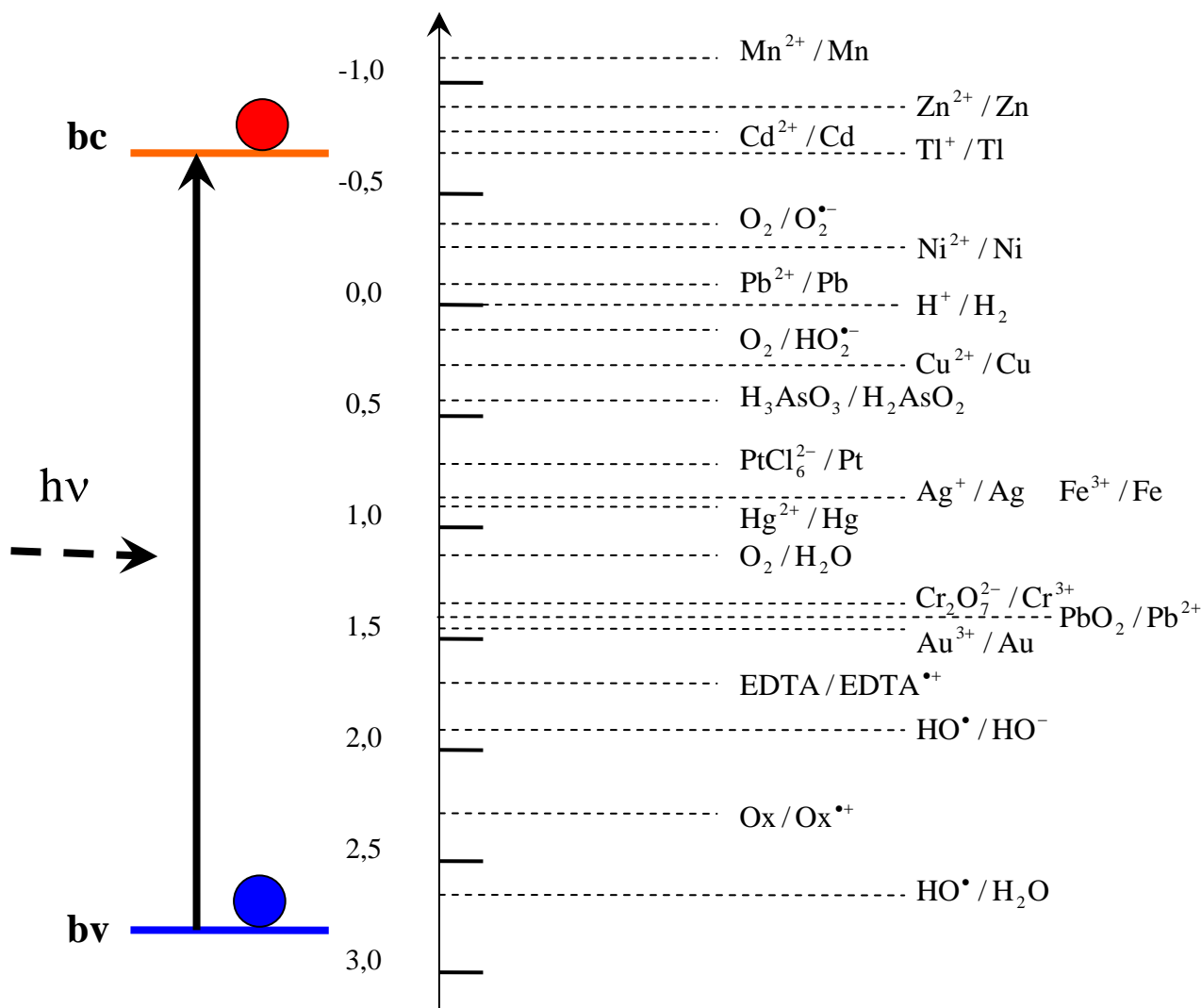


Figura 1.10. Posición relativa de los potenciales rédox de algunas hemirreacciones con respecto a los niveles de energía de la BC y de la BV de TiO₂ Degussa P25 a pH 0 [47, 110].

Al examinar en el diagrama los potenciales de los metales en sus estados de oxidación estables, los mismos pueden ser separados en dos grupos bien diferenciados. Por un lado, Cu²⁺, As⁵⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Cr⁶⁺ y Au³⁺ tendrían una marcada tendencia a la reducción por los electrones de la BC del TiO₂, mientras que Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Tl⁺, Ni²⁺ y Pb²⁺ no son susceptibles de reducirse [111].

Estos procesos globales son, en la mayoría de los casos, hemirreacciones con transferencia de dos o más electrones. Sin embargo, las transferencias en FH deben verse como procesos

monoelectrónicos sucesivos (excepto que se acumulen electrones por presencia de algún metal acoplado o que la irradiación se realice con láser) que generan especies intermedias con estados de oxidación inestables, hasta que se alcanza una forma estable.

De acuerdo a lo anterior, la FH de metales puede producirse mediante tres tipos de mecanismos: (a) reducción directa por los e_{BC}^- , (b) reducción indirecta por parte de los intermediarios reductores formados por los h_{BV}^+ o por HO^\bullet y (c) oxidación por h_{BV}^+ o por HO^\bullet [112] (Figura 1.11).

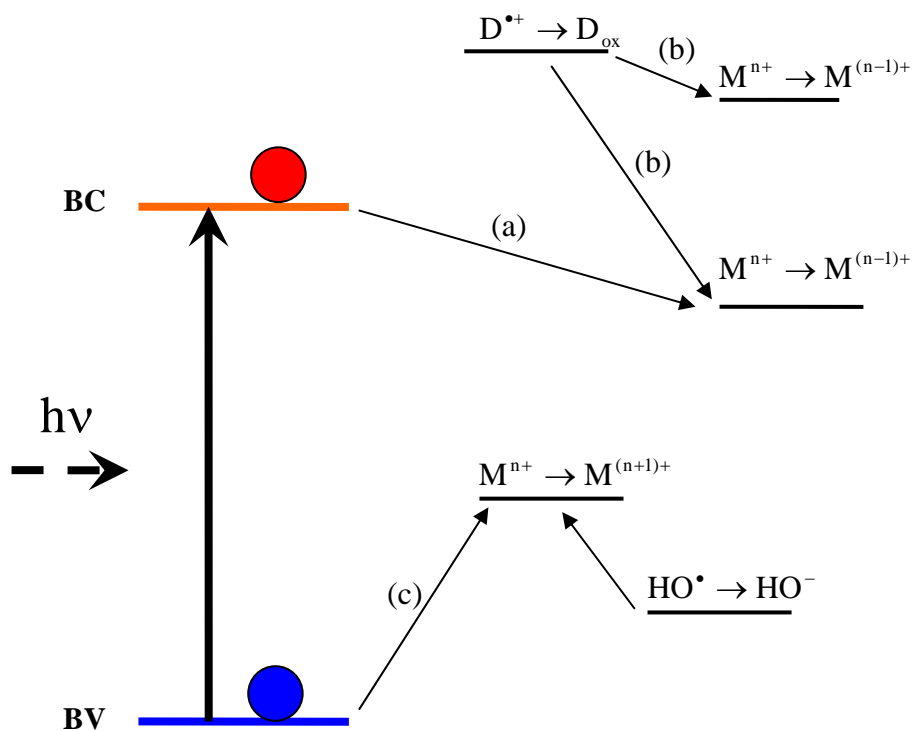


Figura 1.11. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de reducción fotocatalítica de metales: (a) reducción directa, (b) reducción indirecta, (c) oxidación.

La reducción directa (a) se inicia mediante la reacción (1.30) y es su potencial el que debe compararse con la energía de la BC para predecir la viabilidad del proceso.



Como ya se mencionó anteriormente (ver Sección 1.3.3), en ausencia de otros donores de electrones el proceso se completa con la oxidación del H_2O (Ecuaciones 1.17 y 1.20). Sin embargo, dado que estas reacciones son lentas, la reducción de metales puede ser mejorada mediante el agregado de un compuesto orgánico que actúe como donador [113, 114]. De esta manera, se desfavorece la recombinación de los pares e^-/h^+ y asimismo se bloquea la reoxidación del metal por

acción de h_{bv}^+ y/o HO^\bullet porque el donador se agregará en una concentración bastante mayor que la que puede alcanzar la especie metálica reducida producida en el proceso:

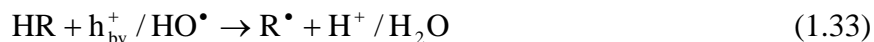


La mejora es aún mayor si el donador agregado origina al oxidarse especies intermedias reductoras, ya que las mismas contribuyen al incremento de la velocidad a través del mecanismo de reducción indirecta (b), que veremos después.

La velocidad del proceso es fuertemente dependiente del donador agregado; mientras que alcoholes, aldehídos y ácidos de bajo peso molecular tienen, en la mayoría de los casos, poco efecto, los compuestos más efectivos son los más fácilmente oxidables como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido salicílico y ácido cítrico. La irreversibilidad de las reacciones de los ácidos oligocarboxílicos y fenólicos, con formación de CO_2 , es posiblemente una de las razones de esta acción sinérgica tan potente de estos compuestos [113, 114].



La reducción indirecta (b) fue propuesta por primera vez en la fotodeposición de Pt, Ag y Au sobre un electrodo de TiO_2 en presencia de metanol, etanol o 2-propanol [115]. Cuando el sistema no contenía alcohol (o ácidos carboxílicos), no se observaba fotodeposición, lo que llevó a proponer que los e_{bc}^- no intervenían en la reducción del metal, sino que la misma era producida por intermediarios reductores formados por el ataque de los h_{bv}^+ y/o HO^\bullet sobre las moléculas de alcohol:



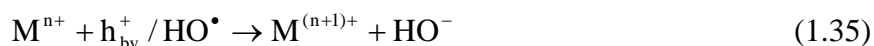
En la reacción anterior, si se trabaja con un alcohol, R^\bullet es un radical 1-hidroxialquílico, o el radical fuertemente reductor $CO_2^{\bullet-}$ si se trabaja con ácido fórmico u oxálico. La reducción del metal estaría dada entonces por:



donde R_{ox} es un aldehído o cetona, o bien dióxido de carbono, dependiendo del compuesto orgánico. Los cationes Pb^{2+} , Ni^{2+} y Tl^+ son ejemplos de metales que se reducen por la vía indirecta porque el potencial rédox de un electrón es mucho más negativo que el nivel de la BC.

Luego de la primera etapa (Ecuación 1.30), el metal es reducido por los e_{bc}^- a través de sucesivos pasos monoeléctricos hasta la formación de algún estado de oxidación estable. Esto también puede producirse por vía indirecta, a través de radicales reductores.

El mecanismo de oxidación de metales (c) se produce mediante la reacción 1.35, en la cual, además de h_{BV}^+ y HO^\bullet , pueden actuar como oxidantes otras especies oxigenadas presentes.



Iones como Pb^{2+} , Mn^{2+} y Tl^+ , cuya oxidación es termodinámicamente posible, son susceptibles de sufrir este tipo de proceso. También se postulan en este caso procesos monoeléctricos.

No obstante, es importante tener en cuenta que los potenciales dan sólo información termodinámica, e indican si una reacción dada tiene o no probabilidades de ocurrir, pero para analizar la factibilidad práctica de un proceso determinado, deben tenerse en cuenta también los factores cinéticos. Además, aun trabajando a pH controlado, las variaciones en la fuerza iónica de la solución y las concentraciones de las especies participantes afectan los valores de los potenciales. De este modo, nunca debe perderse de vista que es el resultado experimental el que da la respuesta definitiva sobre la viabilidad de un proceso determinado.

1.4.8. Intensidad de la radiación (P^0)

El comportamiento cinético de los sistemas fotocatalíticos frente a las variaciones en la intensidad de la radiación presenta también tres zonas bien diferenciadas.

A bajas intensidades de iluminación, la velocidad de reacción aumenta linealmente con la intensidad, lo que corresponde a una cinética de orden 1.

$$\frac{d[S]}{dt} = -k \times P_0 \quad (1.36)$$

Esto podría justificarse por un incremento en la generación de pares e^-/h^+ a medida que aumenta la cantidad de fotones disponibles.

Para intensidades intermedias, se observa una relación lineal entre la velocidad de reacción y la raíz cuadrada de la intensidad, es decir, una cinética de orden 0,5:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k \times P_0^{\frac{1}{2}} \quad (1.37)$$

Este hecho probablemente se deba a un aumento en la recombinación de los pares e^-/h^+ que ya no permite el aprovechamiento pleno de los fotones.

Finalmente, a intensidades de iluminación más altas, el sistema pasa a una cinética de orden 0, manteniéndose constante la velocidad de reacción.

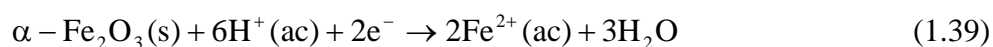
$$\frac{d[S]}{dt} = -k \quad (1.38)$$

En estas condiciones, el incremento en el número de pares e^-/h^+ generados ya no puede ser aprovechado por el sistema, habiéndose llegado a una saturación [110, 116].

1.5. ESTABILIDAD DE LOS SEMICONDUCTORES

Los óxidos utilizados como fotocatalizadores presentan una considerable estabilidad frente a la descomposición en sus elementos, con valores de entalpía libre de formación (ΔG_f^0) que van desde $-889,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la anatasa, hasta $-156,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el CdS [1]. Sin embargo, es la estabilidad en solución acuosa a diferentes pH la que tiene interés en FH. En esa condición, los sulfuros y seleniuros son fácilmente oxidables, ya sea por oxidantes disueltos o por el solvente, especialmente en medio ácido. En los óxidos metálicos, la oxidación está termodinámicamente menos favorecida.

Los iones metálicos del SC también pueden ser reducidos u oxidados. Particularmente, la reducción al estado metálico es, en general, desfavorable; no obstante, los iones que poseen más de un estado de oxidación estable, pueden sufrir descomposición rédox. Tal es el caso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otros óxidos de hierro, que pueden disolverse por acción de reductores. La hemirreacción que completa el proceso rédox es la oxidación del reductor disuelto:



En el Capítulo 3 se analizará más detalladamente la corrosión del hierro en muestras de TiO_2 modificadas con este metal.

Para que todas estas reacciones se desarrollen, debe producirse transferencia de electrones y de huecos desde la solución hacia la BC y BV respectivamente. La factibilidad depende de las posiciones relativas de las bandas con respecto a las energías de los pares redox, ya que la transferencia de electrones debe ser hacia niveles de menor energía y la de huecos hacia niveles de mayor energía. Por ello, los SCs sensibles a este tipo de procesos serán los que tengan BV de alta energía, o BC de baja energía, comparadas con las del agua y las de los eventuales oxidantes y reductores disueltos. En la Figura (1.12) se representan, en forma esquemática, las cuatro situaciones posibles.

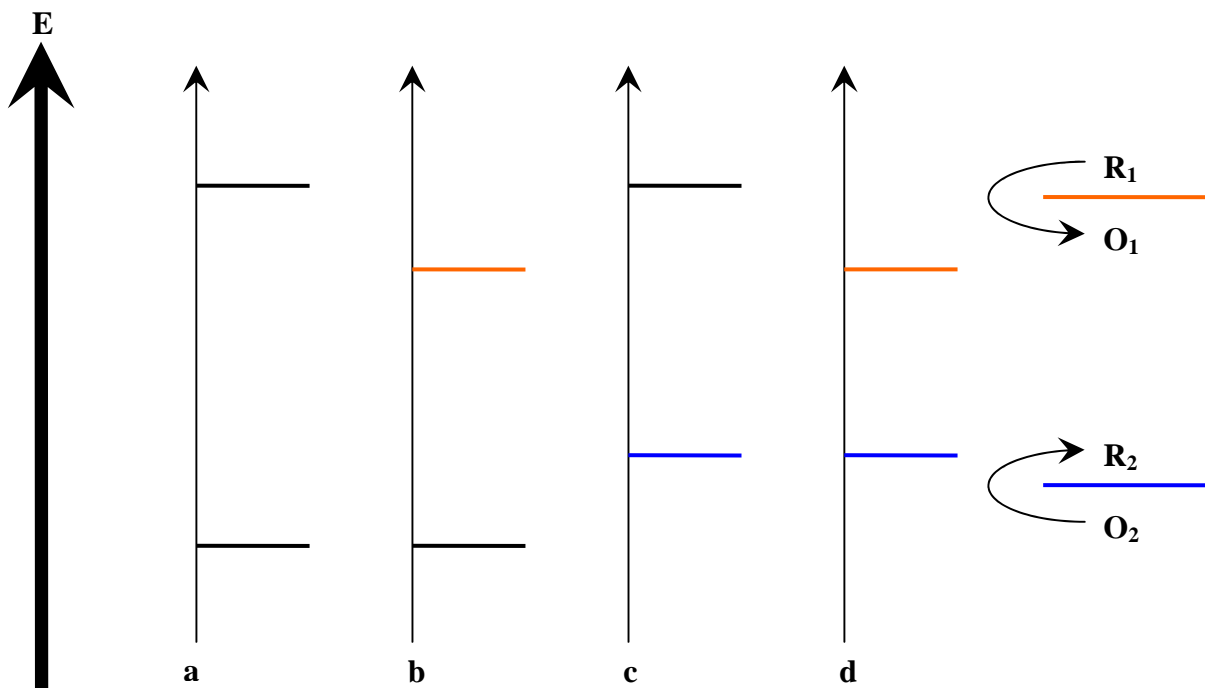


Figura 1.12. SC sensibles a distintos tipos de fotocorrosión frente a un dado par redox: (a) sin fotocorrosión, (b) catódica, (c) anódica, (d) ambas.

Para SCs de banda ancha, es poco probable que se den ambas condiciones simultáneamente, pero es más frecuente la ocurrencia de una de las dos formas de corrosión (reductiva u oxidativa).

Tomando nuevamente un SC de fórmula general M_aX_b , la fotocorrosión reductiva y la oxidativa pueden ser representadas por las siguientes reacciones:



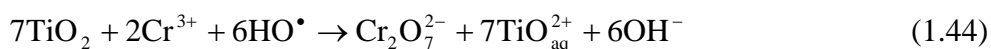
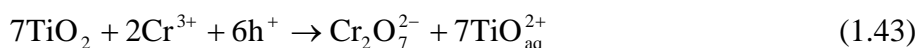
La reacción (1.40) representa la fotocorrosión reductiva producida por los e_{BC}^- , que da lugar a la reducción y disolución del catión. La fotocorrosión oxidativa por los h_{BV}^+ se representa en la reacción (1.41) y resulta en la oxidación del anión. De este modo, los portadores de carga fotogenerados provocan la fotodegradación del SC [117].

También es posible que se produzca la disolución del SC aun en ausencia de luz mediante un proceso ácido-base no rédox, tal como ocurre con el ZnO en medio ácido.

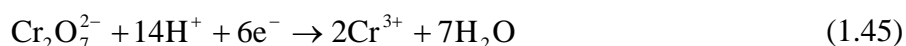


Deben considerarse también, como factores que afectan los niveles de fotocorrosión del SC, sus propiedades estructurales (orientación superficial, defectos en la estructura, etc.) y las condiciones de irradiación.

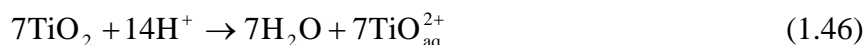
La fotocorrosión del Ti del TiO_2 es, en general, despreciable, excepto en condiciones muy extremas. En particular, en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) en concentraciones relativamente altas (> 1 mM) y a pH muy ácido (< 1) en ausencia de O_2 , empleando P25 como catalizador, se han reportado ciertos niveles de fotodisolución de Ti, aunque bajos [118-120]. Se puede plantear un posible mecanismo para esta disolución considerando la interacción entre el Cr(III) obtenido y el catalizador [120, 121], dado que el primero es un donador de electrones que puede coordinarse con los oxígenos del TiO_2 y reoxidarse a Cr(VI) con los h^+ de la banda de valencia o con los HO^\bullet formados fotocatalíticamente, de acuerdo a las siguientes reacciones:



El dicromato formado puede reducirse nuevamente a Cr(III) por los electrones de la banda de conducción:



de forma tal que se establece un proceso cíclico cuyo resultado es la fotocorrosión del TiO_2 :



1.6. CROMO Y SUS APLICACIONES

El Cr es el vigésimo cuarto elemento de la tabla periódica. Se trata de un metal de transición cuyos estados de oxidación van desde +2 (II) hasta +6 (VI), siendo éste último y el +3 (III) sus estados más frecuentes.

En estado elemental es un metal blanco, duro, brillante y frágil con punto de fusión cerca de 1600 °C; en estado amorfo es un polvo gris claro reluciente. Se disuelve en H₂SO₄, ácido HNO₃ y en agua regia. Con estos últimos dos reactivos puede ser pasivado. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. El cromo compacto es sumamente resistente. No se oxida ni al aire húmedo ni al aire seco y aun calentado con bastante intensidad se oxida sólo en pequeño grado. Con O₂ arde, convirtiéndose en óxido de cromo. El cromo puro se obtiene por reducción del óxido de cromo (III) con aluminio (procedimiento aluminotérmico), mediante electrólisis o a través del ioduro crómico. El principal mineral es la cromita de hierro (FeCr₂O₄), que es una espinela con Fe(II) en los sitios tetraédricos y Cr(III) en los octaédricos. Se puede obtener cromo tratando el mineral con O₂ e hidróxido de sodio fundido para oxidar el Cr(III) a Cr(VI), que precipita como Na₂Cr₂O₇; luego éste se reduce con carbono para obtener Cr₂O₃, que finalmente se reduce a cromo metálico con aluminio. Si no se requiere cromo puro, la cromita se reduce directamente con carbón, obteniéndose una aleación de Fe-Cr que contiene carbono.

Las especies de Cr(0) son muy inestables; sin embargo, se conocen algunas de ellas, siendo el cromo hexacarbonilo (Cr(CO)₆) y el cromo bis-benceno (Cr(C₆H₆)₂) dos de las más importantes por su uso en la síntesis de compuestos organocromicos [121].

Entre los usos principales del cromo, se destaca su empleo en metalurgia y siderurgia. Se emplea en aleaciones ferrosas y no ferrosas. Su uso en las primeras, particularmente en la fabricación de aceros inoxidable, constituye la mayor parte del consumo. Las aleaciones no ferrosas más importantes se basan en su combinación con Co, Al, Cu, Ti y Ni. La utilización del Cr en aleaciones se debe a que modifica las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de las mismas. Entre las primeras, se destaca el aumento de la dureza y de la resistencia al impacto. En cuanto a las segundas, mejora la resistencia a la corrosión y a la oxidación. Bajo la forma de óxidos, cromatos y dicromatos, se utiliza en la manufactura de pinturas, en galvanoplastia, como colorante en la industria del vidrio, en materiales refractarios, en la preservación de la madera, en procesos electrónicos, en la industria textil y en pirotecnia. Además, bajo la forma de dicromato, se lo emplea como oxidante en el laboratorio de química, tanto con fines sintéticos como analíticos. Las sales de Cr(III) son muy importantes en el curtido de cuero.

1.6.1. Cromo hexavalente

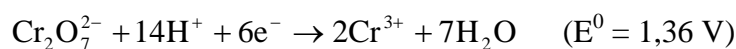
Se presenta bajo la forma de cristales rojos de trióxido de cromo (CrO_3), el cual al calentarse funde y se descompone liberando O_2 y formando óxidos intermedios que finalmente originan óxido de cromo (III) (Cr_2O_3). El CrO_3 , al disolverse en agua, forma ácido crómico, del que también se conocen sus ésteres orgánicos [121]. Otro de sus compuestos, el dicromato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), es la fuente de cromo para la producción del metal y de varios compuestos de cromo.

Las soluciones acuosas de Cr(VI) tienen carácter ácido, observándose la presencia de ácido crómico, cromato ácido, cromato, ácido dicrómico, dicromato ácido y dicromato, de acuerdo a los siguientes equilibrios:



En base a estos equilibrios puede demostrarse que a pH entre 2 y 6 las especies mayoritarias son HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mientras que a pH mayor que 6 la mayor parte del Cr(VI) está como CrO_4^{2-} .

El Cr(VI) es un agente oxidante fuerte que se reduce de acuerdo a la hemirreacción (1.45):



Debido al valor de su E^0 , es capaz de oxidar a la mayoría de las sustancias orgánicas; con muchas de ellas reacciona mediante la formación de complejos [122].

1.6.2. Cromo trivalente

El óxido de Cr(III) se obtiene por la descomposición térmica de dicromato de amonio o del óxido hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); sus cristales son grandes, de color verde muy oscuro. Tanto el óxido anhidro como el hidratado son solubles en ácidos y bases fuertes (aunque el primero se disuelve con mayor dificultad), dando $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, respectivamente. El primero de estos complejos cambia su estructura con el aumento del pH, perdiendo primero una molécula de H_2O para dar un

complejo pentacoordinado y luego otras dos, originando la especie neutra $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$. El Cr(III) también forma complejos con iones como sulfato, cloruro, carboxilatos y policarboxilatos de bajo peso molecular, aunque la formación de los mismos sigue, en la mayoría de los casos, una cinética lenta, como en el caso del Cr(III)-EDTA (Figura 1.13).

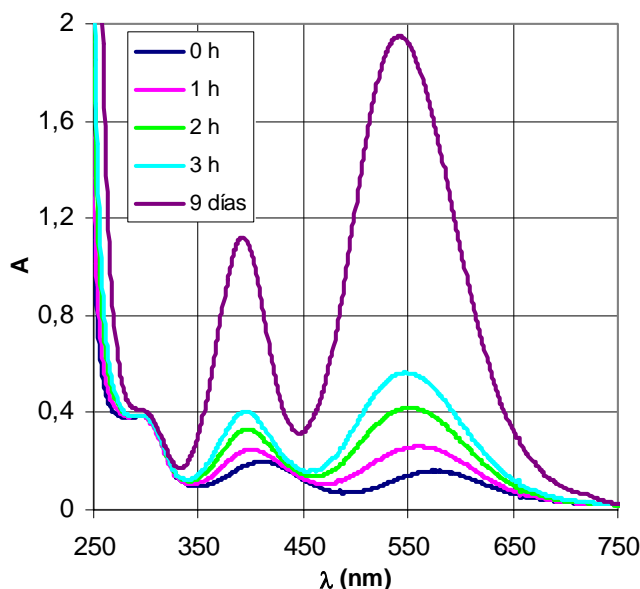


Figura 1.13. Evolución con el tiempo del espectro UV visible de una solución 0,01 M de Cr(III) y 0,1 M en EDTA, ajustado a pH 2 con ácido perclórico.

Como se observa en la Figura 1.13, el espectro del complejo Cr(III)-EDTA (curva a los 9 días) tiene un aspecto general similar al del ion acuoso Cr(III) (curva a 0 horas), aunque sus picos están ligeramente desplazados hacia λ menores y sus valores de ϵ son mucho mayores. La evolución de las curvas con el tiempo, pone de manifiesto la cinética lenta de formación del complejo Cr(III)-EDTA.

1.6.3. Cromo pentavalente

Se trata de una especie iónica poco frecuente. Sin embargo, se conocen, desde hace varias décadas, algunas de sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos como Li_3CrO_4 , Na_3CrO_4 y $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ [123]. En la actualidad, dada su aparente intervención en el mecanismo de generación de cáncer provocado por Cr(VI), ha adquirido un enorme interés (ver sección 1.6.6).

También se ha demostrado la participación de complejos con ácido oxálico (Cr(V)-Ox) como intermediarios en la oxidación de ácido oxálico con Cr(VI) en sistemas homogéneos. Los mismos fueron caracterizados por Lay y colaboradores [124-127], sobre la base de estudios previos de Roček [128, 129].

Las especies de Cr(V) son muy inestables, aunque pueden ser estabilizadas mediante la formación de complejos con los grupos 1,2 dioles de los carbohidratos, o como complejo con el ácido cítrico en medio fuertemente ácido. En medio acuoso, dismuta en Cr(VI) y Cr(III). Por otra parte, las especies de Cr(V) son paramagnéticas, debido a que el Cr(V) posee un electrón d impar. Por esta razón, el método más adecuado para la detección y estudio de estas especies es la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE), y los complejos de Cr(V) han sido particularmente estudiados mediante esta técnica debido al interés por su participación en el mecanismo mediante el cual el Cr(VI) induce daño al ADN [126, 127, 130-132].

1.6.4. Estados de oxidación +4 y +2

El compuesto más importante de Cr(IV) es el CrO₂, que se emplea en la industria de las cintas magnéticas para grabación de sonido y video. Se conocen también algunos óxidos mixtos tales como Na₄CrO₄, Sr₂CrO₄ y Ba₂CrO₄ [123].

Los compuestos de Cr(II) son fácilmente oxidados por el O₂ del aire, razón por la cual tienen poca importancia industrial. El CrCl₂, sólo estable a pH neutro, se usa en la síntesis de compuestos de cromo [133]. Se utilizan halogenuros de Cr(II) gaseosos en la producción de piezas de hierro y níquel.

1.6.5. Comparación entre las distintas formas de cromo: diagramas de Pourbaix y espectros UV-Vis

En las Figuras 1.14 y 1.15 se presentan, respectivamente, el diagrama de Pourbaix para las distintas especies de Cr, calculado con el software libre Medusa [134] para una concentración total de Cr 10 μM, y los diagramas de Latimer de los potenciales de los pares rédox involucrados a pH ácido y alcalino.

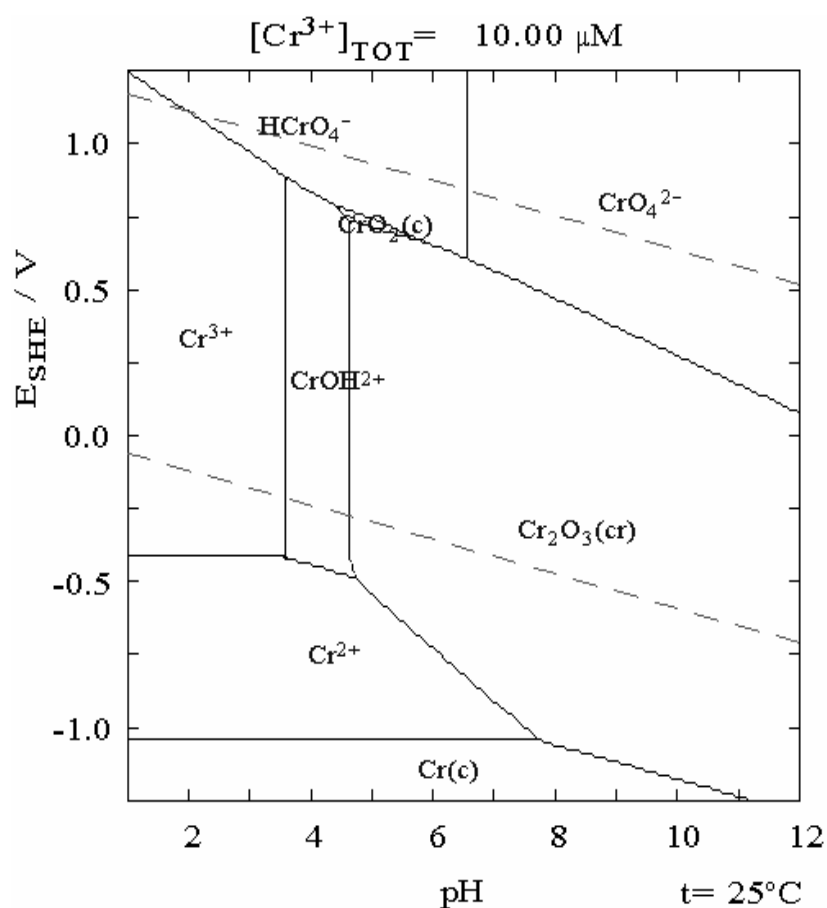


Figura 1.14. Diagrama de Pourbaix para las diferentes especies de cromo, calculado con el software libre Medusa [134] a partir de los datos de la referencia [135].

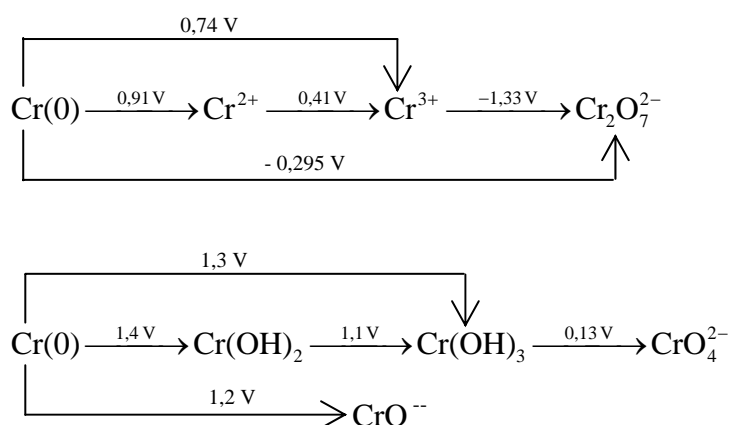


Figura 1.15. Diagramas de Latimer en disolución ácida y básica esquematizados a partir de datos de la referencia [136].

Se observa a partir de los potenciales que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es un oxidante fuerte en medio ácido, susceptible de ser reducido por los e_{BC}^- , como se verá en el Capítulo 2, mientras que Cr^{2+} es inestable y reductor, oxidándose con facilidad a Cr^{3+} , que es estable en dicho medio. En medio

alcalino, Cr^{3+} se oxida con relativa facilidad a CrO_4^{2-} , siendo ésta una de las razones de la mayor dificultad para reducir Cr(VI) a Cr(III) en este medio. La inestabilidad de Cr^{2+} es mayor que a pH ácido. En ambos medios, Cr(0) se oxida con facilidad, aunque su inestabilidad es mayor en medio alcalino.

En la Figura 1.16, se presentan los espectros UV-visible de distintas formas de Cr(VI), Cr(III), Cr(V), Cr(IV) tomados de las referencias [137] y [138].

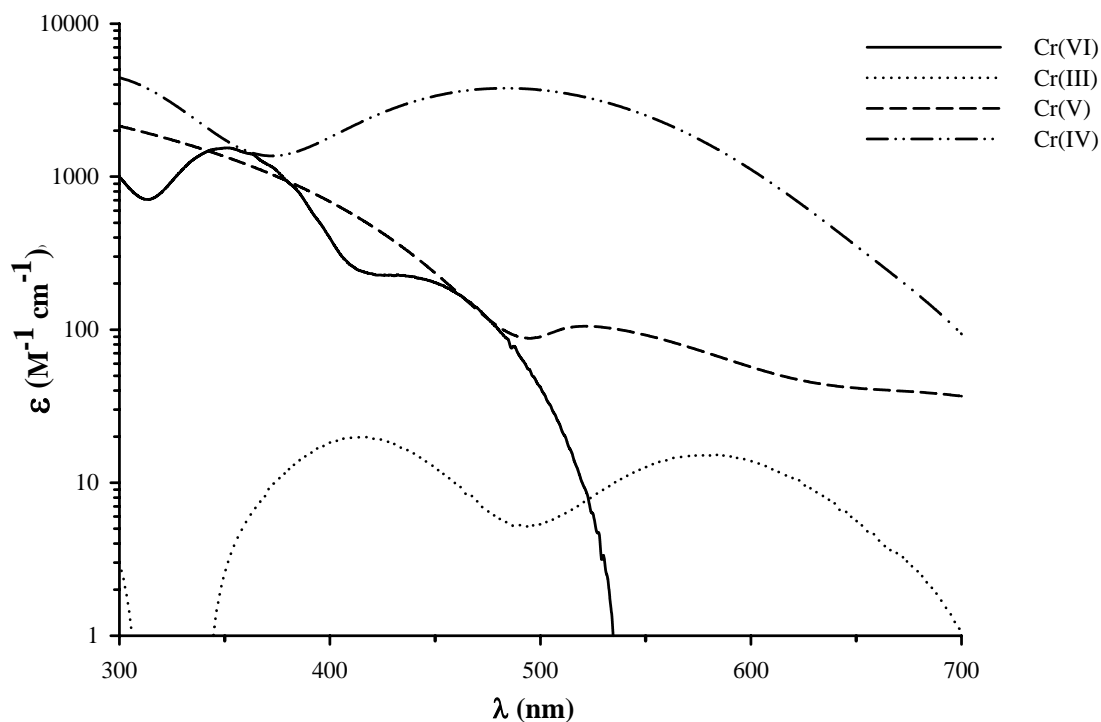


Figura 1.16. Espectros UV-Vis de: (a) Cr(VI) 0,4 mM (solución 0,2 mM de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ajustada a pH 2 con HClO_4 contra blanco de H_2O a pH 2 con HClO_4); (b) Cr(III) 2 mM (solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ a pH 2 con HClO_4 contra blanco de solución 6 mM de KNO_3); (c) complejo entre Cr(V) y ácido cítrico; (d) complejo entre Cr(IV) y ácido quínico [137,138].

El espectro UV visible de Cr(VI) muestra un pico a 350 nm que debe tenerse en cuenta ya que soluciones concentradas pueden presentar un importante efecto de filtro afectando la FH. No ocurre lo mismo con Cr(III), que no absorbe a esa longitud de onda y presenta dos picos aproximadamente a 400 y 600 nm, aunque de ϵ significativamente menor en la región UV. Los espectros de Cr(V) y Cr(IV), complejados aquí con ácido cítrico y ácido quínico, respectivamente, presentan ϵ mayores que Cr(VI) y Cr(III), pero, dada su inestabilidad, se puede suponer que las concentraciones estacionarias de los mismos durante el proceso fotocatalítico no alcanzan, en general, valores que impliquen un efecto de filtro significativo.

En la Figura 1.17, se presenta la comparación entre los espectros UV-visible de Cr(VI), Cr(III) y Cr(III)-EDTA.

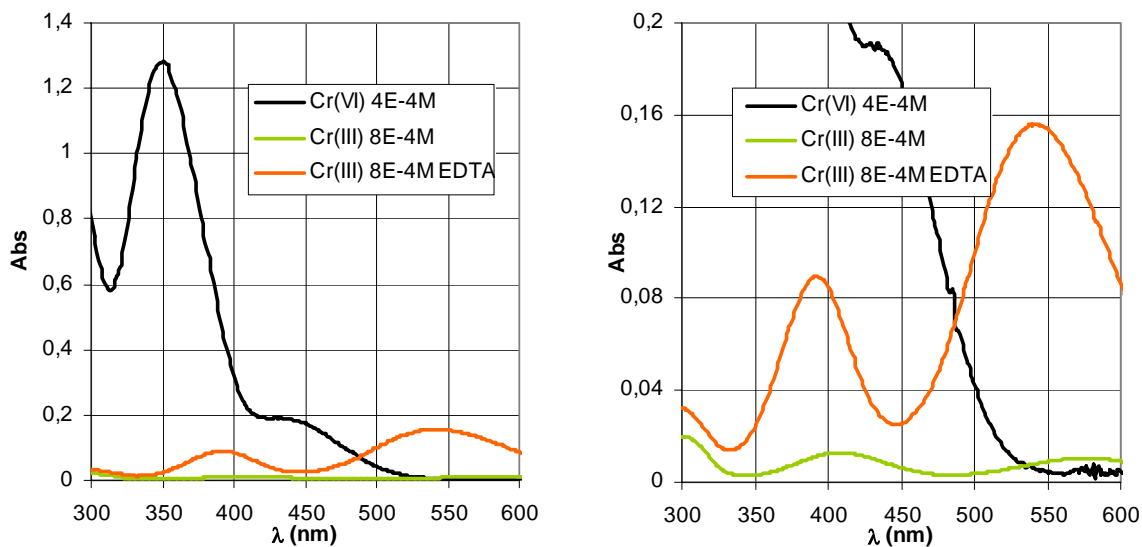


Figura 1.17. Espectros UV visible de soluciones de Cr(VI) 0,4 mM; Cr(III) 0,8 mM y Cr(III) 10 mM con EDTA 10 mM, ajustadas a pH 2 con HClO₄, en dos escalas de absorbancia.

Los espectros de la Figura 1.14 muestran que en la región UV la absorbancia de Cr(VI) es significativamente mayor que las de Cr(III) y Cr(III)-EDTA, con lo cual, como se dijo arriba, el efecto de filtro de estas dos últimas especies durante la irradiación puede despreciarse, mientras que el debido a Cr(VI) debe ser tenido en cuenta cuando se realizan reacciones fotoquímicas y fotocatalíticas.

El complejo $\text{Cr(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ presenta, a pH 10,5, un pico de absorción a 420 nm ($\epsilon \cong 10 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) y otro a 570 nm ($\epsilon \cong 7,5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) [139].

1.6.6. Toxicidad del cromo y efectos de la contaminación con el mismo

Como consecuencia de sus usos, el Cr es un contaminante frecuente en aguas residuales o industriales, en las cuales se presenta fundamentalmente en estados de oxidación III y VI.

Las especies de Cr(VI), debido a su carácter fuertemente oxidante, tienen un elevado grado de toxicidad. Ya en 1985, a partir de datos epidemiológicos y de mutagénesis *in vivo*, Connett y Watterhahn propusieron que el Cr(VI) puede atravesar la membrana celular oxidando los componentes intracelulares y dañando el material genético [140]. En realidad, se ha determinado que el Cr(VI) no reacciona directamente con el ADN, sino que lo hacen las especies intermedias formadas cuando el Cr(VI) reacciona con compuestos reductores habituales de la célula [122, 141]. Los compuestos oxidables van desde pequeñas moléculas del citoplasma hasta enzimas asociadas a la membrana. Además, la reducción de Cr(VI) produce Cr(III), que puede ligarse a otras moléculas

alterando el funcionamiento celular. Ensayos realizados en ratas han revelado que el sistema microsomal cataliza la formación de complejos Cr-ADN y Cr-ADN-proteína [142, 143]. Ya se ha dicho que el Cr(V) interviene como intermediario en el mecanismo de generación de cáncer provocado por Cr(VI). Al respecto, Kawanishi y col. [144] y Aiyar y col. [145] demostraron que los intermediarios de la reacción entre Cr(VI) y H₂O₂ inducen la ruptura de la cadena del ADN. Este es un caso de especial interés debido a que el H₂O₂ se forma durante el metabolismo celular oxidativo [146].

Debe destacarse que una de las formas de exposición directa al cromo en alto estado de oxidación es a través de las partículas liberadas en las soldaduras de aceros con alto contenido de dicho metal.

Debido a estas propiedades, mutagénicas y carcinogénicas, su concentración en agua potable ha sido regulada, siendo el valor máximo establecido por la legislación internacional 0,05 mg L⁻¹ [147], valor que ha adoptado la legislación argentina [148].

El Cr(III) es considerado no tóxico o muy poco tóxico [149-151]. Además, ha sido propuesto durante las últimas décadas como un oligoelemento cuya presencia sería fundamental en la célula por su participación en el metabolismo de los lípidos y de los hidratos de carbono [152, 153]. Sin embargo, estudios recientes indicarían que su papel en el metabolismos de los glúcidos no sería tan fundamental [154] y, como ya se ha dicho, puede alterar el funcionamiento celular.

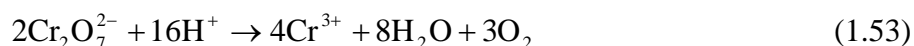
Las especies de Cr(II) se consideran relativamente poco tóxicas, aunque existen trabajos que las vinculan con el asma [155].

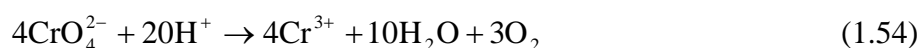
A algunas especies de Cr(0), como el hexacarbonilo y el cromo bis-benceno citados más arriba, se les atribuyen propiedades carcinogénicas [156].

1.6.7. Eliminación de Cr(VI) de aguas. Fotocatálisis heterogénea

El tratamiento convencional de eliminación de Cr(VI) de aguas es su reducción a Cr(III), que ya hemos visto que es una especie menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. La reducción se hace generalmente con reactivos como tiosulfato de sodio, sulfato ferroso [157, 158], metabisulfito de sodio, dióxido de azufre [159] o hierro cerovalente [160, 161], particularmente nanoparticulado; dependiendo de las condiciones, luego se puede precipitar el Cr(III) alcalinizando el medio.

Las reacciones netas de reducción de Cr(VI), en soluciones ácidas y neutras son, respectivamente:





A pH 0, la reacción (1.53.) es termodinámicamente posible ($\Delta G_{298,15\text{K}}^0 = -115,8 \text{ kJ}$) aunque, debido al elevado sobrepotencial de oxidación del agua, el dicromato es cinéticamente estable en soluciones acuosas ácidas.

De acuerdo a lo que hemos visto en las Secciones 1.3 a 1.5, la FH con TiO_2 aparece como una tecnología interesante para la reducción de Cr(VI) a Cr(III), dado que es un método económico, que usa lámparas UV fácilmente asequibles, no deja residuos tóxicos que deban luego tratarse y puede escalarse fácilmente. Por tal razón, existen numerosos trabajos en la literatura que documentan la efectividad del procedimiento fotocatalítico para la reducción de Cr(VI) empleando TiO_2 , Fe/TiO_2 , Pt/TiO_2 , y otros SCs como ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , [113, 114, 162-190].

Entre los trabajos más interesantes, Prairie y col. [113, 114, 162, 163] estudiaron distintos aspectos de la FH de Cr(VI) sobre TiO_2 (anatasa), encontrando que la velocidad de reducción aumenta al disminuir el pH. Los autores mostraron también el efecto sinérgico causado por la adición de diferentes compuestos orgánicos como donores de electrones en varias concentraciones, y encontraron que la eficiencia de los donores aumenta con el peso molecular, siendo ácido salicílico, ácido cítrico y EDTA los más efectivos. En el caso del ácido salicílico [114, 162], los autores llegaron a un valor óptimo para el cual la velocidad de reducción de Cr(VI) alcanza un máximo e interpretaron este comportamiento como el efecto de una adsorción competitiva entre Cr(VI) y el ácido salicílico o un efecto de filtro interno debido a la absorción de luz UV por del compuesto orgánico. Khalil y col. estudiaron la fotorreducción de Cr(VI) sobre ZnO , WO_3 , TiO_2 (en sus formas comerciales Hombikat UV100 y P25) observando también un aumento de la remoción al disminuir el pH [167]. Yoneyama y col. estudiaron la FH de Cr(VI) en H_2SO_4 sobre anatasa, rutilo, WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SrTiO_3 y encontraron que el WO_3 era el SC más activo [164]. Domènech y col. demostraron que el nivel de remoción de Cr(VI) es mayor cuando hay presentes otras especies como Zn(II), Cd(II), Ni(II), Ca(II), acetato, fosfato, sulfuro o amonio [165].

La reacción fotocatalítica procede con más facilidad a pH bajo, porque la reacción neta consume protones (Ecuaciones 1.53 y 1.54), pero el uso de condiciones neutras o alcalinas permite la precipitación e inmovilización del Cr(III) como hidróxido, evitando pasos posteriores de separación. En este sentido Lin y col. demostraron que la fotocatalisis de Cr(VI) es posible a pH 10 [118].

Como se dijo anteriormente, en ausencia de otras especies oxidables, la reacción conjugada es la oxidación del agua (Ecuación 1.17), que al tener una cinética desfavorable disminuye la

velocidad del proceso global. De esta manera, el Cr(III) formado sobre la superficie de la partícula puede ser reoxidado por los huecos acumulados en un mecanismo de cortocircuito no productivo:



El agregado de compuestos orgánicos evita el cortocircuito mejorando así la reducción de Cr(VI). Varios donores demostraron ser eficientes en este sentido: EDTA, amonio, ácido húmico y metil-terbutil-éter [66, 163, 191-196]. Cappelletti y col. ensayaron la actividad fotocatalítica para la reducción de Cr(VI) de muestras de TiO₂ nanocristalinas sintetizadas a partir de TiCl₃, en presencia de ácido fórmico, alcohol isopropílico y sulfito de sodio. Los autores encontraron que P25 y muestras sintéticas conteniendo anatasa y brookita eran mucho más activas que muestras sintéticas de rutilo [195]. Wang y col. encontraron que la velocidad de remoción de Cr(VI) por FH en presencia de diferentes compuestos orgánicos aumentaba en el orden ácido *p*-hidroxibenzoico < fenol < ácido fórmico < ácido salicílico < ácido cítrico [196].

En muchos casos, los donores de electrones sinérgicos pueden estar presentes conjuntamente con Cr(VI) en aguas residuales de diferentes procesos industriales, lo cual representa una ventaja para la eliminación simultánea de dos o más contaminantes. Sin embargo, algunas veces, el compuesto donador no mejora la reducción de Cr(VI) sino que ocurre lo opuesto, como en el caso del sistema dodecilsulfato de sodio/Cr(VI) donde ambas especies compiten por los sitios activos del TiO₂ [197].

Un aspecto de la fotocatalisis de Cr(VI) que generó controversias durante años es el papel del O₂, dado que podría pensarse que es un competidor del Cr(VI) por los electrones de la BC (Ecuación 1.25), con lo cual podría inhibir el proceso. Aunque este efecto ha sido informado en distintos trabajos [112, 191, 192], otros han reportado que la presencia de O₂ favorece la fotorreducción de Cr(VI), por ejemplo sobre ZnO [198, 199]. Giménez y col. [194] han propuesto que la forma reducida del O₂ (O₂^{•-}) podría contribuir a la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Sin embargo, como veremos más adelante, resultados de esta Tesis (ver Capítulos 2, 3 y 4) han probado que tal efecto inhibitorio no se presenta en sistemas con Cr(VI) en ausencia de donores orgánicos, ni en presencia de EDTA o ácido oxálico. El mismo resultado se obtuvo con Cr(VI) en presencia de ácido cítrico en otros trabajos de nuestro grupo de investigación [138].

Otros iones metálicos como por ejemplo Pb(II) y Hg(II), cuya reducción por FH es fuertemente inhibida por el O₂, contrastan con este comportamiento del Cr(VI). En este sentido, el cromo constituye un sistema singular. Las recientemente reportadas evidencias de la formación de un complejo de transferencia de carga entre Cr(VI) y nanopartículas de TiO₂, demuestran la

existencia de una fuerte interacción entre el metal y la superficie del SC pudiendo ser ésta una de las razones de este comportamiento especial del cromo [200], como veremos en detalle en esta Tesis.

Otra posible interpretación de la independencia de la presencia de O₂ en la reducción de Cr(VI) es que, a los valores de pH de trabajo, la reducción del ion metálico por los electrones de la BC es una reacción que está mucho más favorecida que la reducción del O₂ disuelto, que es una reacción más lenta. En el Capítulo 2 se desarrollará más esta idea.

En los últimos años se trabajó mucho en la reducción por FH de Cr(VI) bajo irradiación visible. Por ejemplo, Kyung y col. [201] encontraron conversión simultánea y sinérgica de Cr(VI) y *Acid Orange 7* sobre TiO₂ irradiando a $\lambda > 420$ nm. Los autores explicaron este resultado a través de una transferencia electrónica interna inducida en un complejo formado entre Cr(VI) y el colorante. Sun y col. [202] detectaron reducción y oxidación simultáneas de Cr(VI) y de 4-clorofenol o ácido salicílico con TiO₂ bajo irradiación a $\lambda > 400$ nm; el efecto se atribuyó a la excitación por luz visible de los e⁻_{BC} hacia estados de vacancia de oxígeno localizados unos 2 eV por arriba de la BV, seguido de transferencia electrónica al Cr(VI); alternativamente, los autores proponen una transferencia a partir de defectos superficiales o trampas presentes a unos 0,5 eV por debajo de la BC, desde donde el Cr(VI) puede capturar electrones. Cho y col. encontraron un comportamiento similar en presencia del surfactante no iónico Brij. Estos autores lograron la reducción de Cr(VI) a Cr(III), y de CCl₄ a Cl⁻ y CO₂, irradiando con luz visible suspensiones de TiO₂ en presencia de un surfactante con grupos polioxietileno. Proponen que la formación de complejos entre los grupos funcionales del surfactante y la superficie del TiO₂ es la responsable de la absorción de la luz visible y la posterior transferencia de electrones [203]. Di Iorio y col. demostraron que el rojo de alizarina quelado a nanopartículas de TiO₂ promueve la reducción de Cr(VI) a Cr(V) bajo irradiación con luz visible, la formación de Cr(V) fue confirmada en este caso por RPE [200]. Meichtry y col. lograron la reducción fotocatalítica de Cr(VI) bajo irradiación visible en presencia de 4-CP como donador empleando TiO₂ con diferentes cargas adsorbidas de otro colorante, la ftalocianina tricarboximonoamida de hidroxialuminio (AITCPC). Nuevamente, se demostró aquí la formación de Cr(V) durante la reacción mediante experimentos de RPE [204].

A pesar de la gran cantidad de trabajos de investigación publicados sobre la FH de Cr(VI), restan todavía dilucidar varios aspectos de su mecanismo y cinética, en particular el mecanismo de reacción y el efecto de diferentes factores como pH, concentración de Cr(VI), tipo de donador orgánico y modificación de TiO₂. Estos aspectos han dado origen a los trabajos presentados en esta Tesis.

1.7. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

A continuación se presenta un muy breve resumen de los fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de RPE tomado de varios libros de texto [205-208].

El experimento de Zavoisky de 1945, en el que se detectó una línea de absorción en una muestra de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puede considerarse el inicio de la RPE [209].

En presencia de un campo magnético externo, el momento magnético de un electrón puede alinearse en forma paralela ($m_s = -1/2$, de menor energía) o antiparalela ($m_s = +1/2$, de mayor energía) a dicho campo. La energía de estos dos estados está dada por:

$$E = E_0 + m_s \times g \times \mu_B \times H \quad (1.56)$$

donde m_s representa los valores posibles del número cuántico de spin ($\pm 1/2$), g es el factor de Landé (2,0023 para el electrón libre), μ_B el magnetón de Bohr ($9,2741 \times 10^{-24} \text{ J Tesla}^{-1}$) y H el campo magnético externo. De la ecuación, surge que la energía de cada estado es lineal con el campo externo, obteniéndose así dos rectas con pendientes de igual módulo y signo contrario según el signo de m_s (Figura 1.20.).

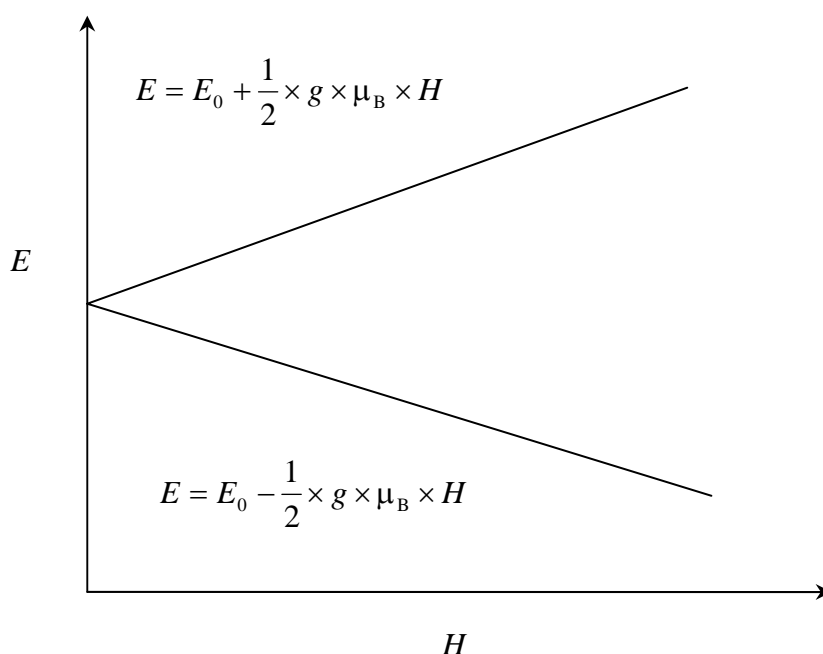


Figura 1.18. Energía de los estados del electrón en función del campo magnético externo.

La población del nivel inferior es mayor a la del nivel superior a temperatura finita, de modo que electrones del nivel inferior pueden ser desplazados al superior mediante la absorción de fotones de energía igual a la diferencia entre ambos niveles:

$$h \times \nu = g \times \mu_B \times B \quad (1.57)$$

El reemplazo de H (Ecuación 1.56.) por B (Ecuación 1.57.) se debe a que los electrones se cuantifican en función del campo magnético inducido (B) dentro de la sustancia, el cual se vincula con el campo aplicado según:

$$B = H + 4 \times \pi \times M \quad (1.58)$$

donde M es la magnetización del material. La Ecuación 1.58. es vectorial, pero bajo la suposición de que H y M son paralelos, puede escribirse de la forma anterior.

La señal de RPE puede ser detectada en forma continua porque los electrones promovidos al nivel superior aumentan la población de éste a un valor que no es el que corresponde al equilibrio termodinámico de acuerdo a la temperatura de la muestra, por ello, vuelven al nivel inferior mediante el denominado fenómeno de relajación. De esta forma, la absorción es estacionaria y la señal puede medirse en forma continua.

Sin embargo, la señal correspondiente a la transición de la Ecuación 1.57 no es suficiente para convertir a esta técnica en una poderosa herramienta de investigación. Los niveles de la Figura 1.18 se subdividen por interacción con los momentos magnéticos de los núcleos cercanos dando lugar a la aparición de la denominada estructura hiperfina fuertemente dependiente del entorno que rodea al electrón desapareado. De este modo, la identificación de las especies paramagnéticas resulta del valor de campo al que aparece el pico de absorción y de la estructura hiperfina propias de cada especie.

Si se calcula la frecuencia de resonancia para un campo magnético de 3000 G (Ecuación 1.57), se obtienen valores de orden de la 10^{10} Hz. Frecuencias de esta magnitud se obtienen mediante válvulas electrónicas, denominadas klistrones (*klystrons*), que modulan la velocidad de los electrones dentro de una cavidad de dimensiones adecuadas, produciendo así la oscilación. La frecuencia está determinada por la geometría del klistrón, lo cual imposibilita el barrido de un amplio intervalo de frecuencias. Por esta razón, los equipos de RPE trabajan a frecuencia fija y varían el campo magnético aplicado. El campo, que debe ser homogéneo en el espacio y en el tiempo, se obtiene mediante electroimanes.

1.8. CONCLUSIONES

El Cr(VI) es un elemento muy tóxico y carcinogénico cuya presencia en aguas residuales debe ser controlada. La fotocátalisis heterogénea puede ser una tecnología útil para tal fin por su

sencillez, economía y versatilidad. Si bien se ha realizado mucho trabajo experimental sobre la reducción fotocatalítica de Cr(VI) empleando varios semiconductores en los últimos 15 años, relacionados con la elucidación de mecanismos, la detección de especies intermediarias, los cálculos cinéticos, el papel del O₂ disuelto y el uso potencial de la luz visible, resta aún mucho por investigar para optimizar la tecnología para su uso real en las aguas residuales. Además, la frecuente presencia en dichas aguas de compuestos orgánicos con efecto sinérgico, tales como ácidos carboxílicos o fenoles, amplía la aplicabilidad del proceso y lo hace aún más atractivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Domènech, W. Jardim, M. Litter, *Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes*, en: *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa y B. Sánchez Cabrero (Editores), Ediciones CIEMAT, Madrid, España, 3, (2004).
- [2] M. I. Litter, *Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment*, *The Handbook of Environmental Chemistry series*, Volume M/2005, Part L: *Environmental Photochemistry Part II*. Springer-Verlag GmbH Publish., D. Bahnemann, P. Boule (Eds.) págs. 325-366.
- [3] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.* 9, 335, (1987).
- [4] W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.* 21:224, (1987).
- [5] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [6] J. Hoigné y H. Bader, *Water Res.*, 10, 377-386 (1976).
- [7] J. Hoigné y H. Bader, *Water Res.*, 17, 173-183 (1983).
- [8] W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen y J.W. Kang, *Water Poll. Res. J. Canada*, 27, 23-42 (1992).
- [9] H.J.J. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910 (1894).
- [10] R.J. Bigda, *Chem. Engin. Progress*, 63-65 (1995).
- [11] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951 (1992).
- [12] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1, 18-26 (1996).
- [13] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *Wat. Res.*, 31, 787-798 (1997).
- [14] G. Ruppert, R. Bauer y G. Heisler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73, 75-78 (1993).
- [15] Y. Zuo, J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1014-1022 (1992).
- [16] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech y J. Casado, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 31-42 (1998).
- [17] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).

- [18] US/EPA *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [19] O. Makogon, R. Fliount, y K.-D. Asmus, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3, 11-21 (1998).
- [20] M. Chaychian, J. Silverman, M. A.-Sheikhly, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2461-2464 (1999).
- [21] Innovative Technology Evaluation Report, EPA/540/R-96/504, agosto 1997.
- [22] J. Kronholm, M.L. Riekola, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2095-2099 (1999).
- [23] Q. Zhang, K.T. Chuang, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3641-3644 (1999).
- [24] C.J. Martino, P.E. Savage, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1911-1915 (1999).
- [25] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Glossary of terms used in photocatalysis and radiocatalysis, IUPAC Recommendations 2010, Pure Appl. Chem.*, 83 (2011) 931-1014.
- [26] P.A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford Univ. Press, Oxford (1987).
- [27] A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky y W.R. Robinson, *General Chemistry, A Materials Science Companion; Am. Chem. Soc.*, Washington DC, (1993).
- [28] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, VCH Publishers, (1988).
- [29] N.S. Lewis, M.L. Rosenbluth, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti, Caps. 3 y 4, Eds. John Wiley, New York (1989).
- [30] A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, 100, 13061-13078 (1996).
- [31] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95, 735-758 (1995).
- [32] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Ed.), *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*, H. Gerischer, Cap. 5, Academic (1979).
- [33] J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 106, 8774 (2002).
- [34] M. Jakob, H. Levanon, P.V. Kamat, *Nano Lett.* 3, 353 (2003).
- [35] R. Memming, *Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Topics in Current Chemistry* 143 Springer Verlag, Berlin (1988).
- [36] V.C. Pleskov, Y.Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry, Consultants Bureau*, New York (1986).
- [37] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).
- [38] E.H. Rhoderick, *Metal semiconductor contacts*, Clarendon, Oxford (1978).
- [39] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2^a edition, Wiley, Ney York (1981).
- [40] A. Many, Surface Science, Vol. I, 461. *International Atomic Energy Agency*, Vienna (1975).
- [41] P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Science*, Marcel Dekker, (1977).

- [42] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, (1980).
- [43] G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 9, 457 (1910).
- [44] G. Gouy, *Compt. Rend.*, 149, 654 (1910).
- [45] D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913).
- [46] Keith B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* 613 131-138 (2008).
- [47] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse; *Aust. J. Chem.* 39, 757, (1986).
- [48] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse, *J. Phys. Chem.*, 89, 626, (1985).
- [49] Bobyrenko, Y.Y., A.B. Zholnin, V.K. Konovalova, *Russ. J. Phys. Chem.* 46, 749, (1972).
- [50] Y.G. Bérubé, P.L. de Bruyn, *J. Colloid Interf. Sci.* 27, 305, (1968).
- [51] P.W. Schindler, H. Gamsjäger, *Z. Koll, Polym.* 250, 759, (1972).
- [52] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni; *J. Colloid Interf. Sci.* 177, 122, (1996).
- [53] J. S. Noh and J. A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* 130, 157–164 (1989).
- [54] Tajana Preočanin and Nikola Kallay, *Croat. Chem. Acta* 79 (1) 95-106 (2006).
- [55] N. Serpone, V. Emeline, *Int. J. Photoenergy*, 4, 91, (2002).
- [56] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108, 1-35 (1997).
- [57] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95, 735, (1995).
- [58] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69 (1995).
- [59] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; 98, 171, (1996).
- [60] Ohtani, B; Iwai, K.; Nishimoto, S.; Sato, J., *J. Phys. Chem. B* 101 3349 (1997).
- [61] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78 (1982) 3659.
- [62] S. Khan, M. Shahry, W. Ingler; *Science*, 297, 2243, (2002).
- [63] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, *Chemosphere*, 61, 11, (2005).
- [64] P.V. Kamat, *Chem. Rev.*, 93, 267, (1993).
- [65] J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 5081, (1996).
- [66] E.A. San Román, J.A. Navío, M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3, 261 (1998).
- [67] D.W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, and D. Weichgrebe, in D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 301 (1993).
- [68] D. Chatterjee and S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C*, 6, 186–205 (2005).
- [69] D. Bockelmann, R. Goslich and D.W. Bahnemann, *Sol. Ther. Energy Util.*, 6, 397 (1992).
- [70] R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Less, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 92, 178 (1991).
- [71] H.P. Maruska and A.K. Ghosh, *Solar Energy*, 20, 443, (1979).

- [72] *Degussa Technical Bulletin* N° 56, 8-12 (1984).
- [73] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 3315 (1994).
- [74] Chhor, K.; Bocquet, J. F.; Colbeau-Justin, C. *Mater. Chem. Phys.*, 86, 123-131 (2004)
- [75] Znaidi, L.; Seraphimova, R.; Bocquet, J. F.; Colbeau-Justin, C.; Pommier, C. *Mater. Res. Bull.* 36, 811-825 (2001)
- [76] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir*, 22, 3606-361 (2006).
- [77] Bo Sun, G. Panagiotis, Smirniotis, *Catalysis Today* 88, 49–59 (2003).
- [78] N.F. Mott, E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, 210 (1979).
- [79] L. Brus in *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, NATO ASI (E. Pelizzetti and N. Serpone, Eds.) Series C, Vol. 174, 111, Dordrecht (1986).
- [80] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, 303 (1999).
- [81] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1, 1-21 (2000).
- [82] B. Ohtani, *Advances in Inorganic Chemistry*, Volume 63, 395-430 (2011)
- [83] M.A. Grela, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 100, 18214 (1996).
- [84] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671 (1993).
- [85] N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience New York (1989).
- [86] A.M. Senn, L. de la Fuente, N. Quici, S. Ferraro, M.I. Litter *Evaluación de un reactor fotocatalítico a escala piloto aplicando la reacción de foto-Fenton*, *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 105, Editorial: AIDIS Argentina, 37-40 (2010).
- [87] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 84, 183-193 (1994).
- [88] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8054 (1985).
- [89] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.*, 99, 16655 (1995).
- [90] D.E. Skinner, D.P. Colombo, J.J. Cavaleri, R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 99, 7853 (1995).
- [91] J.J. Cavaleri, D.P. Colombo, R.M. Bowman, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 1341 (1998).
- [92] M.A. Grela, B. Loeb, G.M. Restrepo, M.G. Lagorio y E. San Román, *Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos*, en: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Usos de óxidos

semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Editor Miguel A. Blesa, 104.

- [93] J.A. Navío, C. Cerrillos y G. Colón, *Trends Photochem. Photobiol.*, 3, 445-465 (1994).
- [94] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98, 171-181, (1996) y referencias allí citadas.
- [95] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69-96 (1995)
- [96] M. Grätzel, Ed., *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, (1983).
- [97] S. Botta, *Propiedades Fotocatalíticas de ZrO₂ y Fe/ZrO₂ Preparados por la Técnica Sol-Gel*, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de General San Martín Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato”, Argentina, (1998).
- [98] X. Fu, L. Clark, Q. Yang, M. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 647-653 (1996).
- [99] J. Gimenez, D. Curco, M. A. Queral; *Catalysis Today*, 54 (2-3), 229, (1999).
- [100] J. P. Percherancier, R. Chapelon, J. Pouyet; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 87, 261, (1995).
- [101] C. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990), 178–192.
- [102] J. Cunningham, S. Srijaranci, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 361–371 (1991).
- [103] N. Peill, M. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 32, 398-404 (1998).
- [104] J. Duffy, M. Anderson, C. Hill, W. Zeltner, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3698-3706 (2000).
- [105] V. Subramanian, P. V. Kamat, E.E. Wolf, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2131-2138 (2003).
- [106] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chemical Society Reviews*, 420, (1993).
- [107] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 109, 18515-18521 (2005).
- [108] J. M. Hermann, C. Guillard, P. Pichat, *Catalysis Today*, 1999. 17, 7, (1993).
- [109] T. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 140, 163-172, (2001).
- [110] E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochem. Acta*, Vol. 38, N°1, 47, (1993).
- [111] K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, Y. Ming, W. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 173, 538-539, (2002).
- [112] W.Y. Lin, K.J Rajeshwar, *Electrochem. Soc.*, 144, 2751 (1997).
- [113] M.R. Prairie, B.M. Stange, *AIChE Symp. Ser.*, 89, 460 (1993).
- [114] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M Stange, S.L Martínez, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776 (1993).
- [115] R. Baba, R. Konda, A. Fujishima, K. Honda, *Chem. Lett.* 1307 (1986).
- [116] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A. I. Cardona, E. García, *Solar Energy*, 66 (2), 169, (1999).
- [117] H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochem. Acta*, 13, 1329-1341 (1968).

- [118] W. Y. Lin, C. Wei, K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2477–2482 (1993).
- [119] M.L. García González, P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, 326, 323 (1992).
- [120] M.L. García González, A. Martínez Chaparro, P. Salvador, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* 73, 221 (1993).
- [121] G. Anger, J. Halstenberg, K. Hochgeschwender, C. Scherhag, U. Korallus, H. Knopf. Schmidt, M. Ohlinger, *Chromium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition (2002).
- [122] A. Levina, P. A. Lay, *Mechanistic, Coord. Chem. Rev.* 249, 281–298 (2005).
- [123] M.G. Barker, A.J. Hooper, *J.C.S. Dalton*, 2487 (1975).
- [124] R.P. Farrell, R.J. Hudd, P.A. Lay, R. Bramley, S. Brumby, J.Y. Ji, *Inorg. Chem.*, 28, 3401 (1989).
- [125] Bramley, R.; Farrell, R.P.; Ji, J.-Y.; Lay, P.A. *Aus. J. Chem.* (1990) 43, 263.
- [126] R.P. Farrell, P.A. Lay, A. Levina, I.A. Maxwell, R. Bramley, S. Brumby, J. Ji-Ying, *Inorg. Chem.* (1998) 37, 3159.
- [127] G. Barr-David, M. Charara, R. Codd, R.P. Farrell, J.A. Irwin, P.A. Lay, R. Bramley, S. Brumby, Ji-Ying, G.R. Hanson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1995) 91, 1207.
- [128] F. Hasan, J. Roček, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 127 (1972).
- [129] Srinivasan, J.; Roček, J. *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 127.
- [130] K.D. Sugden, K.E. Watterhahan, *Inorg. Chem.* (1996) 35, 651.
- [131] L.D. Pattison, P.A. Lay, M.J. Davies, *Inorg. Chem.* (2000) 39, 2729.
- [132] K. P. Nickens, S. R. Patierno, S. Ceryak, *Chem.-Biological Interactions*, Volume 188, Issue 2, Pages 276-288 (2010).
- [133] K. K. Takai, T. P. Loh, Chromium(II) Chloride, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [134] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, software libre, versión de 32 bits disponible desde el 21/04/2010, Royal Institute of Technology (KTH), Estocolmo, Suecia. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- [135] J. Kotaś, Z. Stasicka, Z. *Environmental Pollution* 107 (3): 263–283, (2000).
- [136] Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2a Edition, Prentice-Hall, Inc., New York (1952).
- [137] M. Krumpolc, J. Roček, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 872-873 (1976).
- [138] J.M. Meichtry, *Tratamiento de Cr(VI) por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2011).
- [139] P. Mytych, P. Ciesla, Z. Stasicka, *Applied Catalysis B: Environmental* 59. 161-170 (2005).

- [140] Connett, P.H; Watterhahn, K.E.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 107, 4282 (1985).
- [141] G. Barr-David, M. Charara, R. Codd, R. P. Farrell, J. A. Irwin, P. A. Lay, R. Bramley, S. Brumby, J.Y. Ji, G. R. Hanson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91, 1207-1216 (1995).
- [142] P.H. Connett, K.E. Watterhahn, *Structure and bonding*; 54, 93 (1983).
- [143] J.K. Watterhahn, *J. Am. Chem. Soc.*; 104, 874 (1982).
- [144] S. Kawanishi, S. Inoue, S. Sano, *J. Biol. Chem.* 261, 5952 (1986).
- [145] J. Aiyar, H.J. Berkovits, R.A. Floyd, K.E. Watterhahn, *Environ. Health Perspect.*, 92, 53 (1991).
- [146] A. Boveris, B. Chance, *Biochem. J.*, 134, 707 (1973).
- [147] WHO. Guidelines for Drinking-water Quality: recommendations. Third edition incorporating the first and the second addenda. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 2008.
- [148] CAA (Código Alimentario Argentino): Modification of Articles 982 and 983, May 22, 2007. Buenos Aires, Argentina, 2007, <http://www.anmat.gov.ar/normativa/normativa/Alimentos/ResolucionConj68-200796-2007.pdf>
- [149] J.J.R Fausto da Silva; R.P.J. Williams; *The Biological Chemistry of the elements, The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, 531-551, (1991).
- [150] J.W. Hamilton, K.E. Wheterhan, *Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds*, Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 239-250 (1988).
- [151] J. Gauglhofer, V. Bianchi, *Metals and their compounds in the environment VCH*, Weinheim, Germany, (1991).
- [152] J.B. Vincent, *Biol. Trace. Elem. Res.* 99(1-3):1-16 (2004).
- [153] J.B. Vincent, *Acc. Chem. Res.* 33 (7):503-10 (2000).
- [154] K.R. Di Bona, S. Love, N.R. Rhodes, D. Mc. Adory, S.H. Sinha, N. Kern, J. Kent, J. Strickland, A. Wilson, J. Beaird, J. Ramage, J.F. Rasco, J.B. Vincent. *J. Biol. Inorg. Chem.* 16(3):381-390, (2011).
- [155] OSHA (Occupational Safety & Health Administration), Occupational Safety and Health Guideline for Chromium II, United States Department of Labor, USA. <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium2/recognition.html>
- [156] P. Patnaik, *Chromium hexacarbonyl*, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 222–223. McGraw-Hill Professional, New York (2003).
- [157] S. E. Fendorf, G. Li, *Env. Sci. Technol.* 30, 1614-1617 (1996).
- [158] J. C. Seaman, P. M. Bertsch, L. Schwallie, *Env. Sci. Technol.* 33, 939–944 (1999).
- [159] J. P. Beukes, J. J. Pienaar, G. Lachmann, E. W. Giesekke, *Water SA* 25, 363–370 (1999).
- [160] N. Melitas, O. C. Moscoso, J. Farrell, *Env. Sci. Technol.* 35, 3948-3953 (2001).

- [161] Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, and Wei-xian, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2131-2139 (2008). Y referencias allí citadas
- [162] M.R. Prairie, L.R. Evans y S.L. Martínez, *Chem. Oxid.*, 2, 428-441 (1992).
- [163] M.R. Prairie, B.M. Stange y L.R. Evans, “*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*”, 353-363. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, (1993).
- [164] H. Yoneyama, Y. Yamashita, H. Tamura, *Nature*, 282, 817 (1979).
- [165] X. Domènech, J. Muñoz, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47, 101-107 (1990).
- [166] X. Domènech, “*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*”, 337-351. D. F. Ollis y H. Al-Ekabi, Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, (1993).
- [167] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, *Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 17, 267-273 (1998).
- [168] M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli. *J. Hazard. Mater.*, 211-212, 188-195 (2012).
- [169] A. Kleiman, M.L. Vera, J.M. Meichtry, M.I. Litter, A. Márquez, *Appl. Catal. B.* 101, 676-681 (2011).
- [170] T. Aarthi, G. Madras, *Catal. Comm.* 9, 630 (2008).
- [171] C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, *Langmuir* 16, 2715 (2000).
- [172] D.P. Das, K. Parida, B.R. De, *J. Mol. Catal. A* 245, 217 (2006).
- [173] D. Chen, A.K. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1561 (2001).
- [174] M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, M. Macías, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, M.V. Tsodikov, *Catal. Today*, 128, 245 (2007).
- [175] F. Jiang, Z. Zheng, Z. Xu, S. Zheng, Z. Guo, L. Chen, *J. Hazard. Mater.*, 134, 94 (2006).
- [176] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, S. Pongpom, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6, 352 (2005).
- [177] T. Kanki, H. Yoneda, N. Sano, A. Toyoda, C. Nagai, *J. Chem. Eng.*, 97, 77 (2004).
- [178] Y. Ku, I.L. Jung, *Water Res.*, 35, 135 (2001).
- [179] P. Mohapatra, S.K. Samantaray, K. Parida, *J. Photochem. Photobiol. A* 170, 189 (2005).
- [180] T. Papadam, N.P. Xekoukoulotakis, I. Poullos, D.J. Mantzavinos, *Photochem. Photobiol. A*, 186, 308 (2007).
- [181] S. Rengaraj, S. Venkataraj, J.W. Yeon, Y. Kim, X.Z. Li, G.K.H. Pang, *Appl. Catal. B* 77, 157 (2007).
- [182] Ryu, J., and Choi, W., *Environ. Sci. Technol.* 42, 294 (2008).
- [183] S.G. Schrank, H.J. José, R.F. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A.* 147, 71 (2002).

- [184] E. Shim, Y. Park, S. Bae, J. Yoon, H. Joo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (19), 5193–5198 (2008). doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.011.
- [185] S. Tuprakay, W. Liengcharernsit, *J. Hazard. Mater. B* 124, 53 (2005).
- [186] Y.M. Tzou, S.L. Wang, M.K. Wang, *Coll. Surf. A* 253, 15 (2005).
- [187] L. Wang, N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, *J. Hazard. Mater.* 152, 93 (2008).
- [188] X. Xu, R., H.B. Li, J.D. Gu, *Chemosphere* 63, 254 (2006).
- [189] J.K. Yang, S.M. Lee, *Chemosphere* 63, 1677 (2006).
- [190] S. Zheng, Z. Xu, Y. Wang, Z. Wei, B.J. Wang, *Photochem. Photobiol. A* 137, 185 (2000).
- [191] J. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Res. (S)* 106-107 (1987).
- [192] J. Muñoz y X. Domènech, *J. Appl. Electrochem.* 20, 518-521 (1990).
- [193] M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, *Chem. Eng. Comm.* 104, 71–85 (1991).
- [194] J. Giménez, M. A. Aguado, S. Cervera-March, *J. Molecular Catálisis A: Chemical*, 105, 67–78 (1996).
- [195] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, *Appl. Catal. B: Environ.* 78, 193-201 (2008).
- [196] C. M Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5230 (1992).
- [197] O. Horváth, E. Bodnár, J. Hegyi, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, 135-140 (2005).
- [198] X. Doménech, J. Muñoz, *Electrochem. Acta* 32, 1383 (1987).
- [199] X. Doménech, M Andrés, J. Muñoz, *Tecnología del Agua*, 29, 35 (1986).
- [200] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I. Litter, M.A. Grela, *J. Phys. Chem. C* 112, 16532-16538, (2008).
- [201] H. Kyung, J. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2376–2382 (2005).
- [202] B. Sun, E. P. Reddy, P. G. Smirniotis, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6251-6259 (2005).
- [203] Y. Cho, H. Kyung, W. Choi, *Appl. Catal. B* 52, 23 (2004).
- [204] J.M Meichtry, V. Rivera, Y. Di Iorio, H.B. Rodríguez, E. San Román, M.A. Grela, M.I. Litter, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8, 604–612 (2009).
- [205] Weil, J.A.; Bolton, J.R.; Wertz, J.E. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*; Wiley: New York, 98 (1994).
- [206] Poole, C.P., Jr. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Wiley-Interscience, New York, (1967).
- [207] J.E. Wertz, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw, New York, (1972).
- [208] P.B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Methuen, London (1967).
- [209] E. Zavoisky; *J. Phys, USSR*, 9, 211, 245, 447 (1945).

Reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) sobre TiO₂ bajo luz ultravioleta

Estudios cinéticos y mecanísticos

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados en esta Tesis con el objeto de establecer el mecanismo de reducción fotocatalítica de Cr(VI) usando TiO₂ P25 como catalizador, a pH 2 y 3, en presencia de EDTA, ácido oxálico y sin donador orgánico.

Pudo observarse que en ausencia de donador, la reacción se detiene al cabo de cierto tiempo, mientras que la presencia de EDTA acelera significativamente el proceso a ambos pH; por su parte, el ácido oxálico sólo acelera la reacción a pH 2. También se pudo confirmar que la FH de Cr(VI) no es afectada por el O₂. Los resultados revelaron que a pH 2 la reducción sigue una cinética monoexponencial, mientras que a pH 3 es biexponencial.

El proceso fotocatalítico se realizó, además, monitoreando el sistema mediante espectroscopía de RPE, lo cual permitió detectar la formación de Cr(V), tanto en ausencia como en presencia de los donadores orgánicos. Los resultados obtenidos en presencia de ácido oxálico son compatibles con un mecanismo en cinco etapas para la reducción de Cr(VI) en dicho sistema, mecanismo en el que participan como intermediarios Cr(V) y Cr(IV).

El análisis de los resultados permitiría proponer que los procesos secuenciales de un electrón constituyen un comportamiento general de la reducción de metales y de otras especies empleando partículas de TiO₂ bajo irradiación tanto en presencia de donadores como en su ausencia. Este concepto se ha visto poco reflejado en la literatura de los procesos fotocatalíticos y representa un logro fundamental para el avance del conocimiento de estos sistemas.

2.1. INTRODUCCIÓN

El estudio del mecanismo de reducción de Cr(VI) a su producto estable final Cr(III), mediante FH es el objeto central del presente capítulo. En el Capítulo 1 se detallaron todos los trabajos publicados hasta el desarrollo de esta Tesis en los cuales se intentó realizar un análisis mecanístico del sistema fotocatalítico de remoción de Cr(VI). En general, los trabajos presentan la reacción global como un proceso de transferencia de tres electrones sin detallar el mecanismo. Sin embargo, como ya se mencionó (ver Capítulo 1, Sección 1.3.3), los pasos multielectrónicos son muy poco probables en las condiciones normales en las que se realiza una FH; por ello, en esta Tesis se intenta ofrecer un avance a la elucidación del mecanismo más acorde con estos conceptos.

Se realizaron experimentos de FH de soluciones acuosas de Cr(VI) en ausencia y presencia de EDTA y ácido oxálico (Ox) a distintos pH, empleando TiO₂ (Evonik P25) como catalizador patrón. Dado el carácter paramagnético del Cr(V), se realizaron estudios mediante espectroscopía de RPE para intentar su detección y cuantificación.¹

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Reactivos

Se usaron los siguientes reactivos: K₂Cr₂O₇ (Carlo Erba, PA), Na₂EDTA (Mallinckrodt, PA), ácido oxálico (Mallinckrodt, PA), TiO₂ (Degussa P25, Alemania, ahora conocido como Evonik, ver Capítulo 1, Sección 1.3.2), ácido perclórico (Merck, PA), hidróxido de sodio (Mallinckrodt, PA), ácido sulfúrico (Merck, PA), sulfato férrico amónico (Mallinckrodt, PA), oxalato de potasio monohidrato (Riedel-de Haën, PA), fluoruro de amonio (Mallinckrodt, PA), acetato de amonio (Mallinckrodt, PA), 1,10-fenantrolina monohidratada (Aldrich, +99%), ácido acético (Merck, PA), acetato de sodio (Mallinckrodt, PA) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO, Aldrich).

Todos los demás reactivos fueron de calidad analítica. Para ajustar el pH se usaron soluciones diluidas de HClO₄ e NaOH. La filtración de las suspensiones se realizó mediante filtros de acetato o nitrato de celulosa de 0,2 µm de diámetro de poro (Nuflow, Oxoid, LTD).

Para la preparación de todas las soluciones y el enjuague del material se usó agua bidestilada con un destilador de cuarzo.

¹ Los estudios de RPE se llevaron a cabo en los laboratorios de la Dra. Alejandra Grela, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Mar del Plata, sin cuya inestimable colaboración no hubiera sido posible su realización.

2.2.2. Equipamiento y técnica experimental

2.2.2.1. Caracterización de TiO₂ P25

Las mediciones de superficie se llevaron a cabo mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [1] por adsorción de N₂ a 77 K con un equipo Micromeritics 2000 y/o un equipo Micromeritics FlowSorb II. La determinación del volumen de poro se realizó mediante la adsorción acumulativa de N₂ con el método BJH.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente con un equipo Philips PW 3710 con radiación CuK_α.

Los estudios de MEB se realizaron con un instrumento JOEL modelo JSM 5400 equipado con un analizador Link modelo ISIS para espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Los estudios de MET se hicieron con un equipo Philips CM 2000. Al microscopio se le adicionó un sistema para ingresar la muestra a analizar por la parte superior y una bomba de iones, operando con una tensión de 200 kV, con resolución estructural nominal de 0,21 nm. Las muestras se prepararon humedeciendo una grilla de carbono de 3 mm en una dispersión ultrasonicada del polvo de TiO₂ en etanol. En todos los casos, se realizó un DEAS (difracción electrónica del área seleccionada).

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu 210A equipado con una esfera integradora.

2.2.2.2. Cinética de decaimiento de Cr(VI)

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron bajo irradiación en el UV cercano (300-400 nm) con una lámpara de alta presión de arco de Xe (Osram XBO de 150 W) complementada con un filtro de banda (Schott BG1) con intervalo de longitud de onda $270 \text{ nm} < \lambda < 510 \text{ nm}$ y máximo de transmisión (87%) a 360 nm. La radiación infrarroja fue minimizada con un filtro IR (Schott KG5) colocado a la salida de la lámpara. La suspensión se colocó en una celda cilíndrica de vidrio de 125 mL de doble pared, para permitir la circulación del agua de termostatación, y con tapa de teflón en su parte superior. La tapa contenía una ventana, en la que se colocó el filtro de banda, y orificios para la entrada de gases y la toma de muestras. La temperatura del baño termostático con circulación fue de 25 °C., temperatura a la que se hicieron todos los estudios de esta Tesis. Las suspensiones se agitaron magnéticamente durante todo el proceso (Figura 2.1).

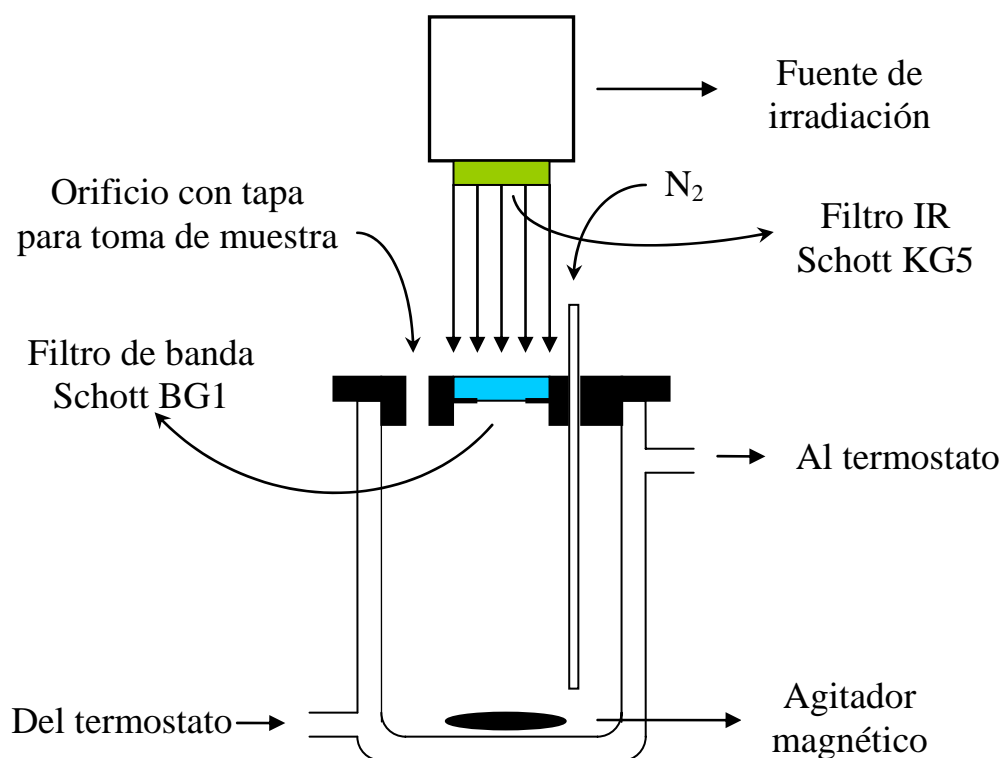


Figura 2.1. Esquema del sistema de irradiación.

El pH se determinó con un pH-metro digital Metrohm 654. La termostatización se hizo mediante un baño con circulación Techne RB-12 y para la agitación se emplearon agitadores magnéticos Metrohm E-649. El ultrasonido de las suspensiones acuosas se realizó con un baño ultrasónico Cleanson CS-1109.

Se prepararon soluciones madre de Cr(VI) 2×10^{-2} M, de EDTA 1×10^{-2} M y de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Ox) 1×10^{-2} M, a partir de las cuales se obtuvieron las soluciones de trabajo. Se prepararon suspensiones conteniendo 20 mg de las muestras de fotocatalizador y agregando sobre ellas 20 mL de la solución de Cr(VI), o de Cr(VI) y EDTA, o de Cr(VI) y Ox, a las concentraciones correspondientes, previamente llevadas al pH de trabajo. Se ultrasonizó el sistema durante 1 min para favorecer la disgregación del óxido y eliminar los aglomerados, y posteriormente se agitó en la oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. Posteriormente, y siempre en oscuridad, se ultrasonizó nuevamente la suspensión y se la colocó en el reactor para su irradiación.

Las concentraciones de trabajo fueron Cr(VI) 0,8 mM, EDTA 0 ó 1 mM, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0 ó 4 mM y TiO_2 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$). Las concentraciones de Cr(VI) y de TiO_2 utilizadas aseguran un bajo efecto de filtro a la longitud de onda de irradiación (ver Sección 2.3.5). Se realizaron ensayos con el reactor

abierto al aire (equilibrio atmosférico) y bajo atmósfera de N₂, a pH 2 y 3. También se llevaron a cabo experimentos en las mismas condiciones, pero en ausencia de TiO₂

En toda esta Tesis, los experimentos se hicieron por lo menos por duplicado, promediándose los valores. Sólo se procesaron los ensayos cuya desviación estándar entre réplicas no fue nunca superior al 10%. Los ajustes de los puntos experimentales se hicieron mediante el programa Sigma Plot 12.0.

2.2.2.3. Determinación del flujo fotónico incidente

El flujo fotónico por unidad de volumen ($q_{n,p}^0/V$), determinado por el método del ferrioxalato [2], fue de 1×10^{-5} einstein s⁻¹ L⁻¹. Se colocaron en la cubeta de irradiación 10 mL de NH₄Fe(SO₄)₂ 10 mM y 10 mL de K₂C₂O₄ 3 mM. La solución se irradió durante 3 min con agitación constante y a 25 °C. Se tomó 1 mL de la solución irradiada y se lo trasvasó a un matraz aforado de 50,0 mL al cual se habían agregado previamente 1 mL de H₂SO₄ 4 M, 5 mL de NH₄F 1 M, 3 mL de NH₄C₂H₃O₂ 3 M y 2 mL de 1,10-fenantrolina 1% recién preparada. Se llevó el matraz a volumen con agua y se leyó la absorbancia a 510 nm.

También se midió la absorbancia de un blanco del actinómetro, en el cual la solución actinométrica no fue irradiada, preparándose directamente en el matraz de 50 mL, y la absorbancia de un blanco de reactivos sin la solución actinométrica. Todas las actinometrías se realizaron por triplicado. El flujo fotónico por unidad de volumen, expresado en einstein s⁻¹ L⁻¹, se calculó mediante la ecuación:

$$\frac{q_{n,p}^0}{V} = \frac{(A - A_0) \times N_A \times V_m}{\Phi_{330} \times \epsilon_{510} \times b \times V_a \times t \times N'_A} \quad (2.1)$$

donde A es la absorbancia del sistema irradiado, A_0 la absorbancia del blanco de reactivos, N_A la constante de Avogadro en iones mol⁻¹, V_m el volumen del matraz en L, Φ_{330} el rendimiento cuántico del actinómetro a 330 nm en iones fotón⁻¹, ϵ_{510} el coeficiente de absorción molar del complejo ferroso-1,10-fenantrolina en L mol⁻¹ cm⁻¹, b el ancho de la cubeta de medición de absorbancia en cm, V_a el volumen de la alícuota trasvasada al matraz en L, t el tiempo de irradiación en s y N'_A la constante de Avogadro en fotones einstein⁻¹.

2.2.2.4. Medición de la concentración de Cr(VI)

Periódicamente, se tomaron muestras de 1,0 mL de la suspensión irradiada y se filtraron bajo presión. El filtrado se trasvasó a un matraz de 25,0 mL, al cual se había agregado previamente 1,0 mL de solución 2,5 M de H₂SO₄, llevando a volumen con agua. La variación de la concentración de Cr(VI) se siguió por un método espectrofotométrico directo midiendo la absorbancia a 349 nm contra blanco de reactivos (Método de Cardone-Compton [3]) usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 210 A. Las curvas de calibración dieron un valor del coeficiente de absorción (ϵ_{349}) promedio para el Cr(VI) en esas condiciones de 300 m² mol⁻¹. La relativamente alta sensibilidad para Cr(VI), y la baja interferencia de Cr(III) y del complejo Cr(III)-EDTA formado, que absorben aproximadamente un 0,3% con relación al Cr(VI) a 349 nm (ver Capítulo 1, Sección 1.6.5), sumadas a la sencillez del método, fueron las razones para la elección de este procedimiento analítico. El valor del coeficiente de absorción molar obtenido en el espectrofotómetro de trabajo fue $\epsilon_{349} = 149,6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, similar al reportado [3].

2.2.2.5. Determinación de titanio disuelto

La concentración de Ti en solución se midió espectrofotométricamente mediante una modificación del método que usa 1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato de sodio (TIRON) [4]. Para ello, se colocaron 2 mL del filtrado de la suspensión irradiada en un matraz aforado de 25 mL y se agregaron 12,5 mL de solución reguladora de ácido acético/acetato de sodio (preparado por agregado de 390 mL de ácido acético glacial a 1 L de acetato de sodio 1 M), 2,5 mL de solución acuosa 5% de TIRON y 1 mL de ácido tioglicólico 20%. Se llevó a volumen con H₂O y se leyó la absorbancia a 380 nm contra blanco de reactivos. El coeficiente de absorción molar obtenido fue $\epsilon_{380} = 1360 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, en coincidencia con el valor publicado [4].

2.2.2.6. Detección de especies de Cr(V) por espectroscopía de RPE en sistemas homogéneos y heterogéneos

Se prepararon suspensiones acuosas de TiO₂ (0,1 g L⁻¹) conteniendo Cr(VI) y EDTA u Ox que se colocaron, en tubos de cuarzo cilíndricos de 1 mm de diámetro interior, en la cavidad de un equipo de RPE. Las suspensiones se irradiaron con una lámpara de media presión de haluros metálicos de 400 W de potencia (Phillips, HPA 400), con emisión predominante en el intervalo 300-450 nm. La radiación IR de la lámpara se eliminó con un filtro de agua de 10 cm de longitud. Las concentraciones usadas fueron Cr(VI) el rango 0-160 mM, EDTA en el intervalo 0-100 mM y Ox en el intervalo 0-8 mM. Se trabajó a pH 2 y a pH 3 en los sistemas con EDTA y a pH 1,5 en los sistemas con Ox. Algunos experimentos se realizaron en ausencia de TiO₂.

Antes de la irradiación, las suspensiones fueron ultrasonificadas durante 1 min y agitadas 30 min en la oscuridad. Se trabajó con los sistemas abiertos al aire y sin termostatar.

Se empleó un equipo de RPE Bruker Analytische Messtechnik GMBH. Las condiciones del instrumento fueron: campo central 3500 G, amplitud 50 G; barridos 1-20; potencia de microonda 43 mW; ganancia $5,0 \times 10^5$ ó $6,3 \times 10^5$, modulación de amplitud 1,25 Gpp ó 2,00 Gpp, según los ensayos; frecuencia modulada 100 kHz; constante de tiempo 1-50 ms; tiempo de barrido 1-5 s. Como estándar de concentración y para la determinación de los factores g se empleó 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO, $g = 2,0051$) como referencia [5, 6]. Se obtuvieron las áreas de los picos correspondientes a la primera derivada de la señal de RPE suponiendo picos gaussianos mediante la Ecuación 2.2 [7]:

$$A = \sqrt{2 \times \pi \times e} \times \left(\frac{1}{2} \times \Delta H_{pp} \right)^2 \times Y_m' \quad (2.2)$$

siendo ΔH_{pp} la distancia en Gauss entre el máximo y el mínimo de la señal derivada e Y_m' la mitad de la distancia entre los valores de las ordenadas del mínimo y del máximo.

El cálculo de la concentración de radicales producidos en función del tiempo de cada experimento se basó en la comparación de las áreas de la primera derivada de las curvas de absorción de las señales para el patrón (TEMPO de concentración conocida) y la muestra, medidos en condiciones idénticas (Ecuación 2.3).

$$C_x = C_p \times \frac{A_x}{A_p} \quad (2.3)$$

Para la determinación de la concentración de Cr(V), se comparó el área de la primera derivada del espectro de RPE con la de una solución estándar de TEMPO en agua, obtenida con la misma potencia de microondas, amplitud de modulación y ganancia del amplificador. En todos los casos, los experimentos se realizaron al menos por duplicado, con un desvío estándar relativo inferior a 10%. Las señales correspondientes a la estructura hiperfina del ^{53}Cr se consideraron despreciables, y no se incluyeron en el cálculo del área.

Los datos de los experimentos de RPE se procesaron mediante el programa computacional FACSIMILE [8].

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Caracterización de P25

La caracterización del fotocatalizador P25 utilizado en los sistemas de este capítulo fue realizada por Carina Emilio como parte de su Tesis Doctoral [9] y por Navío y col. [10-12]. A continuación se presentan las principales características.

En la Figura 2.2 se presenta el espectro de DRX de P25. Se observó la presencia de anatasa (pico principal a aprox. $2\theta = 25$ grados) y rutilo (pico adicional a aprox. $2\theta = 27,5$ grados). La alta definición de los picos del difractograma indica que la muestra posee un alto grado de cristalinidad. A partir de la intensidad del pico de anatasa, se calculó un 79% de esa forma cristalina en las muestras de P25 usadas en este trabajo.

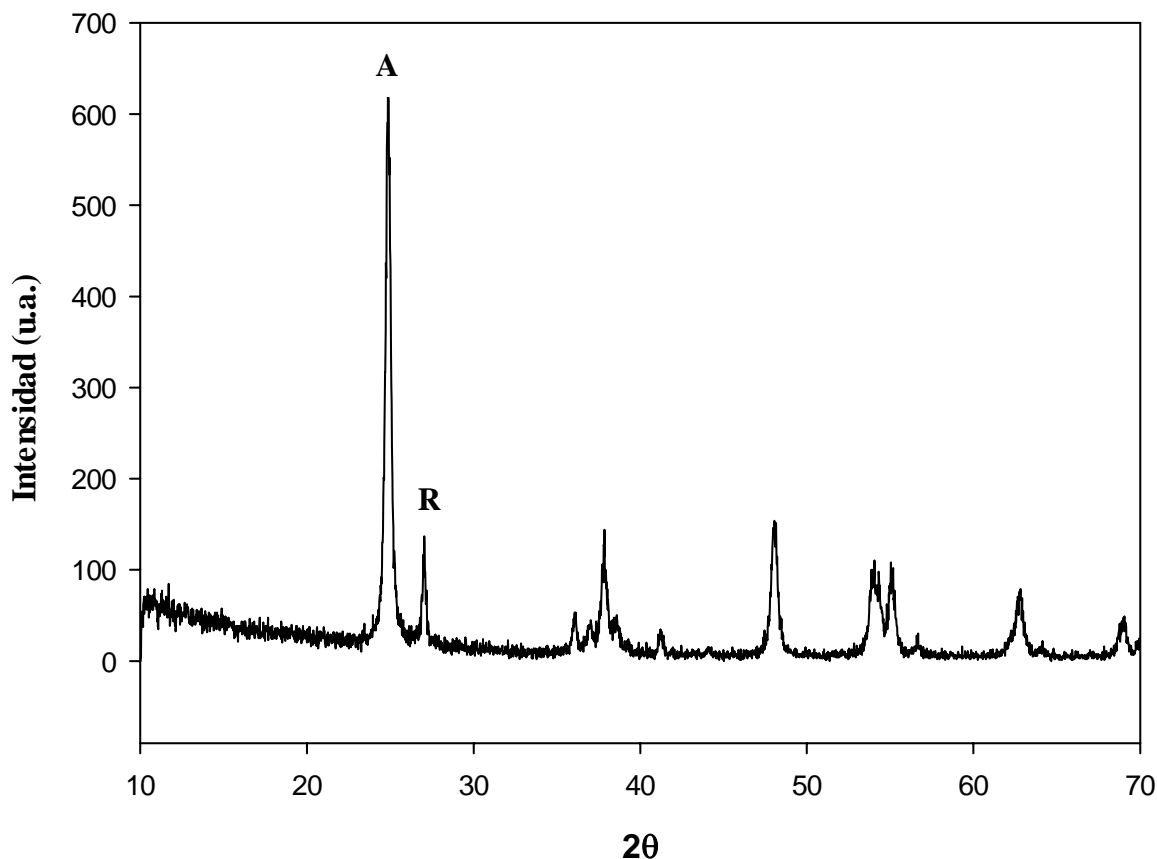


Figura 2.2. Espectro de DRX de P25, A = anatasa, R = rutilo.

El tamaño cristalino fue calculado con la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4) [13]:

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.4)$$

donde L es el tamaño del cristal, K una constante que depende de la geometría promedio de los cristales, λ la longitud de onda de los rayos X ($\text{Cu K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), θ la posición del pico en estudio y β el ancho del pico de difracción expresado en 2θ . El valor obtenido para los cristales de anatasa fue de 22 nm. Estos resultados son similares a los que figuran en la bibliografía [14]. El cálculo análogo correspondiente a la fracción de rutilo no pudo hacerse debido a la imprecisión en la medición del ancho de pico.

El área específica superficial medida por el método BET fue de $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La isoterma de adsorción-desorción obtenida (no presentada) [9] se asemeja a las denominadas de tipo II, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) Las isotermas de tipo II son las observadas con mayor frecuencia, corresponden a una adsorción física multicapa y no presentan histéresis. Las de tipo IV son similares en su forma a las de tipo II, pero presentan histéresis [15-19]. Sin embargo, la isoterma obtenida para P25 presenta un pequeño *loop* de histéresis que se atribuye a la presencia de mesoporos. La distribución de poros indicó poros pequeños, en el rango de 300-400 Å, con un diámetro de poro de 315 Å.

En los estudios de EDS (no presentados), además de los correspondientes al Ti, se observó un pico de Fe, un metal que suele estar presente en P25.

Los estudios de MET (no mostrados) [12] indicaron una morfología heterogénea con partículas grandes, ásperas y rugosas, constituidas por aglomerados de pequeños cristales (20 a 40 nm) relativamente dispersos,

El gráfico de reflectancia difusa (no mostrado) muestra un *band gap* de aproximadamente 3,5 eV, con un aumento de absorbancia a longitudes de onda menores que 400 nm y una banda ancha centrada de 300 nm.

Los resultados de esta sección se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características principales de P25.

Propiedad analizada	Resultado obtenido
porosidad	ausente
cristalinidad	alta
área específica BET	$50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
tamaño de partícula	20 - 30 nm
Fases	anatasa 79% rutilo 21%
<i>Band gap</i>	3,5 eV

2.3.2. Adsorción de Cr(VI) sobre P25

Los niveles de adsorción (Tabla 2.2) muestran valores similares a ambos pH para los sistemas sin donador y con Ox/N₂. En el sistema Ox/aire la adsorción a pH 3 duplica a la de pH 2, mientras que en el sistema EDTA la situación se presenta la situación inversa. En ningún caso supera de forma significativa el 10%. En el caso de los sistemas con EDTA debe tenerse en cuenta la posible formación de un complejo Cr(VI)-EDTA-TiO₂ (ver Sección 2.4.6). La adsorción será analizada en los capítulos siguientes.

Tabla 2.2. Porcentaje de adsorción de Cr(VI). Condiciones: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [TiO₂] = 1 g L⁻¹; [EDTA] = 0 y 4 mM.

Sistema	pH 2 (%)	pH 3 (%)
aire	5,67	4,82
Ox/aire	3,32	7,17
Ox/N ₂	4,18	5,46
EDTA	10,66	11,3

2.3.3. Cinética de decaimiento de Cr(VI)

En las Figuras 2.3 y 2.4, se representa la variación de la concentración normalizada (C/C_0) de Cr(VI) en función del tiempo bajo irradiación con P25 en ausencia de donador orgánico y en presencia de EDTA y Ox, a pH 2 y 3, respectivamente. Se grafica C/C_0 para independizarse de la concentración inicial, ya que la misma, además de ser diferente en los experimentos a distintos pH, depende de la adsorción. Descontar la adsorción y tomar como concentración inicial la observada luego de dicho descuento permite evaluar los resultados obtenidos estrictamente bajo irradiación. Los experimentos con Ox se realizaron abiertos al aire y bajo atmósfera de N₂. En la Tabla 2.3 se muestran los grados de conversión a los 60 min de irradiación para los distintos sistemas fotocatalíticos. Los experimentos a pH 2 presentaron grados de decaimiento significativamente más altos que los de pH 3, coincidentemente con resultados anteriores [20-23 y referencias allí citadas]. El sistema con EDTA a pH 2 presentó la eficiencia más alta, siendo la remoción completa ya a los 45 min de irradiación. A pH 3, el Ox no demostró poseer un efecto significativo, con grados de remoción similares al sistema sin donador orgánico. Aunque el EDTA se usó en una concentración menor a la de Ox, la remoción de Cr(VI) fue mayor y alcanzó el 86% en el mismo tiempo.

En ninguno de los experimentos a pH 2 se registró variación importante de pH al final de la corrida. A pH 3 en el sistema sin donador no se observó tampoco variación de pH pero, en el caso de EDTA, el pH aumentó cerca de 3 unidades al final de la irradiación. No se dispone del dato para Ox

en las mismas condiciones, pero se estima que el aumento de pH debió ser menor que en el caso anterior.

En todos los experimentos de este capítulo, sólo se detectaron pequeñas cantidades de Ti disuelto (menores que 1%) al final de la irradiación, lo cual indica que la fotodisolución del Ti puede considerarse despreciable.

Tabla 2.3. Grados de conversión porcentuales de Cr(VI) a los 60 min de irradiación de los sistemas a pH 2 y pH 3 correspondientes a las Figuras 2.2 y 2.3.

Sistema	pH 2 (%)	pH 3 (%)
aire	52	30
Ox/aire	97	35
Ox/N ₂	98	40
EDTA	100*	86

* A los 45 min

Debe descartarse la reacción térmica entre el Cr(VI) y EDTA ya que, en general, la oxidación de compuestos orgánicos por el Cr(VI) suele ser un proceso cinéticamente desfavorecido [24]. Sin embargo, algunos trabajos dan cuenta del aumento de la velocidad de oxidación de sustratos orgánicos por parte del Cr(VI) bajo irradiación UV-visible [25-27]. Ciertos autores atribuyen este fenómeno a procesos de transferencia de carga fotoinducidos que dependen de la intensidad de la interacción entre el Cr(VI) y el compuesto orgánico, aunque el único antecedente entre los ácidos carboxílicos es para el ácido oxálico [28, 29]. En particular, la reacción de fotólisis de soluciones de Cr(VI) 0,8 mM y EDTA 1 mM a pH 2 arrojó un 3% de conversión de Cr(VI) a los 10 min y de 14% a los 60 min, indicando que la fotólisis es relativamente baja. No se realizaron los mismos experimentos en ausencia de donador y con Ox, ni a pH 3, pero la remoción de Cr(VI) en ausencia de TiO₂ bajo irradiación UV se consideró despreciable.

No se registraron diferencias significativas en el sistema con Ox en los experimentos con o sin O₂, indicando que el O₂ no competiría con el Cr(VI) en la reacción de reducción. En otros capítulos, veremos que tampoco existen diferencias cuando se trabajó con EDTA o en ausencia de donador. No obstante, como se verá en el Capítulo 3, sería esperable que el O₂ comenzara a competir con el Cr(VI) por los e_{BC}⁻ a medida que el pH aumenta.

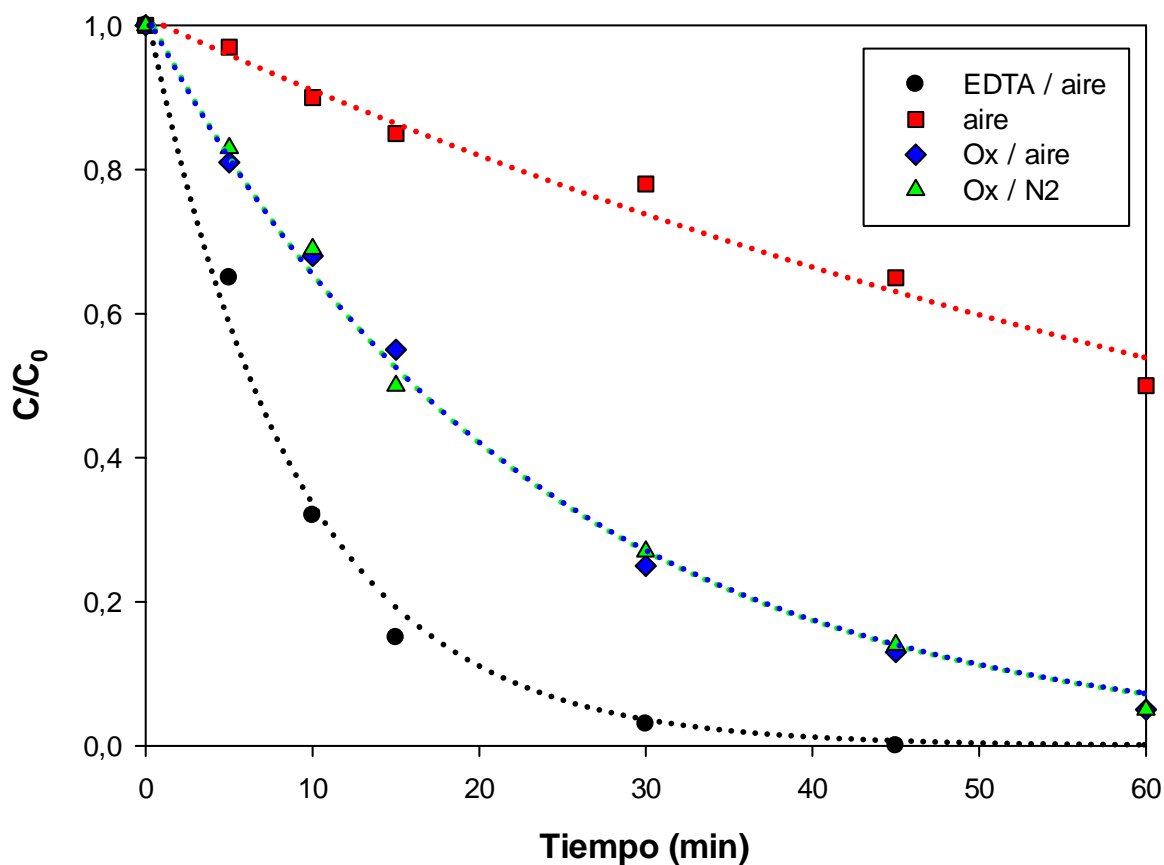


Figura 2.3. Perfiles temporales de decaimiento de Cr(VI) bajo irradiación UV en presencia de TiO₂. Condiciones experimentales: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [Ox] = 4 mM; [EDTA] = 1 mM; [TiO₂] = 1 g L⁻¹; pH 2; 300 nm < λ < 400 nm; $q_{n,p}^0/V = 1,0 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹ L⁻¹. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con la Ecuación 2.5.

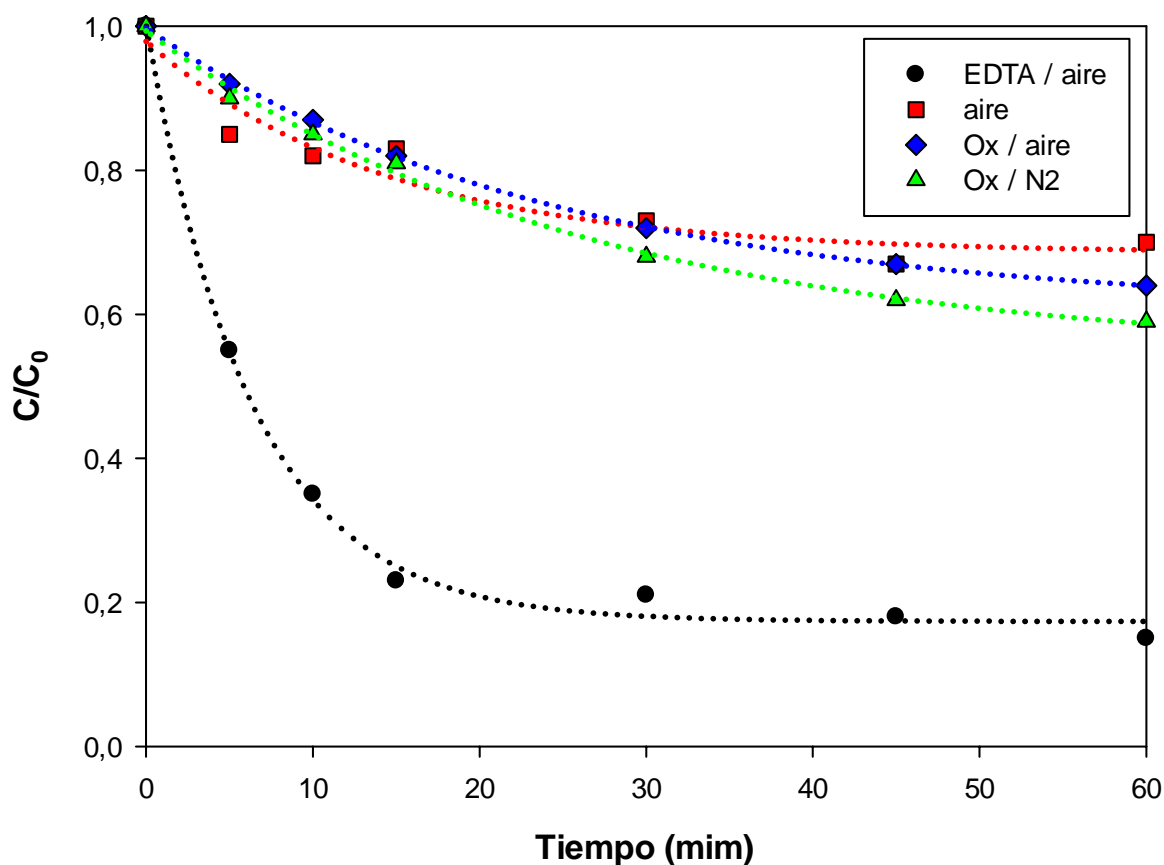


Figura 2.4. Perfiles temporales de decaimiento de Cr(VI) bajo irradiación UV en presencia de TiO₂. Condiciones experimentales: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [Ox] = 4 mM; [EDTA] = 1 mM; [TiO₂] = 1 g L⁻¹; pH 3; 300 nm < λ < 400 nm; q⁰_{n,p}/V = 1 × 10⁻⁵ einstein s⁻¹ L⁻¹. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con la Ecuación 2.6.

El mejor ajuste de los datos experimentales de la Figura. 2.3 se obtuvo con la Ecuación 2.5, que expresa un decaimiento exponencial, mientras que los datos de la Figura 2.4 se ajustaron con la Ecuación 2.6, es decir, a un comportamiento biexponencial.

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \times e^{-k_1 \times t} \quad (2.5)$$

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \times e^{-k_1 \times t} + A_2 \times e^{-k_2 \times t} \quad (2.6)$$

En las Tablas 2.4 y 2.5 se muestran los parámetros cinéticos extraídos de las Figuras 2.3 y 2.4, respectivamente.

Tabla 2.4. Parámetros de ajuste cinético de los datos de la Figura 2.2 (pH 2) con la Ecuación (2.5).

Experimento	A_1	$k_1 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Aire (sin donador)	1	10,2	0,977
Ox/aire	1	43,1	0,996
Ox/N ₂	1	43,1	0,996
EDTA/aire	1	108,8	0,991

Tabla 2.5. Parámetros de ajuste cinético de los datos de la Figura 2.3 (pH 3) con la Ecuación (2.6).

Experimento	A_1	$k_1 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	A_2	$k_2 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Aire (sin donador)	0,15	471,2	0,85	4,2	0,947
Ox/aire	0,37	43,1	0,63	0,5	1
Ox/N ₂	0,45	40,3	0,55	0	0,996
EDTA/aire	0,79	172,1	0,21	4,7	0,997

Los parámetros cinéticos reflejan los datos experimentales. Se sugiere que el sistema sigue una cinética biexponencial, claramente manifestada en los sistemas a pH 3, que indicaría la existencia simultánea de dos procesos de remoción del Cr(VI), indicados en la Ecuación 2.6 por las fracciones de Cr(VI) que decaen por cada uno de estos mecanismos, cuyas constantes cinéticas son k_1 y k_2 . Es muy probable que a pH 2 la cinética también sea biexponencial con gran prevalencia de una de las constantes de velocidad, de forma tal que el carácter biexponencial quedaría “enmascarado”.

A pH 2, k_1 es mayor para el sistema con EDTA, seguido del sistema con Ox (con iguales valores en ausencia y presencia de O₂), y mucho menor en ausencia de donador. Este parámetro no parece ser muy dependiente del pH, salvo el valor obtenido a pH 3 en ausencia de donador, que es incluso mayor que el del correspondiente al EDTA al mismo pH, aunque esto podría atribuirse a errores experimentales, muy frecuentes en este tipo de experimentos en los primeros puntos. Los datos de la Tabla 2.5 muestran que en los sistemas con EDTA y sin donador, ambos procesos tienen velocidades sensiblemente diferentes, con un valor de k_1 37 veces mayor que k_2 en el caso del EDTA y 112 veces mayor en los sistemas sin donador. Se observa también que prácticamente no existe diferencia para el sistema con Ox bajo N₂ y en aire a ninguno de los dos pH, indicando que el O₂ no competiría con el Cr(VI) en la reacción de reducción. Lo notable entonces es el cambio cinético a pH 3, que origina una fuerte desaceleración. El EDTA es altamente eficiente a ambos pH, reduciendo la vida media de Cr(VI) a la octava parte a pH 2. El Ox mejora moderadamente el rendimiento del proceso a pH 2, pero su efecto es prácticamente nulo a pH 3. Aún así, obsérvese que a pH 2 el oxalato reduce la vida media del Cr(VI) aproximadamente a la cuarta parte.

Esta mayor tendencia hacia el carácter monoexponencial con el aumento de la acidez refleja una disminución de la inactivación del catalizador al bajar el pH, la cual puede ser interpretada como una consecuencia de la mayor afinidad del Cr(VI) por la superficie del TiO₂ con el aumento de la acidez del medio [11]. En reactores con alimentación continua de Cr(VI) y en sistemas con Cr(VI) y ácido cítrico, se ha propuesto también un mecanismo de inactivación del catalizador debido al depósito sobre el mismo de hidróxidos de cromo trivalente que, al formar una capa adherente, impedirían el acceso del Cr(VI) a su superficie [30, 31]. De esta forma, el comportamiento biexponencial observado a pH 3, podría interpretarse por la presencia de dos clases de sitios activos sobre la superficie del TiO₂. A pH 2, ambos sitios tendrían similar actividad pero, a medida que aumenta el pH, algunos sitios, más sensibles al depósito de óxidos de Cr(III), disminuirían su actividad.

2.3.4. Detección de especies de Cr(V) por espectroscopía de RPE

2.3.4.1. Sistemas en ausencia de donador

El espectro de RPE obtenido durante la irradiación de suspensiones de TiO₂ (0,1 g L⁻¹) conteniendo Cr(VI) (2 mM) a pH 2 en ausencia de donador orgánico se presenta en la Figura 2.5. Los círculos llenos corresponden a la señal promedio de cinco barridos realizados entre 0 y 5 s (velocidad de barrido 1 s⁻¹) de comenzada la irradiación. Los círculos huecos, que corresponden a una señal obtenida de la misma forma, pero promediando entre 40 y 45 s después de iniciada la irradiación, muestran un rápido decaimiento de la misma.

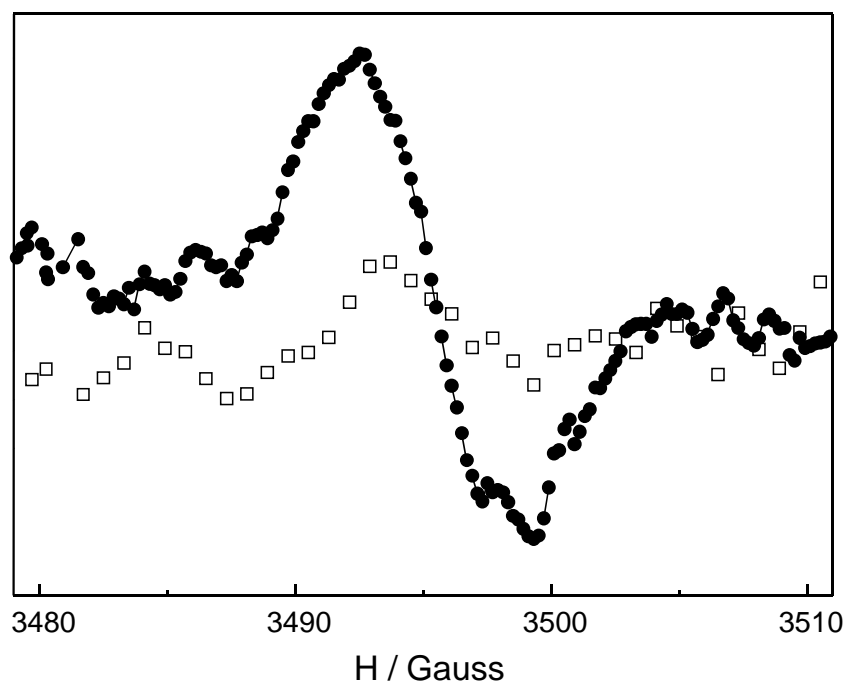


Figura 2.5. Espectro RPE obtenido bajo irradiación UV continua de una suspensión de TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) conteniendo Cr(VI) $2,0 \text{ mM}$; $\text{pH } 2$, en ausencia de donador orgánico; $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$; $q_{n,p}^0/V \cong 1 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$. Promedio de 5 barridos (tiempo de barrido 1 s). Círculos llenos: señal obtenida entre 0 y 5 s ; círculos huecos: señal obtenida entre 40 y 45 s .

En el espectro de la Figura 2.5 se obtuvo un valor de $g = 1,9709$, muy cercano a $1,9700$, el informado en la bibliografía para la especie $[\text{Cr(O)(H}_2\text{O)}_5]$ con libre movimiento [32].

2.3.4.2. Sistemas con EDTA

La Figura 2.6 muestra el espectro de RPE obtenido durante la irradiación del suspensiones de TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) conteniendo Cr(VI) (2 mM) a $\text{pH } 2$ en presencia de EDTA (10 mM). En sistemas con las mismas concentraciones de Cr(VI) y EDTA, con TiO_2 sin irradiación o bajo irradiación sin TiO_2 , no se detectaron señales de Cr(V) . Los círculos llenos corresponden nuevamente a la señal promedio de cinco barridos realizados entre 0 y 5 s , mientras que los círculos huecos representan la señal promedio obtenida entre 115 y 120 s . El espectro tiene características distintas al de la Figura 2.5, obtenido en ausencia de EDTA. La señal paramagnética muestra dos picos bien definidos, y se estimó un valor de $g = 1,9664$ para el pico a campos más altos. En este caso no existen suficientes datos bibliográficos con los cuales comparar, ya que los complejos de Cr(V) -EDTA no están caracterizados, al menos en forma sistemática; el único valor de g reportado para un sistema

conteniendo Cr(V) y EDTA y asignado a Cr(V)-EDTA es 1,969 [33], cercano al obtenido en este experimento.

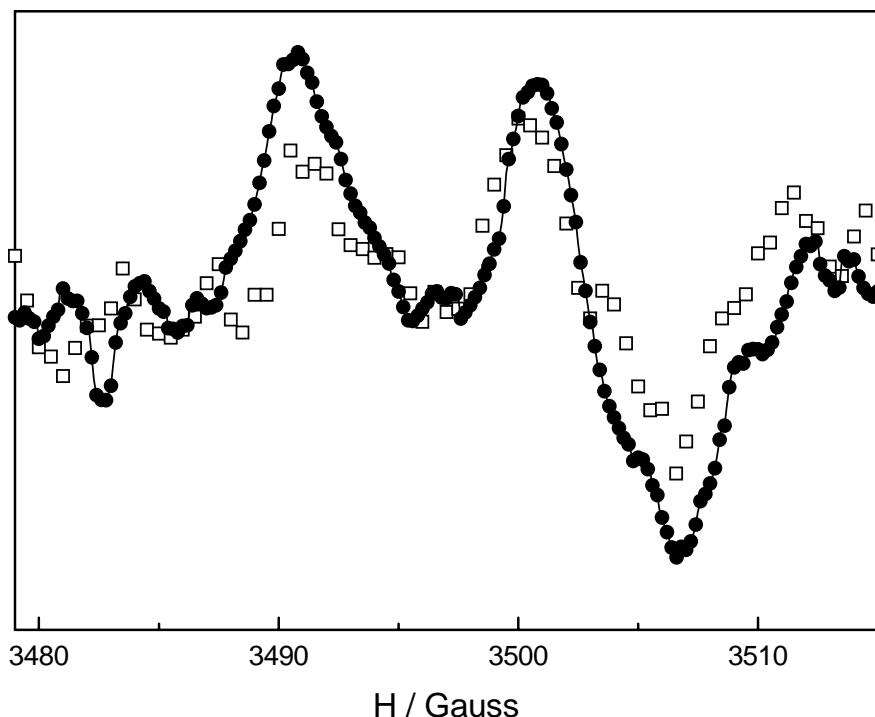


Figura 2.6. Espectro RPE obtenido bajo irradiación UV continua de una suspensión de TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) conteniendo Cr(VI) $2,0 \text{ mM}$, EDTA 10 mM ; pH 2; $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$; $q_{n,p}^0/V \cong 1 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$. Promedio de 5 barridos (tiempo de barrido 1s). Círculos llenos: señal obtenida entre 0 y 5 s; círculos huecos: señal obtenida entre 115 y 120 s.

En un experimento separado, se intentó sintetizar el complejo paramagnético de forma diferente. Se hicieron reaccionar volúmenes iguales de Cr(VI) 160 mM y EDTA 100 mM a pH 2 en la oscuridad y en ausencia de TiO_2 observándose una clara señal paramagnética para la cual se determinó un valor de $g = 1,9659$. Cuando este experimento se repitió con las concentraciones de Cr(VI) y EDTA utilizadas en los ensayos fotocatalíticos, no se detectó señal alguna. La Figura 2.7 muestra los espectros del sistema heterogéneo bajo irradiación y homogéneo en la oscuridad (parte superior e inferior, respectivamente). Se puede proponer entonces que la señal a campos más bajos en el sistema heterogéneo surge de la contribución de dos estructuras diferentes, la de una especie de Cr(V)-EDTA y la de algún complejo peroxo- o acuo- de Cr(V).

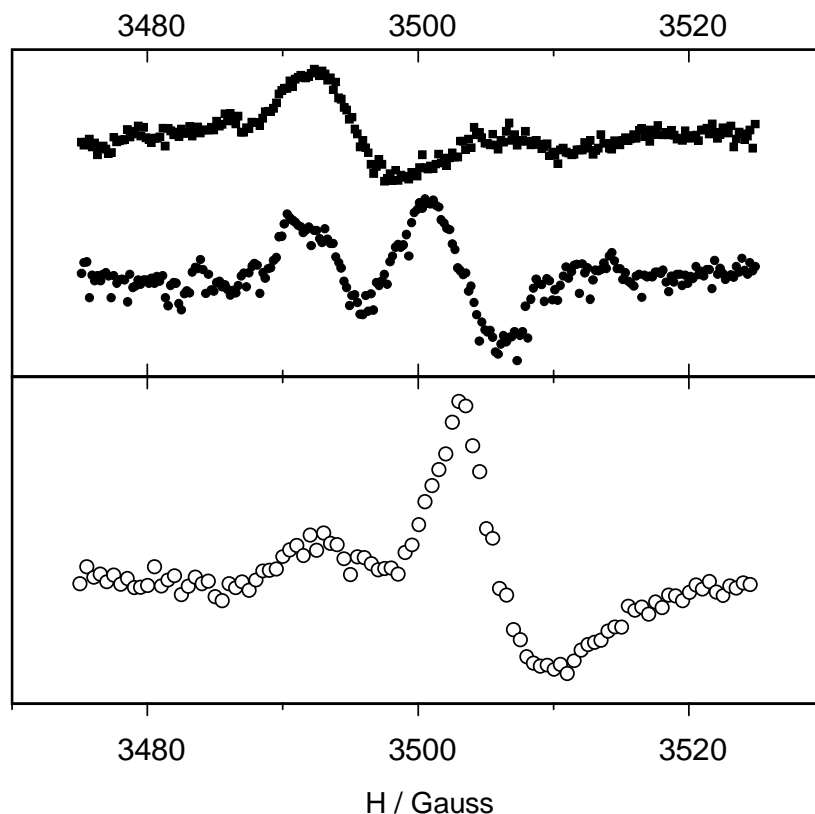


Figura 2.7. Parte superior: espectros de las Figuras 2.5 y 2.6 en otra escala. Parte inferior: espectro RPE en la oscuridad de la solución obtenida al mezclar volúmenes iguales de Cr(VI) (160 mM) y EDTA (100 mM) a pH 2.

A tiempos de irradiación largos, mayores de 20 min, se detectó, en todos los casos, una intensa señal (ancho de pico $\cong 770$ G) correspondiente al Cr(III) [34]. Aunque el Cr(IV) no puede ser detectado por espectroscopía RPE, la posibilidad de su dismutación a Cr(III) y Cr(V) está descartada por el hecho de que en las reacciones fotocatalíticas no se detectan simultáneamente las especies de Cr(III) y Cr(V) al inicio de la reacción. Más adelante (Sección 2.3.6), se discutirá nuevamente esta posibilidad.

2.3.4.3. Sistemas con ácido oxálico

En la Figura 2.8, se presenta la señal de RPE correspondiente a Cr(V) en un sistema heterogéneo bajo irradiación constituido por Cr(VI), Ox y TiO₂ a pH 1,5. Se trabajó a este pH ya que, a diferencia del complejo Cr(V)-EDTA, la señal del complejo Cr(V)-Ox sólo puede detectarse a pH menor que 1,6 [35].

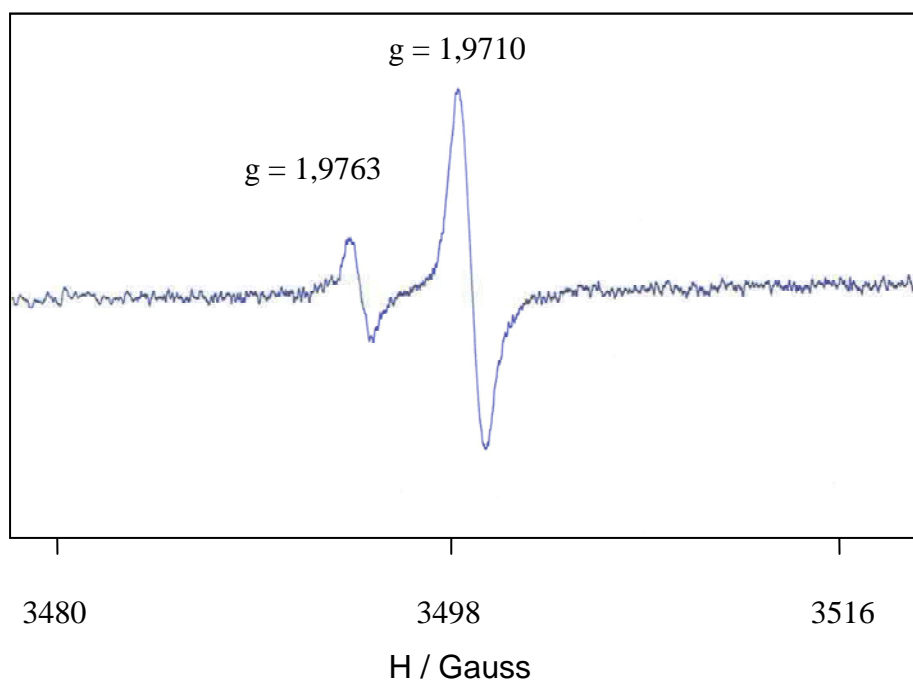


Figura 2.8. Espectro RPE bajo irradiación UV continua de una suspensión de TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) conteniendo Cr(VI) $1,6 \text{ mM}$, Ox 4 mM ; pH $1,5$; $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$; $q_{n,p}^0/V \cong 1 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

Los valores de g obtenidos ($1,9763$ y $1,9710$) concuerdan exactamente con los correspondientes a los iones complejos de Cr(V) representados en la Figura 2.9 [35, 36], aunque no se puede decidir cuál es la estructura correspondiente al último valor.

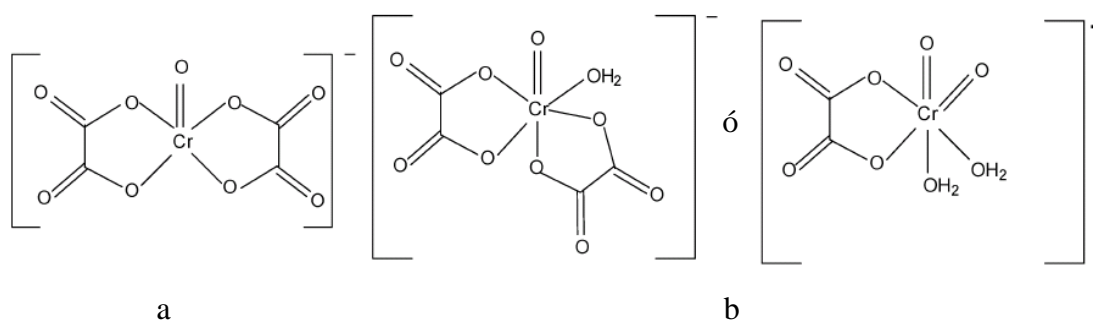


Figura 2.9. Iones complejos de Cr(V) posibles para los valores de a) $g = 1,9763$, b) $g = 1,9710$ [35, 36].

No puede descartarse la formación de otros complejos de Cr(V) , como $[\text{Cr(O)}(\text{H}_2\text{O})_5]$ con un valor de $g = 1,9700$ [32], muy cercano al de los complejos con Ox. Sin embargo, de haberse formado, sus concentraciones hubieran sido muy bajas, imposibilitando su detección.

El espectro presentado en la Figura 2.8 permaneció invariable en todo el intervalo de concentraciones ensayadas ($1 \text{ mM} \leq [\text{Ox}] \leq 8 \text{ mM}$ y $0,2 \text{ mM} \leq \text{Cr(VI)} \leq 1,6 \text{ mM}$), incluyendo la relación de las áreas de ambos picos ($3,5 \pm 0,1$).

Se llevaron a cabo corridas cinéticas registrando la amplitud de la línea más intensa de la primera derivada del espectro RPE mostrado en la Figura 2.8 a campo magnético fijo en función del tiempo. Se realizaron por lo menos tres corridas, las cuales se promediaron. En las Figuras 2.10 a 2.14, se presenta la evolución temporal de las señales de RPE de Cr(V) convertidas en concentraciones para algunos de los sistemas homogéneos y heterogéneos estudiados.

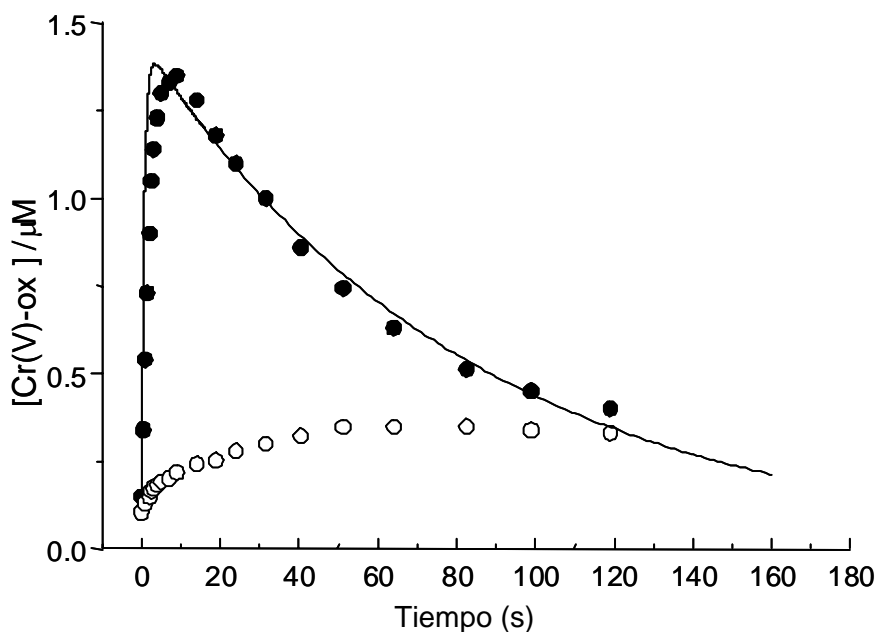


Figura 2.10. Dependencia temporal de la concentración de los complejos Cr(V)-Ox bajo irradiación UV continua, obtenida mediante la amplitud de la señal de RPE. Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 0,4 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 1 \text{ mM}$; $\text{pH } 1,5$; $[\text{TiO}_2] = 0$ (círculos huecos); $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (círculos negros). La línea continua corresponde al modelo cinético de ajuste por el programa FACSIMILE.

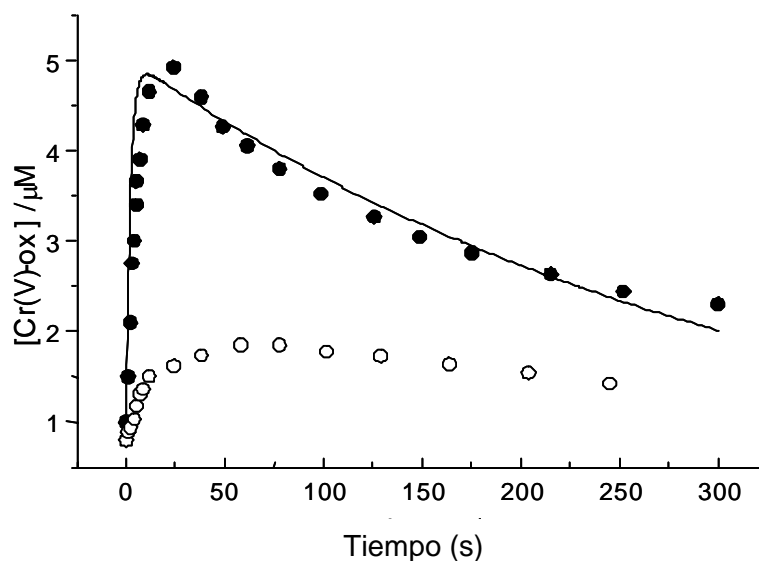


Figura 2.11. Ídem Figura 2.10 Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 2,0 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 4 \text{ mM}$; $\text{pH } 1,5$; $[\text{TiO}_2] = 0$ (círculos huecos); $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (círculos negros). La línea continua corresponde al modelo cinético de ajuste por el programa FACSIMILE.

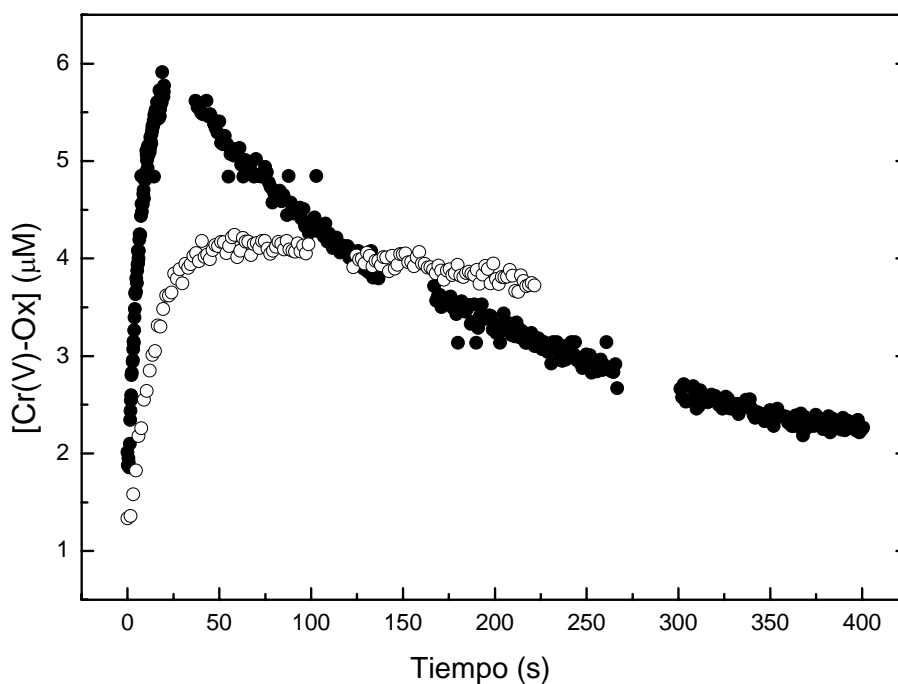


Figura 2.12. Ídem Figura 2.10 Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 1,6 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 8 \text{ mM}$; $\text{pH } 1,5$; $[\text{TiO}_2] = 0$ (círculos huecos); $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (círculos negros).

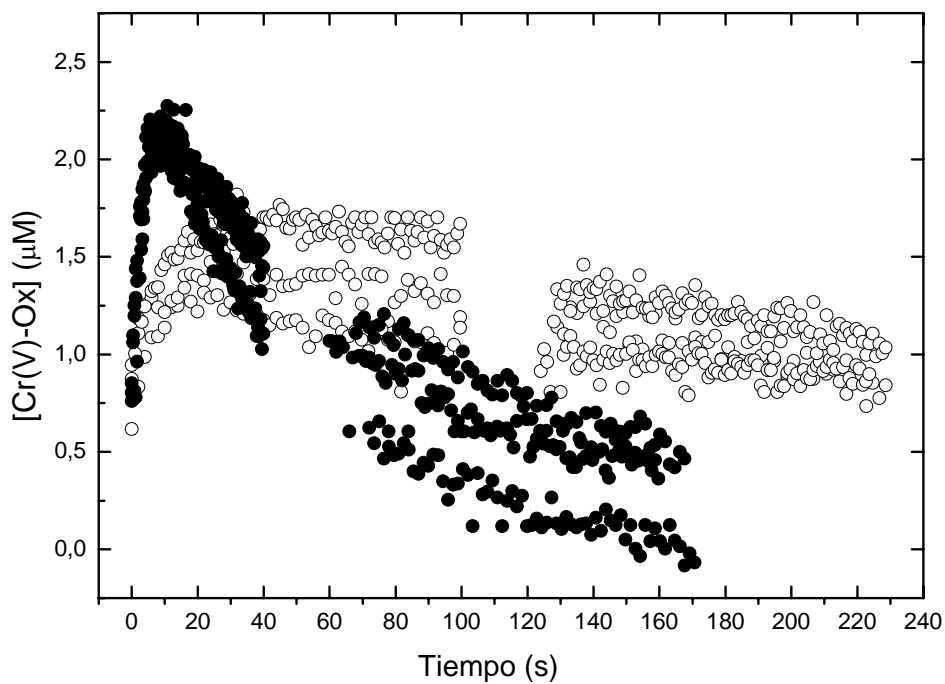


Figura 2.13. Ídem Figura 2.10 Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 0,4 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 4 \text{ mM}$; pH 1,5; $[\text{TiO}_2] = 0$ (círculos huecos); $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (círculos negros).

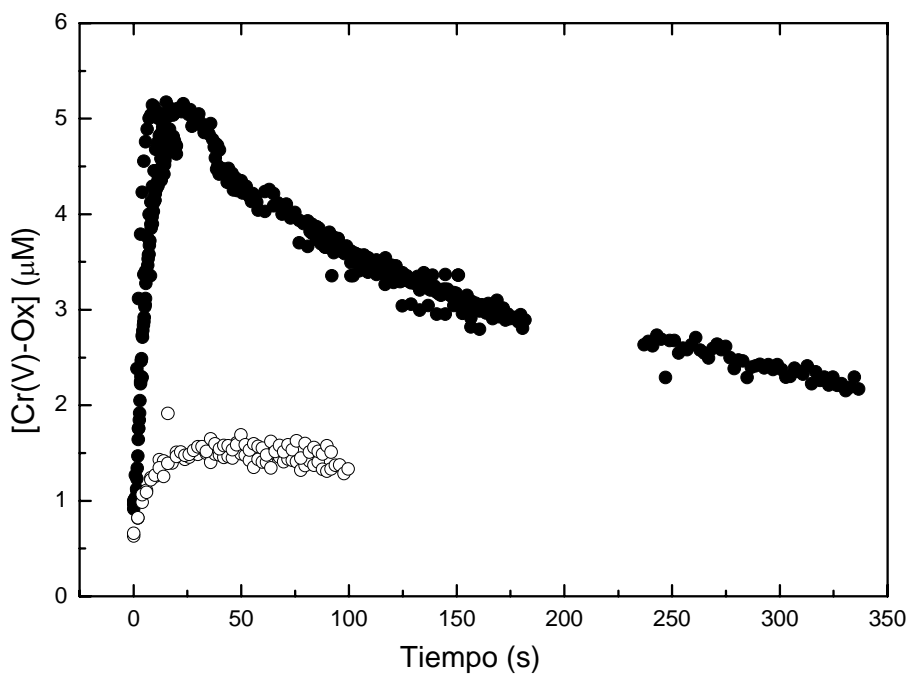


Figura 2.14. Ídem Figura 2.10. Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 1,6 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 4 \text{ mM}$; pH 1,5; $[\text{TiO}_2] = 0$ (círculos huecos); $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (círculos negros).

En todos los casos, en condiciones idénticas a las de las Figuras 2.10 a 2.14, pero en ausencia de irradiación, se observó una débil señal paramagnética constante en el tiempo que aparecía inmediatamente después de mezclar las soluciones de Cr(VI) y Ox y correspondería a concentraciones de Cr(V)-Ox que van desde 0,15 μM a 0,65 μM , dependiendo de las concentraciones iniciales. Los mismos valores se repitieron en ausencia de TiO_2 . Este mismo fenómeno fue observado por Barr y col. [32] y también fue observado en los sistemas con EDTA de esta Tesis (Figura 2.7). A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 2.15 el gráfico de la evolución temporal de concentración de Cr(V)-Ox correspondiente a las condiciones de la Figura 2.10. La evolución temporal de las especies paramagnéticas bajo irradiación es notablemente diferente según esté o no presente el TiO_2 . En presencia del fotocatalizador, la velocidad inicial de formación de los intermediarios de Cr(V) es más de un orden de magnitud mayor que la obtenida en el sistema homogéneo bajo irradiación y, lo que es más notable, es que los complejos de Cr(V) desaparecen rápidamente en el sistema heterogéneo en contraste con el comportamiento en el medio homogéneo [35, 36]. Ambos hechos indican que se está observando un proceso diferente. Casi el mismo comportamiento, característico de un mecanismo consecutivo, se obtuvo para todas las concentraciones exploradas (Figuras 2.10 a 2.14).

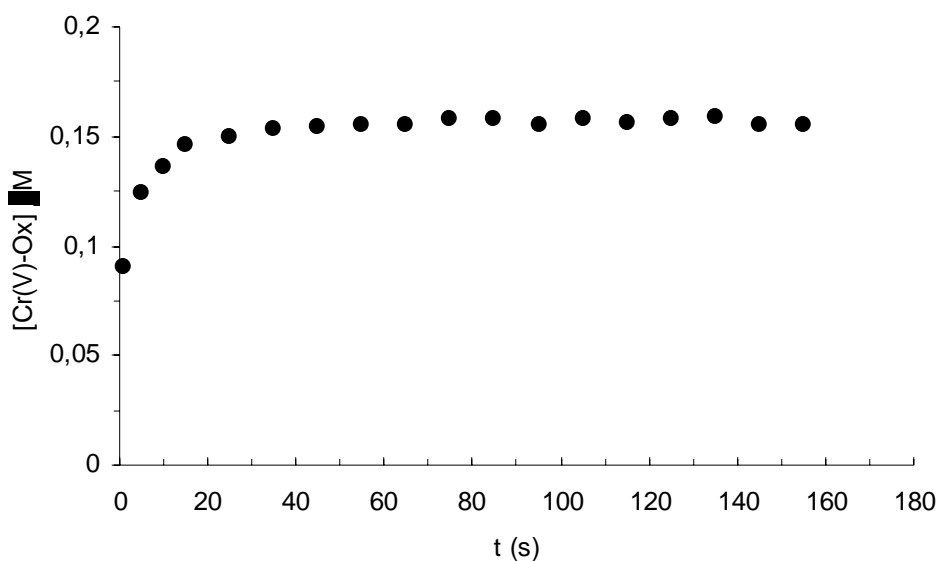


Figura 2.15. Dependencia temporal de la concentración de los complejos Cr(V)-Ox en la oscuridad, obtenida mediante la amplitud de la señal de RPE. Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}] = 0,4 \text{ mM}$; $[\text{Ox}] = 1 \text{ mM}$; $\text{pH } 1,5$; $[\text{TiO}_2] = 0$. El gráfico obtenido con $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ (no presentado) es muy similar.

En un experimento separado, en las mismas condiciones que las de la Figura 2.11, se intentó producir el complejo Cr(V)-Ox en el sistema heterogéneo, para lo cual se irradió una muestra

durante 10 s, tiempo aproximado necesario para que la señal de RPE de Cr(V) alcanzara su máximo ($t \cong 10$ s). Transcurrido dicho tiempo, se suspendió la irradiación (Figura 2.16), observándose un decaimiento exponencial pronunciado de la señal, que se explicará más adelante. Se puede concluir entonces que la generación del complejo Cr(V)-Ox se produce en presencia y en ausencia de irradiación, tanto en los sistemas homogéneos como en los heterogéneos. Sin embargo, los perfiles cinéticos homogéneos presentan una velocidad de formación del complejo Cr(V)-Ox menor que los heterogéneos, con una concentración máxima menor, constante durante el tiempo de irradiación. En cambio, en los sistemas heterogéneos, la señal de Cr(V)-Ox pasa por un máximo y luego decae en forma pronunciada. Este es un resultado muy importante ya que pone de manifiesto que el complejo Cr(V)-Ox, una vez formado, es susceptible también de decaer por una reacción fotocatalítica en presencia de TiO_2 y luz UV.

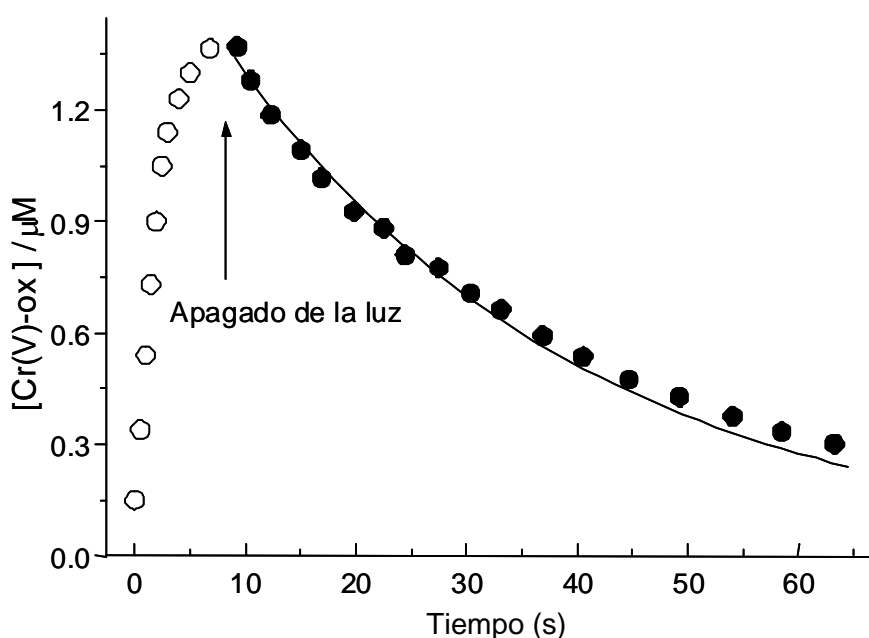


Figura 2.16. Dependencia temporal de la concentración de los complejos Cr(V)-Ox bajo irradiación continua, obtenida mediante la amplitud de la señal de RPE. Condiciones experimentales: $[\text{Cr(VI)}]$ 0,4 mM; $[\text{Ox}] = 1$ mM; pH 1,5; $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ T. Bajo irradiación (círculos huecos); luego de la interrupción de la irradiación (círculos negros). La línea continua corresponde al modelo cinético de ajuste por el programa FACSIMILE.

De las pendientes de los gráficos de concentración de Cr(V) en función del tiempo (Figuras 2.10 a 2.14), se calcularon las velocidades iniciales de generación de Cr(V) y las velocidades de decaimiento del mismo entre 100 y 150 s para los sistemas homogéneos y heterogéneos de Cr(VI) en presencia de Ox bajo iluminación (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Concentración de Cr(V) inicial y velocidades de decaimiento de la señal de RPE, correspondientes a las Figuras 2.10 a 2.14.

Experimento	[Cr(VI)] (mM)	[Ox] (mM)	[Cr(V)] ₀ s/luz (μM)	Velocidad (μM s ⁻¹)		Velocidad (nM s ⁻¹)	
				(inicial c/luz)		(entre 100 y 150 s c/luz)	
				homogénea	heterogénea	homogénea	heterogénea
1	1,6	8	1,35	0,15	0,50	2,2	15,5
2	2,0	4	0,65	0,070	0,56	1,2	10
3	1,6	4	0,64	0,074	0,64	1,9	10,6
4	0,4	4	0,63	0,074	0,36	2,6	10
5	0,4	1	0,15	a	a	a	a

^a el bajo valor de la señal no permitió hacer un cálculo confiable

Se observa que la concentración de Cr(V) inicial no es sensible a la concentración de Cr(VI) (Experimentos 2, 3 y 4 de la Tabla 2.4), pero es linealmente dependiente de la concentración de Ox (Figura 2.17), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$[\text{Cr(V)}] = 0,1716 \times 10^{-3} \times [\text{Ox}] \quad (R^2 = 0,994) \quad (2.7)$$

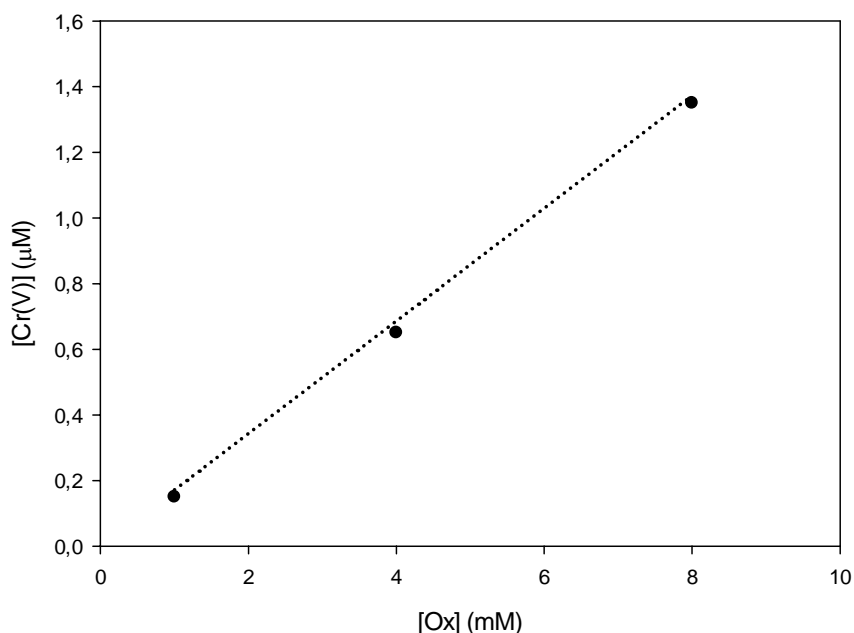


Figura 2.17. Concentración inicial de Cr(V) en función de la concentración inicial de Ox. Datos correspondientes a los experimentos 1, 3 y 4 de la Tabla 2.4.

Análogamente, la velocidad inicial homogénea es independiente de la concentración de Cr(VI), pero aumenta con la concentración de Ox. Las velocidades iniciales heterogéneas son

independientes de la concentración de Ox, y relativamente poco sensibles a la concentración de Cr(VI). La velocidad de decaimiento de la señal de Cr(V)-Ox en el sistema heterogéneo es aproximadamente 6 veces mayor que en el homogéneo y no presenta demasiada sensibilidad al exceso de Ox. El hecho de que las velocidades de las reacciones homogénea y heterogénea dependan de la concentración de Ox constituye un nuevo indicio de que la señal RPE detectada corresponde a los complejos cuyas estructuras se presentan en la Figura 2.8 y no a Cr(V) acuoso. La mayor velocidad de decaimiento de la señal de Cr(V)-Ox en los sistemas heterogéneos respecto de los homogéneos es una prueba de que los complejos Cr(V)-Ox decaen en el sistema fotocatalítico bajo irradiación.

2.3.5. Régimen cinético de reducción de Cr(VI) por fotocatalisis heterogénea con TiO₂

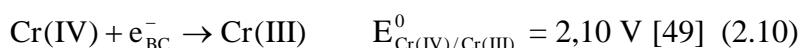
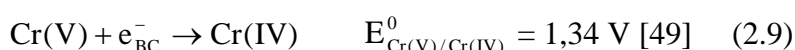
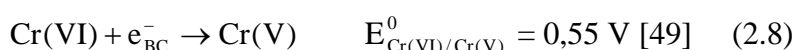
Como se mencionó en el Capítulo 1 (Sección 1.4.5), uno de los modelos más usados en fotocatalisis heterogénea para el ajuste cinético de los datos es el de Langmuir-Hinshelwood. Además del ajuste de L-H, en trabajos previos de fotocatalisis heterogénea para el sistema de Cr(VI) también se han propuesto otras expresiones cinéticas. Por ejemplo, Yoneyama y col. [37], al igual que Aguado y col. [38], encontraron una cinética de orden 1/2. Sin embargo, los datos de las Figuras 2.3 y 2.4 no ajustan a un modelo de ese tipo. En el presente trabajo, se obtuvo un decaimiento de primer orden a pH 2 y un decaimiento biexponencial a pH 3. Las diferencias podrían deberse simplemente a distintas condiciones experimentales en los respectivos trabajos; por ejemplo, Yoneyama y col. trabajaron con Cr(VI) 10 mM, una solución que prácticamente absorbe toda la luz (transmitancia a 349 nm, $T_{349} < 0,1\%$), frente a 0,8 mM de los sistemas estudiados en este capítulo, donde la $T_{349} = 10\%$ (ambas calculadas para un camino óptico de 1 cm). Esto implica una importante diferencia en el efecto de filtro entre ambos sistemas. Además debe tenerse en cuenta que el TiO₂ también absorbe, con un coeficiente de absorción para P25 de $0,500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [39] a $\lambda = 350 \text{ nm}$. De este modo se puede calcular que la absorción del Cr(VI) es tres veces mayor que la del TiO₂ cuando $[\text{Cr(VI)}] = 10 \text{ mM}$ y $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, contribuyendo así a la disminución de la eficiencia de la fotocatalisis, ya que el Cr(VI) absorbería una parte de la radiación que no estaría disponible para el TiO₂, al menos en las etapas iniciales del proceso fotocatalítico. Por el contrario, cuando $[\text{Cr(VI)}] = 0,8 \text{ mM}$ y $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$ la absorbancia de Cr(VI) es cuatro veces menor que la de P25. Por su parte, Aguado y col. trabajan con un fotorreactor con alimentación continua, que seguramente da origen a un régimen cinético diferente.

Por otra parte, los resultados aquí obtenidos en relación con el comportamiento monoexponencial a pH 2-2,5 fueron también encontrados por otros autores [40-43] y recientemente por trabajos de nuestro grupo de investigación, trabajando con EDTA en condiciones similares a pH 2 [44]. Los trabajos en el sistema Cr(VI) en presencia de ácido cítrico [45], en condiciones similares

a las de esta Tesis, también condujeron a cinéticas de decaimiento monoexponencial a pH 2 pero biexponenciales a otros pH, y refuerzan los aquí obtenidos que indican la ocurrencia de dos mecanismos diferentes debido a la existencia de sitios de reactividad distintos para la reacción del Cr(VI).

2.3.6. Mecanismo de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO₂

En base a los resultados, fundamentalmente los obtenidos por espectroscopía RPE, se propuso un mecanismo para la transformación fotocatalítica de Cr(VI) con TiO₂ bajo irradiación UV. El mecanismo se inicia con la absorción de luz por parte del fotocatalizador y la generación del par e^-/h^+ , tal como se indicó en las Ecuaciones 1.10 a 1.19 del Capítulo 1. La reducción de Cr(VI) a Cr(III) involucraría, en primer lugar, la inyección de electrones de la BC del semiconductor al Cr(VI) adsorbido o cercano a la interfaz sólido-solución. Esta transferencia es de tres electrones pero, como se mencionó anteriormente (ver Capítulo 1, Secciones 1.3.3. y 1.4.7.), dada la frecuencia de absorción de los fotones [46, 47], es poco probable que los procesos fotocatalíticos ocurran en una sola etapa. Por ello, se propuso un mecanismo en tres etapas secuenciales con transferencia de un electrón en cada una y formación de Cr(III) como producto final estable (Ecuaciones 2.8 a 2.10) [48]. Los potenciales de reducción de un electrón de Cr(VI), Cr(V) y Cr(IV) son lo suficientemente positivos como para poder ser reducidos por los e^-_{BC} del TiO₂ (ver Capítulo 1, Figuras 1.7 y 1.10):

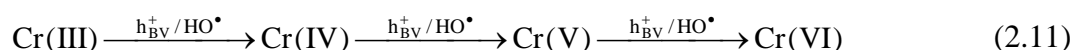


Una evidencia adicional para este mecanismo por pasos monoelectrónicos es el hecho de que el complejo Cr(V)-Ox decae fotocatalíticamente (Figura 2.11) aunque, en este caso, el producto Cr(IV) no puede detectarse por ser silente al RPE. Se analizará esto en la Sección 2.3.8.

Este tipo de mecanismo mediante etapas sucesivas monoelectrónicas ha sido propuesto en otros sistemas como, por ejemplo, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) con H₂O₂ [50, 51] o la reducción electroquímica de electrodos de hierro pasivados modificados con cromo en soluciones alcalinas de cromato [52]; los autores indican que, en todos los casos, la velocidad es controlada por la formación de especies intermedias de Cr(V), de las cuales Pettine y col. [32,33] pudieron identificar

cuatro de ellas. También Buerge y col., trabajando a pH entre 4,4 y 7,2, propusieron un mecanismo en etapas monoeléctricas para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por acción de Fe(II), en el cual la etapa determinante de la velocidad es la reducción de Cr(VI) a Cr(V) [53-55]. Gabarell y col. determinaron que el paso limitante para la reducción de Cr(VI) en aguas naturales conteniendo Fe(III) y materia orgánica disuelta sería la reducción de los complejos Fe(III)-materia orgánica, mediante una TCLM o bien la reducción del Fe(III) por $O_2^{\bullet-}$ u otros intermediarios reductores formados después de la absorción de luz solar por parte los compuestos orgánicos disueltos. Todas estas reacciones ocurrirían a través de Cr(V) [56].

Como se dijo en el Capítulo 1 (Sección 1.3.3), en ausencia de otros donores de electrones, la reacción anódica conjugada es la oxidación del H_2O por los h_{BV}^+ (Ecuación 1.17). Sin embargo, esta reacción es lenta y, por ello, las especies de Cr pueden competir con el H_2O por los h_{BV}^+ y/o HO^\bullet , desfavoreciéndose el proceso de reducción por un proceso de cortocircuito que regenera el estado de oxidación inicial del Cr:



Por lo tanto, en ausencia de donador y especialmente a pH 3, la remoción de Cr(VI) se detiene completamente a partir de cierto tiempo de reacción al cual la reacción de reducción ya no puede superar a la de reoxidación de las especies producidas.

En etapas posteriores del proceso fotocatalítico, Cr(V) y Cr(IV) podrían también transformarse por dismutación a lo largo del proceso:

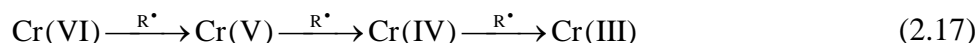
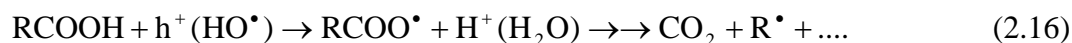


Debe mencionarse, sin embargo, que la detección de Cr(V) por RPE se produce en el mismo momento en que se inicia la irradiación; este hecho hace suponer que su generación, al menos inicialmente, no puede deberse a la reacción de dismutación 2.11 y, por lo tanto, es una evidencia clara de que la fotorreducción de Cr(VI) ocurre preferencialmente en pasos sucesivos de un electrón. No obstante, la evidencia experimental no permite descartar la ocurrencia de las reacciones que involucran transferencia simultánea de dos electrones por procesos fotocatalíticos (Ecuaciones 2.14 y 2.15), pero, como ya se mencionó anteriormente, son muy poco probables en nuestras condiciones de trabajo.



2.3.7. Efecto de la presencia de EDTA en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO₂

En el Capítulo 1 (Sección 1.4.7), ya se ha mencionado que la reducción de metales se favorece notablemente mediante el agregado de un compuesto orgánico de sacrificio que actúa como donador de electrones [23, 57], y que mejora el proceso por dos razones: 1) desfavoreciendo la recombinación de los pares e^-/h^+ , y 2) bloqueando la reoxidación de las especies de Cr. La mejora es aún mayor si el donador agregado origina, al oxidarse, especies intermedias reductoras, ya que las mismas contribuyen al incremento de la velocidad a través del mecanismo de reducción indirecta irreversible (b) (Capítulo 1, Ecuaciones 1.33 y 1.34).



Esto explica perfectamente por qué los rendimientos observados en ausencia de donador son bajos si se los compara, en particular, con los sistemas conteniendo EDTA.

La aceleración de la reducción por acción de radicales reductores formados por la oxidación de los mismos por h^+ o HO^\bullet fue propuesta también por Cappelletti y col. en la fotocatalisis de Cr(VI) usando TiO₂ nanocristalino en presencia de diferentes compuestos (ácido fórmico, 2-propanol y sulfito de sodio) [42]. En el caso del 2-propanol, los autores pudieron determinar por XPS la formación de Cr(0) sobre la superficie del fotocatalizador. Dado que el potencial de reducción de Cr(III) a Cr(II) es -0,42 V [49], el primer paso monoeléctrico que llevaría a la formación de Cr(0) por los e_{bc}^- del TiO₂ no sería termodinámicamente posible. Por lo tanto, el Cr(0) sólo pudo haberse formado por los radicales reductores provenientes de la oxidación de las moléculas de sacrificio.

Se ha visto que, tanto a pH 2 como a pH 3, el EDTA (Figura 2.18) produce una importante sinergia en la remoción de Cr(VI) en el sistema fotocatalítico.

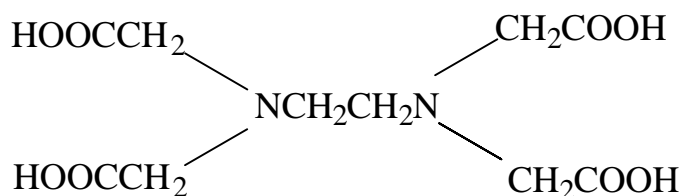


Figura 2.18. Estructura de la molécula de EDTA.

Nuestro grupo de investigación y otros autores han estudiado en profundidad el mecanismo fotocatalítico de degradación del EDTA, el cual se inicia por el ataque del h^+ o del radical HO^\bullet [9, 58-71]. El ataque puede producirse en cuatro posiciones diferentes de la molécula, y algunos de los intermediarios detectados han sido amonio, etilendiamina, glicina, y los ácidos fórmico, oxálico, iminodiacético, oxámico, glioxílico y glicólico [9]. Por lo tanto, el EDTA produce, en su camino de oxidación hasta dióxido de carbono, un gran número de intermediarios. Muchos de estos compuestos podrían reaccionar fotocatalíticamente para dar radicales reductores con potencial suficiente para reducir fácilmente al Cr(VI) y sus subsiguientes estados reducidos hasta Cr(III) (Ecuación 2.17), contribuyendo a la reacción de reducción global. En cualquier caso, el Cr(V) producido en el primer proceso monoeléctrico quedaría inmediatamente estabilizado por el ligando (EDTA y varios de sus productos de degradación). Finalmente, las especies estables de Cr(III) al final de la reacción serían también complejos formados con los ligandos presentes en el sistema:



En la Sección 2.3.4 se ha visto que, en ausencia de compuestos orgánicos, la señal de Cr(V) obtenida en el espectro RPE de una suspensión de TiO_2 conteniendo Cr(VI) cae rápidamente, aún bajo irradiación (Figura 2.5). Esto se interpreta por la ocurrencia de la desfavorable reacción de oxidación del H_2O (Ecuación 1.17) y por la inestabilidad de las especies de Cr(V) no complejadas a ligandos orgánicos. En contraste, la señal de RPE en presencia de EDTA (Figura 2.6) es mucho más estable, hecho consistente con la mayor velocidad del proceso global debido al efecto causado por la oxidación del EDTA, cinéticamente más favorable.

2.3.8. Efecto de la presencia de oxalato en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO_2

Según los resultados experimentales (Figuras 2.3 y 2.4), el Ox, que podría tener el mismo efecto que el EDTA, es un donador menos efectivo. En general, el Ox, a pesar de ser una molécula muy simple (Figura 2.19), es en general mucho menos eficiente en este rol de donador orgánico,

debido a que es recalcitrante a la oxidación fotocatalítica en comparación con otros ácidos carboxílicos, particularmente debido a la elevada fuerza de la unión C-C [72, 73].

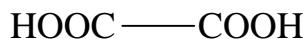
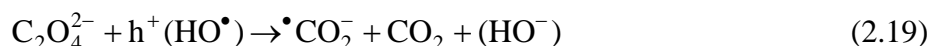


Figura 2.19. Estructura de la molécula del ácido oxálico.

La oxidación de oxalato a CO_2 por h^+ o HO^\bullet produce como intermediario el anión radical $^\bullet\text{CO}_2^-$ [22]:



El potencial de reducción, $E_{\text{CO}_2/\text{CO}_2^-}^0 = -1,8 \text{ V}$ [74], es suficientemente negativo para reducir al Cr(VI) que, como se dijo, tiene un potencial de un electrón $E_{\text{Cr(VI)/Cr(V)}}^0 = 0,55 \text{ V}$ [75]. Por otra parte, el $^\bullet\text{CO}_2^-$ también puede reducir al O_2 disuelto ($E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^0 = -0,16 \text{ V}$ [75]) o bien oxidarse a CO_2 inyectando un electrón en la BC ($V_{\text{BC}} = -0,3 \text{ V}$ para P25 [76, 77], ver Capítulo 1, Sección 1.4.7). De esta manera, las reacciones que podrían llevar el $^\bullet\text{CO}_2^-$ a CO_2 , serían las siguientes:



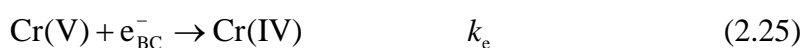
Los datos experimentales muestran que el O_2 no afecta la reducción de Cr(VI) (Figuras 2.3 y 2.4). La falta del efecto del O_2 solamente puede explicarse si la fracción de $^\bullet\text{CO}_2^-$ que reacciona con Cr(VI):

$$f = \frac{k_a \times [\text{Cr(VI)}]}{k_a \times [\text{Cr(VI)}] + k_b \times [\text{O}_2] + k_c} \quad (2.23)$$

permanece inalterada cuando el N_2 es reemplazado por O_2 . Esta condición requiere $k_a \times [\text{Cr(VI)}] + k_c \gg k_b \times [\text{O}_2]$. Usando el valor reportado por Perisinotti y col. para k_b de 4×10^9

$M^{-1} s^{-1}$ [78] y considerando la concentración de O_2 correspondiente a la solución saturada en aire, 0,3 mM, se obtiene un valor de $k_b \times [O_2] = 1,2 \times 10^6 s^{-1}$. Asimismo, Hug y col., trabajando sobre un modelo cinético para la reducción de Cr(VI) por oxalato catalizada por Fe(III), obtuvieron un valor de $k_a = (6-12) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$, que conduce a un valor de $k_a \times [Cr(VI)] \cong 7,2 \times 10^4 s^{-1}$ para la máxima concentración de Cr(VI) usada en los experimentos de este Capítulo (0,8 mM). De esta manera, se podría concluir que, si se formaran, los $\bullet CO_2^-$ deberían ser rápidamente ($k_c \gg 1,2 \times 10^6 s^{-1}$) removidos por inyección de un electrón en la BC (Ecuación 2.22) [79, 80].

En base a los resultados, se propone para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) en presencia de Ox un mecanismo en cinco etapas, siendo las dos primeras las Ecuaciones 2.8 y 2.9, ya presentadas:



Ox representa el ácido oxálico total, independientemente de su especiación al pH de trabajo. Cr(V) y Cr(V)-Ox son, respectivamente, los complejos de Cr(V) con agua y con Ox con las estructuras “a” o “b” (Figura 2.9). Cr(IV) y Cr(IV)-Ox representan los correspondientes complejos de Cr(IV), ambos silentes en el espectro de RPE. Mediante el programa de iteración FACSIMILE, se determinó el conjunto de valores óptimos para las constantes de velocidad k_d a k_g . El programa minimiza las diferencias entre los perfiles cinéticos experimentales y simulados obtenidos a partir de la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo propuesto:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k_d \times [Cr(VI)] \quad (2.29)$$

$$\frac{d[\text{Cr(V)}]}{dt} = k_d \times [\text{Cr(VI)}] - k_e \times [\text{Cr(V)}] - k_f \times [\text{Cr(V)}] \times [\text{Ox}] + k_{-f} \times [\text{Cr(V)} - \text{Ox}] \quad (2.30)$$

$$\frac{d[\text{Cr(V)} - \text{Ox}]}{dt} = k_f \times [\text{Cr(V)}] \times [\text{Ox}] - k_{-f} \times [\text{Cr(V)} - \text{Ox}] - k_g \times [\text{Cr(V)} - \text{Ox}] \quad (2.31)$$

$$\frac{d[\text{Cr(IV)}]}{dt} = k_g \times [\text{Cr(V)} - \text{Ox}] \quad (2.32)$$

Las líneas continuas de las Figuras 2.10 y 2.11 muestran los resultados de las simulaciones con el siguiente conjunto de constantes: $k_d \times [\text{Cr(VI)}]_0 = 9,6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$; $k_e = 1 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$; $k_f = 1,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-f} = 2,2 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ y $k_g = 8,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, el conjunto de constantes cinéticas que ajusta razonablemente no es único ya que introduciendo ligeros cambios en sus valores, con la condición $k_e \times k_f / k_{-f} = 6,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el ajuste continúa siendo aceptable. Debe destacarse que el modelo predice una concentración del complejo de Cr(V) con agua que está por debajo del límite de detección en nuestras condiciones experimentales, lo cual está de acuerdo con lo observado experimentalmente.

Como se observó en la Figura 2.16, al suspender la irradiación, la señal decae en la oscuridad. Este decaimiento pudo ser ajustado a un decaimiento exponencial de primer orden, del cual se estimó una vida media de 23 s para los complejos de Cr(V)-Ox bajo esta condición. Este valor es mayor que el obtenido a partir de k_g (8 s), lo cual indica que efectivamente existe inyección de los electrones de la BC para reducir al Cr(V) previamente formado. Como ya se ha dicho, este comportamiento es diferente al observado en el medio homogéneo e indica que los complejos se descomponen fácilmente bajo irradiación en el sistema fotocatalítico. Esto se debería al hecho de que los complejos de Cr(V)-Ox se reducen adicionalmente por los electrones de la BC, es decir, en una reacción heterogénea, como se describe en el paso 2.28, con formación de Cr(IV), y es un resultado sumamente importante en la elucidación del mecanismo.

2.3.9. Interacción Cr(VI)-TiO₂. Formación del complejo de transferencia de carga.

Se ha comprobado recientemente que existe una fuerte interacción entre el TiO₂ y Cr(VI) que promovería las reacciones fotocatalíticas. García Rodenas y col. obtuvieron espectros EAT-IR de partículas de P25 en contacto con soluciones acuosas de Cr(VI), que mostraron bandas centradas a 938, 900, 886, y 770 cm⁻¹, que fueron asignadas a interacciones o a un complejo superficial entre TiO₂ y cromato, de acuerdo a las estructuras indicadas en la Figura 2.20 [81].

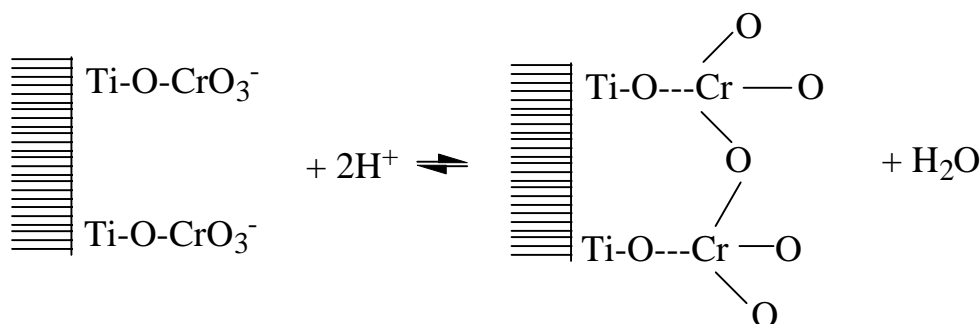
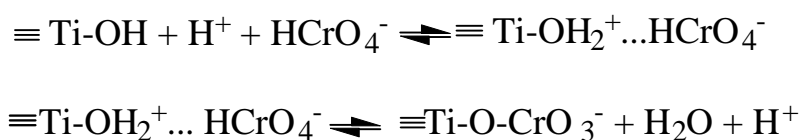


Figura 2.20. Diversas interacciones de Cr(VI) acuoso con la superficie de P25, tomadas de la referencia [81].

En estudios posteriores de nuestro grupo [82], se midió el espectro UV-visible de una solución de Cr(VI) en contacto con nanopartículas de TiO₂, el cual mostró una absorción alrededor de 380 nm, que se asignó al complejo de transferencia de carga formado entre el TiO₂ y el Cr(VI). Esta interacción también fue invocada recientemente en trabajos posteriores [45] y por otros autores [43] y empleada para explicar varios aspectos mecanísticos de las reacciones involucradas.

2.3.10. Efecto del pH en la reacción fotocatalítica de Cr(VI) con TiO₂

Como se ha visto (Figuras 2.3 y 2.2), la reacción de remoción de Cr(VI) es más rápida a pH 2 que a pH 3, con diferencias en el comportamiento cinético, lo cual podría explicarse por varios factores. La primera razón y más obvia de la mayor conversión a pH 2, como fuera reportado por varios autores [20, 21, 23 y referencias allí citadas], es que la reducción global de Cr(VI) a Cr(III) consume protones (ver Capítulo 1, ecuaciones 1.53 y 1.54).

La mayor reactividad a pH 2 en ausencia de donador puede ser interpretada como una consecuencia de la gran afinidad del Cr(VI) por la superficie del TiO₂ indicada en la sección anterior, que podría ser mayor con el aumento de la acidez del medio [11]. A pH 3, debido a la menor carga positiva del TiO₂, la interacción sería menor; el Cr(III), producto final de la reacción, un ion positivo, se adsorbería con más fuerza a mayor pH, bloqueando así sitios activos que no estarían disponibles para la reacción del Cr(VI).

Los donores de electrones, como EDTA y Ox, son sensibles a los cambios de pH y pueden formar complejos de diferente reactividad y constantes de estabilidad con la superficie del TiO₂, lo

cual puede afectar la eficiencia del proceso fotocatalítico a cada pH. De acuerdo a los valores de las constantes de acidez ($pK_1 = 1,99$, $pK_2 = 2,67$, $pK_3 = 6,16$ y $pK_4 = 10,22$) [83], las formas más estables del EDTA a pH 3 y 2 son, respectivamente, la triprotonada y tetraprotonada. En cuanto al ácido oxálico, ($pK_1 = 1,23$ y $pK_2 = 4,19$ [84]), la forma monoprotonada es la mayoritaria a ambos pH. En algunos trabajos se ha demostrado la existencia de complejos Ti(IV)-Ox sobre la superficie del TiO_2 de gran estabilidad, cuya estructura depende del pH [85, 86] y que podrían influir sobre la reacción superficial del Cr(VI). Los resultados de remoción (Figura 2.4) sugieren que a pH 3 el Ox coordinado a la superficie no sería capaz de evitar la reoxidación de Cr(V). El EDTA por su parte, se adsorbe también fuertemente sobre TiO_2 [87, 88] y los cambios de pH, al afectar la carga superficial del óxido, pueden regular el grado de adsorción, con la consecuente modificación de la afinidad entre Cr(VI) y TiO_2 , o bien promover la formación de un complejo triple Cr(VI)-EDTA- TiO_2 . Sin embargo, la formación de complejos de las especies presentes con la superficie del TiO_2 en presencia de Cr(VI) sería cuestión de discusión, ya que se ha comprobado recientemente que la fuerte interacción que existe entre el TiO_2 y Cr(VI) inhibe la formación de otros complejos sobre el semiconductor [82]. En efecto, el espectro de una solución de Cr(VI) en contacto con nanopartículas de TiO_2 modificado con rojo de alizarina resultó ser idéntico al obtenido en ausencia de alizarina, sin evidencias de interacciones Cr(VI)-rojo de alizarina- TiO_2 .

Por otra parte, en presencia de EDTA a pH 3, como ya se ha dicho (Sección 2.3.3), se produce una variación de pH de cerca de 3 unidades al final de la reacción. En este caso, se favorecería la precipitación de óxidos hidratados de Cr(III) sobre la superficie [89, 90], lo cual llevaría a una inactivación del fotocatalizador por el depósito formado que bloquearía el acceso del Cr(VI) a la superficie. En ausencia de EDTA, el pH se mantiene alrededor de 3, por lo cual la precipitación de los óxidos hidratados de Cr(III) se produciría en menor grado. Por otra parte, como se ha visto (Sección 2.3.7), el EDTA se va degradando en una serie de productos intermedios que pueden derivar en mineralización completa con formación de CO_2 y H_2O . Dado que el pK_1 del sistema del CO_2 en agua es 6,37 [84], un aumento del pH hasta cerca de 6 originaría la formación de HCO_3^- , conocido por ser fuerte atrapador de HO^\bullet , lo cual disminuiría también la eficiencia del proceso oxidativo en presencia de EDTA (ver Capítulo 1, Sección 1.4.7) [91, 92].

2.3.11. Efecto del oxígeno

Como se dijo anteriormente, (Capítulo 1, Sección 1.6.7) existen controversias entre diferentes autores [21, 38, 90, 93-98] respecto de la influencia del O_2 en la remoción fotocatalítica de Cr(VI). De hecho, es posible pensar en una inhibición de la reacción de decaimiento de Cr(VI) cuando el O_2 esté presente en el medio, ya que podría competir con el Cr(VI) por los electrones de la BC con formación de ion $O_2^{\bullet-}$ (Ecuación 1.25, Capítulo 1). Sin embargo, los resultados de

remoción de Cr(VI) en presencia de Ox obtenidos en esta Tesis (Figuras 2.3 y 2.4) muestran que la presencia de O₂ no afecta la remoción, al menos en las condiciones experimentales empleadas. Esto también había sido informado por otros autores como Ku y col. [21], Colón y col. [96], Domènech y Muñoz [97], Domènech y col. [98] (ver Capítulo 1, Sección 1.6.7). La razón fundamental para este comportamiento distintivo de los sistemas en FH de Cr(VI) es también la fuerte interacción entre Cr(VI) y TiO₂ por formación del complejo de transferencia de carga entre ambos (Sección 2.3.9) [82]. Se propone, entonces, que el Cr(VI) atrapa rápidamente los electrones de la BC, debido a su íntima relación con la superficie del catalizador. Este comportamiento distintivo del Cr(VI) ocasiona que sea el único ion metálico estudiado hasta el momento que no parece afectarse por la presencia de O₂ en su decaimiento fotocatalítico y constituiría una excepción comparado con la mayoría de los iones metálicos y otras especies susceptibles de reducción fotocatalítica, como, por ejemplo el Hg(II), muy sensible a la presencia de O₂ [99]. En el Capítulo 4 (Sección 4.3.7) veremos que este comportamiento se refuerza a partir del uso de fotocatalizadores platinizados.

Desde el punto de vista tecnológico, este es un excelente resultado ya que no se necesitaría trabajar en sistemas anóxicos para llevar a cabo la remoción fotocatalítica de Cr(VI).

2.4. CONCLUSIONES

- Se ha demostrado que aunque la remoción fotocatalítica de Cr(VI) con P25 bajo irradiación UV es posible, necesita donores de electrones que actúen sinérgicamente para originar un proceso eficiente. En ausencia de donador, especialmente a pH 3, la remoción llega a un nivel luego del cual la reacción de reducción no puede superar a la reoxidación y la remoción de Cr(VI) de la solución acuosa se detiene.
- La remoción de Cr(VI) fue más rápida a pH 2 en todas las condiciones estudiadas.
- Se ha demostrado que el EDTA es un agente muy eficiente, reduciendo la vida media de Cr(VI) aproximadamente ocho veces a pH 2.
- Aunque el Ox no es tan eficiente, su presencia reduce la vida media de Cr(VI) casi cuatro veces a pH 2.
- En todos los casos, el decaimiento de Cr(VI) sigue una cinética de primer orden a pH 2, mientras que a pH 3 el sistema muestra una cinética biexponencial. No puede descartarse que el comportamiento sea el mismo a los dos pH pero es difícil de comprobar a pH 2 por la mayor rapidez de la reacción.
- El O₂ no tiene efecto alguno sobre el comportamiento de los distintos sistemas.

- La presencia de Cr(V) como intermediario en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) fue detectada por espectroscopía de RPE tanto en ausencia de donores como en presencia de EDTA y de Ox.
- Una vez formado, el complejo Cr(V)-Ox también es degradado fotocatalíticamente por los electrones de la BC.
- La evolución temporal de la señal de Cr(V) formado en los sistemas con Ox puede describirse satisfactoriamente mediante un modelo que involucra un mecanismo en cinco etapas para la reducción de Cr(VI).
- Todas estas evidencias refuerzan la hipótesis con respecto a procesos secuenciales de un electrón en la reducción fotocatalítica de Cr(VI), y sugiere que esta ruta podría representar un comportamiento general de la reducción de metales y otras especies empleando partículas de TiO₂ bajo irradiación tanto en presencia de donores como en su ausencia.
- La posibilidad de la reducción por FH de Cr(VI) en aire constituye una importante ventaja tecnológica en contraste con la mayoría de las especies susceptibles de ser reducidas en un proceso fotocatalítico con TiO₂. De esta forma, la FH con TiO₂ aparece como una tecnología interesante para la reducción de Cr(VI) a Cr(III): es un método económico, usa lámparas UV fácilmente asequibles, no deja residuos tóxicos que exijan tratamiento posterior y puede escalarse fácilmente.
- Tanto el EDTA como el Ox y otros donores orgánicos están usualmente presentes junto con el Cr(VI) en efluentes industriales por lo cual no sería necesario la adición externa de estos reactivos, aprovechándose así la acción sinérgica de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [2] J.H. Baxendale, N.K. Bridge, *J. Phys. Chem.* 59, 783 (1955).
- [3] M.J. Cardone, J. Compton, *Analytical Chemistry*, 24, 1903, (1952).
- [4] E.B. Sandell, *Chemical Analysis Vol. 3: Colorimetric Metal Analysis Interscience Publishers, Inc.*, New York, third edition, 875, (1959).
- [5] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications; Wiley*, New York, 98 (1994).
- [6] Chappell, J. Chiswell, B. Canning, *A. Talanta*, 38, 23, (1998).
- [7] C.P. Poole, *J. Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Wiley-Interscience*, New York, (1967).

-
- [8] A.R. Curtis, W.P. Sweetenham. FACSIMILE: a computer program for flow and chemistry simulation and general initial value problems. Computers Science and Systems Division, Harwell Laboratory: Oxfordshire, Harwell (1987).
- [9] C. Emilio, *Eliminación de ácidos oligocarboxílicos por Fotocatálisis Heterogénea y otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2006),
- [10] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, *Appl. Catal. A*, 177, 111-120 (1998).
- [11] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 138, 28-34 (2001).
- [12] M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 341 (2002).
- [13] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, p. 656 and p. 687-708, *J. Wiley and Sons*, 2nd. Edition, New York (1974).
- [14] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 108, 1, (1997).
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [16] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).
- [17] S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*, Clarendon Press, Oxford, (1945).
- [18] A.W. Adamson, *Physical Chem. Of Surfaces*, 3^o Ed. *J. Wiley & Sons, Inc.* A Wiley-Interscience Publicat., EEUU, (1976).
- [19] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1991).
- [20] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 89 (1999).
- [21] Y. Ku, I.L. Jung, *Water Res*, 35, 135 (2001).
- [22] F. Forouzan, T.C. Richards, J. Bard, *J. Phys. Chem.* 100, 18123 (1996).
- [23] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 1776.
- [24] P. R. Wittbrodt, C. D. Palmer, *Environ. Sci. Technol.* 29, 255–263 (1995).
- [25] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 224, 17–33 (2004).
- [26] P. Mytych, A. Karocki, Z. Stasicka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160, 163–170 (2003).
- [27] M. Bolte, J. Lemaire, *J. Phot. Phot. A Chem.* 46, 285–294 (1989).
- [28] P. Mytych, P. Cieśla, Z. Stasicka, *Appl. Catal. B: Environ.* 59, 161–170 (2005).
- [29] P. Cieśla, P. Mytych, P. Kocot, Z. Stasicka, *Science and Tech.* 42, 1651–1666 (2007)
- [30] J. Giménez, M.A. Aguado, S. Cervera-March, *J. Molec. Catal.*, 105 (1996) 67.
- [31] E. Selli, V. Eliet, M. R. Spini, G. Bidoglio, *Environ. Sci. Technol.* 34 3742-3748 (2000).
- [32] G. Barr-David, M. Charara, R. Codd, R.P. Farrell, J.A. Irwin, P.A. Lay, R. Bramley, S. Brumby, J. Ji-Ying, G.R. Hanson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1995) 91, 1207.
- [33] K. Ohashi, M. Aramaki, M. Kaise, Yamamoto, *K. Anal. Sci.*, 5, 73-77 (1989).

-
- [34] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [35] R.P. Farrell, P.A. Lay, A. Levina, I.A. Maxwell, R. Bramley, S. Brumby, J. Ji-Ying, *Inorg. Chem.* 37, 3159-3166 (1998).
- [36] J. Srinivasan, J. Roček, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 127 (1974).
- [37] H. Yoneyama, Y. Yamashita, H. Tamura, *Nature* 282, 20–27 (1979).
- [38] M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, *Chem. Eng. Comm.* 104, 71-85 (1991).
- [39] M. I. Cabrera, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *J. Phys. Chem.* 100 (51) 20043-20050 (1996).
- [40] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M Stange, S.L. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776-1782 (1993).
- [41] L. Wang, N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, *J. Hazard. Mater.* 152, 93-99 (2008).
- [42] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, *Appl. Catal. B* 78, 193-201 (2008).
- [43] M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli, *J. Hazard. Mater.* 211-212, 188-195 (2012).
- [44] A. Kleiman, M.L. Vera, J.M. Meichtry, M.I. Litter, A. Márquez., *Appl. Catal. B.* 101, 676-681 (2011).
- [45] J.M. Meichtry, *Tratamiento de Cr(VI) por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2011).
- [46] B.R. Müller, S. Majoni, R. Memming and D. Maissner, *J. Phys. Chem. B* 101, 2501 (1997).
- [47] M.A. Grela, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 100, 18214 (1996).
- [48] Meichtry, J.M.; Brusa, M.; Mailhot, G.; Grela, M.A.; Litter, *M.I. Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 101-107 (2007).
- [49] K. Niki, Chromium, Cap. 16, *Standard Potentials In Aqueous Solution*, (1985), 453–461. J. A. Bard, R. Parsons, J. Jordan, (Editores), *Editions Taylor & Francis*, New York
- [50] M. Pettine; L. Campanella; F. Millero: *J. Environ. Sci. Technol.*, 29, 222 (1995).
- [51] M. Pettine; L. Campanella; F. Millero: *J. Environ. Sci. Technol.*, 36, 901 (2002).
- [52] C.D. Pallotta, R. Gonnet, E.J Calvo, *J. Electroanal Chem.*, 241, 265-279 (1988)
- [53] I.J. Buerge, S.J. Hug., *Environ. Sci. Technol.* 32, 2092-2099 (1998).
- [54] I.J. Buerge, S.J. Hug, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1426–1432 (1997)
- [55] I.J. Buerge, S.J. Hug, *Environ Sci Technol.* 33:4285-4291 (1999).
- [56] M. Gaberell, Yu-Ping Chin, S. J. Hug, B. Sulzberger, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4403–4409 (2003).
- [57] M.R. Prairie, B.M Stange, *AIChE Symp. Ser.* 89, 460 (1993).
- [58] E. Gilbert, S. Hoffmann-Glewe, *Water Res.*, 24, 39,(1990).
- [59] S. N. Bhattacharyya, K. P. Kundu, *Radiat. Research* 51, 45, (1972).

-
- [60] M.I. Litter, M.A. Blesa, *J. Colloid. Interface Sci.* 125, 679 (1988).
- [61] M.I. Litter, M.A. Blesa, *Can. J. Chem.* 70, 2502-2510 (1992).
- [62] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84, 183-193 (1994).
- [63] P.A. Babay, C.A. Emilio, R.E. Ferreyra, E.A. Gautier, R.T. Gettar, M.I. Litter, *Water Sci. Technol.*, 44 (5), 179–185 (2001).
- [64] P.A. Babay, C.A. Emilio, R.E. Ferreyra, E.A. Gautier, R.T. Gettar, M.I. Litter, *Int. J. Photoenergy*, 3, 193-199 (2001).
- [65] C.A. Emilio, M.I. Litter y J.F. Magallanes, *Helvetica Chimica Acta*, 84 (3), 799-813 (2001).
Invitación, volumen en homenaje al Prof. A. M. Braun.
- [66] C.A. Emilio, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 151 (1-3), 121-127 (2002).
- [67] C. Baeza, A. Rossner, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, *Environ. Technol.*, 24 (10) 1277-1281 (2003).
- [68] M.A. Blesa, M. Chocrón, M.I. Litter, R. Gettar, P. Babay, M. Paoletta, P. Repetto, N. Quici, G. Piperata, *Tratamiento de residuos convencionales y radiactivos de baja actividad por tecnologías avanzadas de oxidación*, Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Año III (9/10) 11-16 (2003).
- [69] O. Abida, C. Emilio, N. Quici, R. Gettar, M. Litter, G. Mailhot, M. Bolte, *Water Sci. Technol.*, Vol. 49 (4), 123-128 (2004), ISSN: 0273-1223, también publicado en: *Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III, 3rd International Conference* (A. Vogelpohl, S.U. Geißen, B. Kragert, M. Sievers, Eds.) IWA, London, 2004. ISBN: 1843394618.
- [70] G. Ghiselli, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 167, 59-67 (2004).
- [71] H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernández, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 181, 188–194 (2006).
- [72] N. Quici, M. E. Morgada, G. Piperata, P.A. Babay, R.T. Gettar, M.I. Litter, *Catal. Today*, 101, 253-260 (2005).
- [73] N. Quici *Degradación de compuestos fenólicos y policarboxílicos modelo por Procesos Avanzados de Oxidación*, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, UBA (2009).
- [74] P.J. Wardman, *Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1637–1755 (1989).
- [75] Bard A.J., Parsons, R., Jordan, J., *Standard Potentials in aqueous solutions, Eds.: Marcel Dekker Inc.* New York, (1985).

-
- [76] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 3315 (1994).
- [77] E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta*, Vol. 38, N°1, 47, (1993).
- [78] L.L. Perissinotti, M.A. Brusa, M.A. Grela, *Langmuir*, 17, 8422, (2001).
- [79] J. Schwitzgebel, J.G. Ekerdt, F. Sunada, S.E. Lindquist, E. Heller, *J. Phys. Chem. B*, 101, 2621 (1997).
- [80] N. Hykaway, W.M. Sears, R. Morisaki, *J. Phys. Chem.*, 90, 4429, (1986).
- [81] L.A. García Rodenas, A.D. Weisz, G.E. Magaz, M.A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 230, 181–185 (2000).
- [82] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I. Litter, M.A. Grela, *J. Phys. Chem. C* 112, 16532-16538, (2008).
- [83] I.M Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, *Análisis Químico Cuantitativo, Ed. Nigar*, cuarta edición, p127, Buenos Aires (1972).
- [84] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, Editor D.R. Lide, 73^a Edition, 8, 40 (1992).
- [85] A.D. Weisz, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *Solid State Ionics*, 143, 125, (2001).
- [86] Hug, S.J.; Sulzberger, B. *Langmuir*, 10, 3587, (1994).
- [87] M. S. Vohra, A. P. Davis, *J. Colloid Interface Sci.* 198, 18, (1998).
- [88] Jae-Kyu Yang, Seung-Mok Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, 282, 5-10 (2005).
- [89] I. Dellien, F.M. Hall, L.G. Hepler, *Chem. Rev.*, Vol 76, 3, 283-310, (1976).
- [90] J. Giménez, M.A. Aguado, S. Cervera-March, *J. Molec. Catal.*, 105, 67 (1996).
- [91] J. Schwitzgebel, J.G. Ekerdt, F. Sunada, S.E. Lindquist, E.J. Heller, *Phys. Chem. B*, 101, 2621 (1997).
- [92] N. Hykaway, W.M. Sears, R. Morisaki, *J. Phys. Chem.*, 90, 4429, (1986).
- [93] J. Muñoz, X. Domènech, *J. Appl. Electrochem.* 20, 518 (1990).
- [94] W. Y. Lin, C. Wei y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2477-2482 (1993).
- [95] X. Doménech, J. Muñoz, *Electrochim. Acta* 32, 1383 (1987).
- [96] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Langmuir*, 17, 7174 (2001).
- [97] J. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Res. (S)* 106-107 (1987).
- [98] X. Doménech, M. Andrés, J. Muñoz, *Tecnología del Agua*, 29, 35 (1986).
- [99] S.G. Botta, D.J. Rodríguez, A.G. Leyva, M.I. Litter, *Catal. Today*, 76, 247 (2002).

Óxidos de titanio modificados con hierro

Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas

Resumen

En el presente capítulo se estudió la efectividad como fotocatalizadores para la remoción de Cr(VI) de diferentes muestras de TiO₂ y de Fe/TiO₂ con contenidos de Fe de 0,5% y 5%. Las muestras conteniendo Fe fueron sintetizadas por dos métodos diferentes: a) impregnación a partir de dos precursores distintos, nitrato y acetilacetonato de Fe y b) sol-gel.

Los experimentos fotocatalíticos de remoción de Cr(VI) se realizaron a pH 2,0 y a pH 6,6, analizándose el efecto de la presencia de EDTA a pH 2,0. Los resultados mostraron que a ambos pH el decaimiento de Cr(VI) sigue una cinética biexponencial. En presencia de EDTA a pH 2,0, la reducción se acelera notoriamente y la cinética tiende a la monoexponencialidad.

Se encontró que la muestra más eficiente fue siempre la de P25 en comparación con una muestra pura sintetizada por el proceso sol-gel. Por otra parte, las muestras modificadas con Fe fueron en todos los casos menos eficientes que los fotocatalizadores puros para la transformación de Cr(VI). Las muestras con Fe sintetizadas por impregnación fueron más efectivas que las sintetizadas por sol-gel y las muestras con bajo contenido de Fe fueron levemente más activas que las de alto contenido.

En base a experimentos realizados en atmósfera de N₂, se demostró que la velocidad del proceso no depende de la presencia de O₂ en ningún caso.

No se encontró fotodisolución del Ti al final de las reacciones fotocatalíticas en ninguna de las muestras de óxidos empleadas pero se encontraron cantidades significativas de Fe disuelto en el

caso de las muestras modificadas con Fe.

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. Modificación de TiO₂ para mejorar sus propiedades fotocatalíticas

En el Capítulo 1 (Sección 1.3.2) se mencionó que el TiO₂ presenta algunas desventajas que reducen la eficiencia de las reacciones, tales como la relativamente alta velocidad de recombinación de los e⁻ y los h⁺ y la falta de absorción en el espectro visible. El aumento de la actividad fotocatalítica para el tratamiento de contaminantes acuosos es tema de interés desde hace varios años y para su consecución se han empleado diversas estrategias entre las cuales deben destacarse dos:

- a) el agregado de aceptores o donores de electrones al sistema fotocatalítico de modo de disminuir la recombinación de e⁻ y h⁺, el proceso más perjudicial de la fotocatálisis [1-3 y referencias allí citadas].
- b) la modificación de la estructura y composición del catalizador y los caminos seguidos en este sentido ya han sido mencionados (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2): modificación con metales y no metales, modificación con otros semiconductores, recubrimiento con colorantes para extender la utilización al espectro solar u obtención de muestras con partículas nanométricas.

A continuación y a modo de ejemplo, se resumen algunos pocos trabajos de investigación sobre este tema.

Se prepararon muestras de nanopartículas de TiO₂ modificadas con un gran número de metales como Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺ y Rh³⁺, Co³⁺ y Al³⁺, lo cual permitió mejorar en algunos casos su capacidad oxidativa y en otros su capacidad reductiva [4].

Se puede modificar la estequiometría del TiO₂ puro y estequiométrico (un dieléctrico) mediante la creación de vacancias de oxígeno (ver Capítulo 1, Sección 1.2.1.2) [5, 8] lo cual genera estados localizados de Ti³⁺ que inyectan electrones en la BC, y mejora su actividad fotocatalítica.

Se han observado mejoras en las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de TiO₂ preparadas por sol-gel mediante el agregado de agentes como polietilenglicol, que permiten la obtención de estructuras con número y tamaño de poro variable [9].

Otra manera de mejorar las propiedades fotocatalíticas es el uso de SCs acoplados. Por ejemplo, si se usan nanopartículas de CdS cubiertas por TiO₂, sería esperable la inyección de electrones desde la BC del CdS (-0,4 V_{ENH} a pH 1 [10]) a la del TiO₂ (-0,1 V_{ENH} a pH 1 [10, 11]) y una disminución de la recombinación de los portadores de carga generados en el CdS. Un aumento de la fotoactividad en estos casos se obtuvo, efectivamente, en la descomposición fotocatalítica de 4-clorofenol en cuando se empleó CdS/TiO₂ en comparación con TiO₂ puro [12]. Sin embargo, el uso de CdS ha sido abandonado ya que su fotocorrosión libera Cd²⁺ a la solución, con el

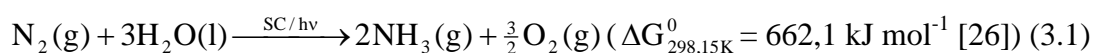
consiguiente peligro debido a su toxicidad.

Se ha informado la mejora de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ cuando se lo modifica con Pt [13-16]. El estudio detallado de las propiedades fotocatalíticas de Pt/TiO₂ para la reducción de Cr(VI) se hará en el Capítulo 4.

3.1.2. Efecto de la modificación del dióxido de titanio con hierro sobre la actividad fotocatalítica

Existe un elevado número de publicaciones sobre la modificación de TiO₂ con metales de transición [5, 11, 17-24]. En particular, la modificación con Fe ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación que incluyen preparación, caracterización, propiedades espectroscópicas, dinámica de transferencia de carga y comportamiento fotocatalítico.

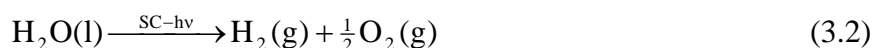
Ciertos sistemas químicos son inactivos frente a la fotocatálisis con TiO₂ bajo irradiación UV o presentan baja reactividad hacia la misma. Sin embargo, se ha encontrado que, en algunos de ellos, pueden producirse reacciones fotocatalíticas con óxidos de titanio modificados con Fe. En general, se supone que la mayor fotoactividad se debe fundamentalmente a que la presencia de Fe disminuye la velocidad de recombinación por atrapamiento de e⁻ o h⁺, aumentando así sus tiempos de vida [25] y su probabilidad de reacción con las especies químicas presentes. Este es el caso, por ejemplo, de la reducción fotocatalítica de N₂ a NH₃. Los e_{BC}⁻ de anatasa y rutilo son capaces de reducir el N₂ a NH₃, pero la fotorreducción no se produce sobre TiO₂ puro por razones cinéticas:



Sin embargo, aunque existe gran controversia en la literatura sobre la reducción fotocatalítica de N₂ debido a los bajos rendimientos de la reacción [27-30], el TiO₂ modificado con Fe(III) ha demostrado ser activo en este sistema [31-39]. De todos modos, en los últimos tiempos no se han reportado investigaciones sobre el tema y es probable que futuros trabajos puedan arrojar luz sobre un tema tan importante desde el punto de vista tecnológico.

Otra reacción que no ocurre a velocidad apreciable en presencia de TiO₂ puro y luz UV es la descomposición del H₂O. Sin embargo, esta reacción es fotocatalizada por Fe(III)/TiO₂. Por ejemplo, Schrauzer y Guth observaron que, en ausencia de N₂, el H₂O se descomponía para dar H₂ y O₂ al irradiar muestras húmedas de Fe(III)/TiO₂ preparadas por impregnación y calcinadas a 1000 °C. En presencia de N₂ sólo se detectó O₂ [31]. Dholam y col. [40] obtuvieron mediante bombardeo con magnetrones de radiofrecuencia (*radio-frequency magnetron sputtering*) y por un método sol-gel, muestras de TiO₂ modificado con Cr y con Fe, las cuales, al ser irradiadas con luz visible,

generaron H₂ y O₂ a partir de la descomposición del H₂O. El espectro UV-visible puso de manifiesto un mayor corrimiento al rojo del *band gap* del semiconductor en las muestras obtenidas por la primera de las técnicas. En cuanto al metal empleado, las muestras modificadas con Fe fueron más activas que las que contenían Cr, probablemente por la mayor capacidad del Fe para atrapar electrones y huecos e impedir la recombinación, como después se explicará (ver Sección 3.1.4):



Se obtuvieron muestras más activas para la degradación de fenol que la anatasa pura mediante síntesis por coprecipitación de TiO₂ modificado con Fe [41]. Resultados similares se obtuvieron para la degradación de naranja de metilo, verde de bromocresol, azul de timol, rodamina B [42], azul de metileno [43], acetona [44, 45] y rojo congo [46].

Otros ejemplos del uso de Fe/TiO₂ como fotocatalizador son la reducción de nitrito a N₂ [47] y la generación de H₂ a partir de soluciones acuosas de EDTA [48], reacciones que no podrían producirse con TiO₂ puro, aunque son dos temas de investigación en los que no se han producido avances significativos en los últimos años.

Un caso particular lo constituyen las nanopartículas de Fe/TiO₂. Se sabe que en muchos sistemas las nanopartículas de TiO₂ son mucho más eficientes que las partículas de mayor tamaño, comportamiento que puede atribuirse a un ensanchamiento del *band gap* debido a un desplazamiento de las BC y BV hacia potenciales más negativos y más positivos respectivamente, lo cual posibilita reacciones de reducción o de oxidación que no ocurrirían con partículas mayores. Empleando nanopartículas de diferentes diámetros y con distintos contenidos de Fe se encontraron rendimientos mayores que con partículas similares sin Fe para la fotooxidación de tolueno con [49, 50], la fotodegradación de ácido dicloroacético [51-53], la fotorreducción de CCl₄ y las fotooxidaciones de CHCl₃ [54, 55] y de ácido oxálico [56].

Por otra parte, existen reacciones en las que el Fe/TiO₂ es menos activo que el TiO₂ puro, como, por ejemplo, las oxidaciones de EDTA, de ácido malónico y de ácido oxálico [57, 58], aunque también se ha informado que muestras de Fe/TiO₂, preparadas por pirólisis de llama (*flame spray pyrolysis*) fueron más activas que P25 para la oxidación de ácido oxálico cuando se irradiaron bajo luz visible. En este último caso, algunas de las propiedades de las muestras empleadas, como el alto grado de homogeneidad observado en la distribución y relativamente elevado contenido del Fe, podrían explicar la mayor actividad [59].

3.1.3. Síntesis, estructura, propiedades superficiales y fotofísicas de las muestras de Fe/TiO₂

La estructura y las propiedades de las muestras de Fe/TiO₂ son fuertemente dependientes del

método de preparación, ya que pequeñas diferencias en el procedimiento tienen enorme influencia en la modificación de aspectos tales como el número y las características de las fases presentes, la solubilidad, ubicación y dispersión del hierro, la morfología, el área específica, la presencia de defectos, etc. A su vez, todos estos factores afectan en forma muy marcada la actividad fotocatalítica de las muestras.

Para la síntesis de estos fotocatalizadores, se han desarrollado varios métodos [60-62], siendo los de impregnación y sol-gel dos de los más estudiados. El primero consiste en introducir el Fe en una matriz de TiO_2 preexistente utilizando acetilacetonato de Fe ($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Fe}$, abreviado como $\text{Fe}(\text{acac})_3$) o nitrato férrico como fuentes del mismo. En el método sol-gel, el Fe se introduce simultáneamente con la generación del óxido (ver Sección 3.2.2.1.) y se lleva a cabo mezclando soluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y de TiCl_4 , produciéndose así la precipitación de muestras de Fe/TiO_2 constituidas casi exclusivamente por anatasa. Independientemente del método de preparación, el último paso del proceso es, en general, la calcinación, que se realiza a temperaturas entre 500 y 1000 °C. La temperatura de calcinación, así como el contenido de Fe, son dos parámetros críticos de gran influencia en las propiedades finales de las muestras.

Para la caracterización de las muestras de óxidos semiconductores se pueden aplicar, como es conocido, diversas técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), medición de área en base al modelo de adsorción multicapa de Brunauer-Emmet-Teller (BET), MEB, microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), termogravimetría, resonancia paramagnética electrónica (RPE), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía Mössbauer, espectroscopía de reflectancia difusa (ERD), espectroscopía de absorción y mediciones de susceptibilidad magnética [63-68].

A continuación, se resumen los aspectos más salientes que surgen de los trabajos realizados por diversos autores sobre la síntesis, estructura y propiedades de muestras de Fe/TiO_2 [38, 39 57, 66, 69-73]. El resumen comprende los siguientes tipos de muestras: (a) TiO_2 puro, (b) TiO_2 con Fe obtenidas por impregnación de P25 utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como fuente de Fe, y (c) TiO_2 con Fe obtenidas por sol-gel, empleando TiCl_4 y $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como fuente de Fe. Dentro de las primeras, están el catalizador patrón P25 y muestras obtenidas por sol-gel sin Fe (en adelante abreviadas como “sg”). El segundo grupo comprende muestras obtenidas impregnando P25 con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ o con $\text{Fe}(\text{acac})_3$, con contenidos de Fe que van desde 0,5 hasta 10% ($^m/m$) (abreviadas en lo sucesivo como “Xn” o “Xa”, donde “X” es el porcentaje de Fe y “n” y “a” se refieren a nitrato y acetilacetonato respectivamente). El tercer grupo está formado por muestras obtenidas por sol-gel con contenidos de Fe iguales a las del grupo “b” (abreviadas como “Xsg”).

Las muestras con contenidos de Fe menores al 1% ($^m/m$) forman, usualmente, una solución

sólida en la cual el Fe está homogénea y tridimensionalmente distribuido en la red de TiO₂. En las muestras con contenidos de Fe mayores, se forman óxidos de hierro (Fe₂O₃) y/u óxidos mixtos (como Fe₂TiO₅), que se depositan sobre la superficie de las partículas de solución sólida [38, 39, 66, 69].

Si bien el área específica de las muestras decrece con el aumento de la temperatura de calcinación (hecho que sucede en general con muestras de TiO₂), no es afectada por el contenido de Fe [71-73]. Las muestras preparadas por impregnación a partir de P25 y Fe(acac)₃ presentan un área específica similar al óxido puro de partida y significativamente mayor que la obtenida cuando el Fe se introduce como Fe(NO₃)₃ [57].

3.1.4. Propiedades fotocatalíticas

3.1.4.1. Óxidos con bajo contenido de hierro

Tal como se anticipó, las propiedades fotocatalíticas de las muestras de TiO₂ modificadas con Fe son fuertemente dependientes del contenido de Fe y de la naturaleza del proceso fotocatalítico particular. El primero de estos factores determina la presencia o no de más de una fase, lo que da origen a dos comportamientos bien diferentes desde el punto de vista de la actividad fotocatalítica. En cuanto al segundo factor, como se mencionó en la sección 3.1.2, existen reacciones que se producen a mayor velocidad que cuando se emplea el óxido puro, mientras que en otras la presencia del Fe es contraproducente. La interpretación de este comportamiento se basa en la importancia relativa de dos fenómenos contrapuestos: el corrimiento hacia potenciales más anódicos de la BV (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2), que limita los sustratos susceptibles de ser oxidados, y el aumento de la longitud de difusión de los transportadores de carga minoritarios (2 μm) respecto de la del TiO₂ puro (1 μm), factor que disminuye la recombinación [74]. La modificación con Fe genera en el fotocatalizador niveles de energía en el *band gap* disminuyendo la frecuencia de la radiación capaz de producir la transición electrónica, con el consecuente corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción [75].

La banda ancha de intensidad creciente con la concentración de Fe(III) observada a 470 nm en los estudios de ERD, presente en Fe/TiO₂ y ausente en el óxido puro, puede ser adjudicada a la transición ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$, ${}^2T_{1g}$ o a transiciones entre iones de Fe a través de la BC ($Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + Fe^{2+}$). El aumento de la absorción en el visible también puede deberse a transiciones con participación de estados superficiales y/o defectos en la red cristalina [4, 56, 57, 75]. Sin embargo, no existe una correlación directa entre el aumento de la absorción y la actividad fotocatalítica.

En lo que tiene que ver con la recombinación, se ha observado que muestras de TiO₂ con un 10% de Fe presentan una fuerte absorción de luz visible, pero tienen fotoconductividad nula cuando se las ilumina con dicha radiación, lo cual puede ser atribuido a la alta velocidad de recombinación

de los pares electrón-hueco [56].

A través de cálculos semiempíricos, a partir de datos de absorción óptica o mediante mediciones de fotocorriente, se han propuesto niveles de energía para metales de transición en el rutilo [75, 76] (Figura 3.1.).

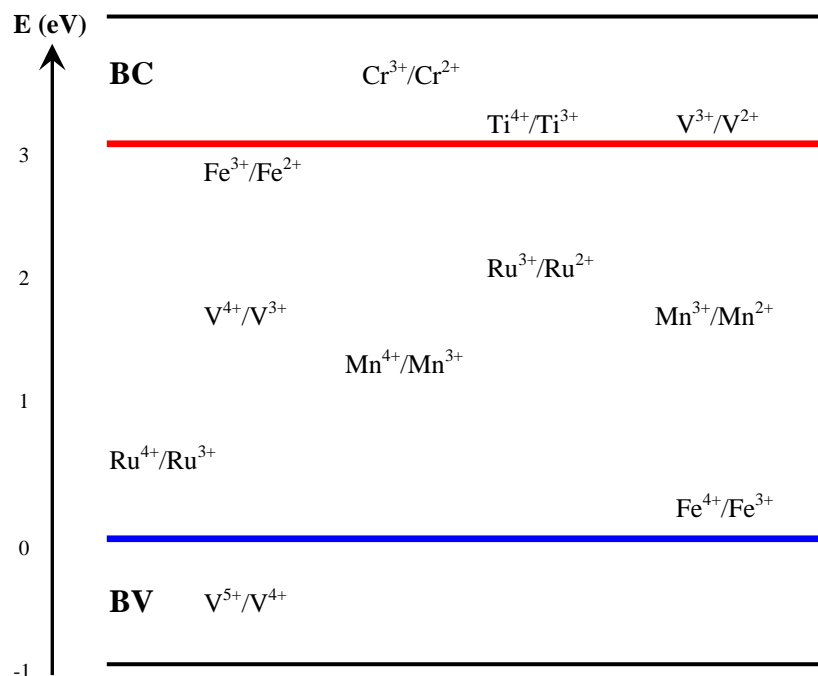


Figura 3.1. Diagrama de niveles de energía relativas a la BC de rutilo (eV) de iones de metales de transición en rutilo.

En el Capítulo 1, Ecuaciones 1.10 a 1.19, se presentaron los procesos que puede sufrir el TiO₂ luego de la absorción de la luz y de la generación del par e⁻/h⁺. Cuando la irradiación se hace sobre muestras de Fe/TiO₂, además de los citados, se han propuesto los siguientes procesos [69]:

Generación de pares electrón-hueco



Captura de cargas



Migración de carga



Recombinación



Transferencia interfacial de carga



Una condición necesaria para una fotocatalisis efectiva es que los procesos de captura de carga sean más rápidos que los procesos de recombinación. En el caso del Fe/TiO₂, además de las reacciones de captura de cargas citadas en el Capítulo 1 (Ecuaciones 1.11 y 1.12) deben considerarse también las Ecuaciones 3.5 y 3.6. Análogamente, a las reacciones de recombinación que se producen en el TiO₂ puro (Ecuaciones 1.13 y 1.14) se deben sumar las Ecuaciones 3.9 a 3.12.

Las posiciones de los niveles correspondientes a los pares Fe³⁺/Fe²⁺ y Fe⁴⁺/Fe³⁺ (Figura 3.1) hacen posible, en principio, ambas reacciones 3.5 y 3.6, por las cuales el Fe³⁺ puede tanto oxidarse como reducirse a otros estados de oxidación.

Algunos autores sostienen que el Fe(III) es más efectivo que el Ti(IV) como atrapador de electrones [39, 51, 63, 77, 78], aunque también hay evidencia experimental de la formación de Fe(IV) [79-81], por lo que el Fe(III) actuaría como atrapador de huecos de la BV, mientras que los electrones de la BC serían atrapados por el Ti(IV) (Ecuación 1.11, Capítulo 1). De esta forma, los e⁻ de la BC serían atrapados como Ti³⁺ en la superficie de las partículas de TiO₂ [82], mientras que los iones Fe³⁺, captadores de los h⁺ de la BV, se encontrarían distribuidos en todo el volumen de la

partícula. Esta separación entre ambos portadores actuaría inhibiendo la recombinación, lo cual es consistente con el hecho de que en las muestras de TiO_2 modificadas con Fe se observe un incremento de varios órdenes de magnitud en la vida media del par e^-/h^+ respecto del TiO_2 puro [25].

3.1.4.2. Óxidos con alto contenido de hierro

La presencia de más de una fase en las muestras con alto contenido de Fe(III) hace que éstas tengan un comportamiento totalmente diferente. En efecto, cuando el contenido de Fe supera el 2%, se detecta la presencia de fases separadas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de pseudobrookita (Fe_2TiO_5), y una fuerte disminución en la actividad fotocatalítica. Estos dos óxidos tienen un *band gap* energéticamente más angosto que el del TiO_2 (hematita: 2,2 eV [83], pseudobrookita: 2,18 eV [84]), con una BV y una BC desplazadas hacia potenciales menos oxidantes y menos reductores, respectivamente. De esta forma, el número de reducciones y oxidaciones posibles para las reacciones fotocatalíticas se ve sensiblemente disminuido. Además, otros factores, como la alta velocidad de recombinación, la reducida movilidad de los transportadores de carga y la baja longitud de difusión (2,0 a 4,0 nm), contribuyen a la baja actividad fotocatalítica de hematita y pseudobrookita [58, 85-89]. También debe tenerse en cuenta que el contacto de distintos SCs generaría potenciales de juntura que traerían como consecuencia la transferencia de e^- y h^+ de las BC y BV del TiO_2 a la hematita y/o pseudobrookita (Figura 3.2), ubicadas a potenciales menos adecuados para la oxido-reducción, favoreciéndose la recombinación [57, 58, 66, 90, 91].

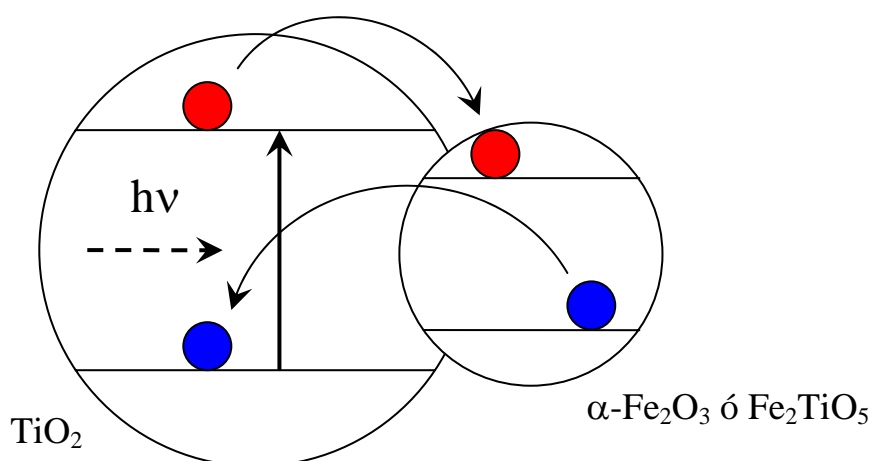
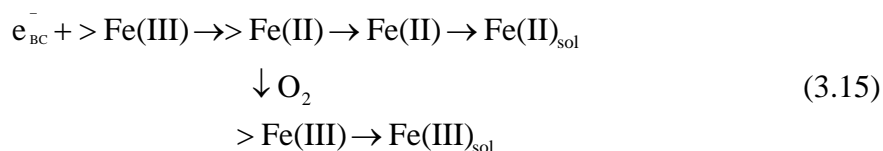


Figura 3.2. Esquema de las BC y BV en el las partículas de TiO_2 con “islas” de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o Fe_2TiO_5 (los círculos rojos representan los e^- y los círculos azules representan los h^+ , y el sentido de circulación indicado por las flechas negras siempre es el de los e^-).

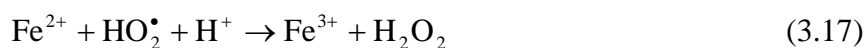
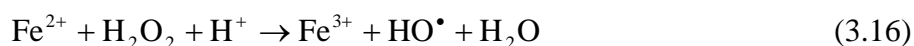
3.1.5. Fotocorrosión

En principio, en las muestras analizadas, pueden presentarse dos clases de fotocorrosión: la disolución del Ti y la disolución del Fe. La primera, como ya se indicó anteriormente es, en general, despreciable, excepto en condiciones de trabajo muy extremas (ver Capítulo 1, Sección 1.5).

En cambio, en las muestras modificadas con Fe, la disolución de este elemento es mucho más factible y frecuente. En algunos casos, se observa disolución del Fe como consecuencia de su reducción a Fe(II) [51, 57, 58], de acuerdo al siguiente esquema de reacciones:



El mecanismo de fotocorrosión es similar al propuesto para la fotodisolución de los óxidos de Fe [85-87, 92-96]. La fotodisolución del Fe es un inconveniente, ya que puede disminuir la superficie específica, la cantidad de hidroxilos superficiales y alterar todas las propiedades del catalizador, incluida la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el pasaje de Fe a la solución puede mejorar de distintas formas el proceso fotocatalítico. Ward y Bard analizaron el efecto de la adición de Fe³⁺ a suspensiones acuosas desgasadas de TiO₂ mediante la medición de fotocorrientes y observaron un incremento de la fotocorriente y una disminución de la recombinación de e⁻ y h⁺. Esto se debe a la capacidad del Fe³⁺ (E⁰ = 0,77 V) de capturar los e_{bc}⁻ (Ecuación 3.5) [97]. Además, la generación de Fe²⁺ en solución favorece las reacciones de Fenton y foto-Fenton (Ecuaciones 3.4, 3.16 y 3.17) con la consecuente generación de HO• adicionales.



Como ejemplo, Sclafani y col. observaron que el agregado de una sal de Fe³⁺ a suspensiones acuosas de anatasa mejora sensiblemente la fotodegradación de fenol y nitrofenol; por su parte, hay reacción cuando se trabaja con rutilo, que es inactivo en ausencia de Fe³⁺ [38, 98, 99]

Las muestras con alto contenido de Fe tienen mayor estabilidad, debido probablemente a la menor tendencia a la fotocorrosión de la hematita y la pseudobrookita que se forman como fases separadas [57, 58].

En la Sección 3.3.6 veremos cómo la presencia de Cr(VI) puede contribuir a aumentar la

fotocorrosión de las muestras conteniendo Fe y cómo afecta también la presencia de un donador orgánico como EDTA a dicha corrosión.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Reactivos

Se usaron los siguientes reactivos: TIRON (PA), ácido tioglicólico (Merck, PA), amoníaco (Merck, PA), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Aldrich, 99%), TiCl_4 (Aldrich, +99,995%). Los demás reactivos empleados en los experimentos de este capítulo ya fueron mencionados en el Capítulo 2 (Sección 2.2.1).

3.2.2. Equipamiento y técnica experimental

3.2.2.1. Síntesis de las muestras TiO_2 modificadas con hierro

Las muestras fueron preparadas por el grupo del Prof. J.A. Navío en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (España) mediante los métodos de impregnación y sol-gel. Se describirán brevemente los pasos seguidos para la preparación.

Las muestras obtenidas por impregnación se obtuvieron agregando P25 sobre distintas soluciones de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en acetona a temperatura ambiente. Se agitaron las suspensiones hasta evaporación del solvente, se secaron a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y, posteriormente, se calcinaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante otras 24 h [57]. En el caso de los óxidos preparados por sol-gel, la preparación se hizo mediante la mezcla de soluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y de TiCl_4 en las cantidades y concentraciones adecuadas. El sistema obtenido (sol) se agitó a $0\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 . Posteriormente, se agregó solución de NH_3 , produciéndose así la gelificación. Se filtró el gel, se lavó con agua destilada, se secó a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. El óxido puro (sin Fe) se obtuvo mediante la misma técnica pero en ausencia de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [70].

3.2.2.2. Cinética de decaimiento de Cr(VI)

La irradiación se realizó en el UV cercano (300-400 nm) con una lámpara de alta presión de arco de Xe (Osram XBO de 450 W) complementada con un filtro de banda (catálogo Schott UG1) de 3 mm de espesor, intervalo de longitud de onda $300\text{ nm} < \lambda < 400\text{ nm}$ y máximo de transmisión (55%) a 360 nm. La radiación IR fue minimizada con un filtro de agua cilíndrico, de 50 mm de paso óptico y cuyas bases eran ventanas de cuarzo. La suspensión se colocó en una celda prismática de cuarzo de 30 mm de altura y 10 mm de paso óptico. La celda se introdujo en una camisa metálica de doble pared, con ventanas para el paso de la radiación, por la que se hizo circular agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$ proveniente del baño termostático. La dirección del haz de irradiación fue horizontal, incidiendo así la luz sobre una de las caras laterales de la celda. Las suspensiones se agitaron magnéticamente durante toda la reacción (Figura 3.3).

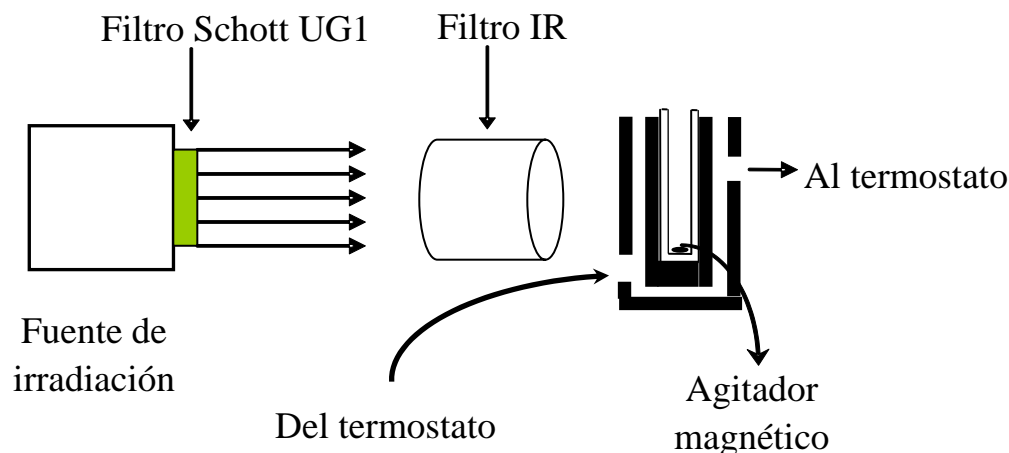


Figura 3.3. Esquema del sistema de irradiación.

Se prepararon las suspensiones de Cr(VI) y Cr(VI) en presencia de EDTA conteniendo los distintos fotocatalizadores, tal como se detalló en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.2). Muestras de 2 mL de cada suspensión se colocaron en la celda y se introdujeron en el soporte del banco óptico, irradiándolas durante períodos de tiempo establecidos a 25 °C. De la misma forma, fueron procesadas la muestra de tiempo “0” (sin irradiar), la “original” (sin irradiar, sin TiO₂) y una muestra sin fotocatalizador, conteniendo Cr(VI) 0,8 mM y EDTA 1 mM a pH 2, irradiada durante 60 min para determinar la influencia de la fotólisis directa. Esto último sólo se hizo en el sistema con EDTA. La diferencia entre las muestras de tiempo “0” y “original” permitió establecer la concentración real de Cr(VI) al inicio de la irradiación y el nivel de adsorción.

Se realizaron experimentos a dos pH (2 y 6,6) empleando distintas concentraciones de Cr(VI), EDTA y TiO₂. A pH 2. se usó TiO₂ 1 g L⁻¹ y Cr(VI) 2 mM en ausencia de EDTA; en presencia de EDTA (1 mM), se partió de Cr(VI) 0,8 mM. A pH 6,6, se empleó TiO₂ 2 g L⁻¹ y Cr(VI) 0,44 mM, en ausencia de EDTA. Todas las concentraciones de Cr(VI) usadas aseguran un bajo efecto de filtro, de acuerdo a lo que se describió en el Capítulo 2 (Secciones 2.2.2.4 y 2.3.5). Se trabajó con la celda abierta al aire (equilibrio atmosférico) y bajo atmósfera de N₂.

3.2.2.3. Determinación del flujo fotónico incidente

El flujo fotónico por unidad de volumen, determinado por el método del ferrioxalato [100], fue de 1×10^{-5} einstein s⁻¹ L⁻¹. La técnica fue detallada en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.3), y la única

diferencia fue que se emplearon 10 mL de cada una de las soluciones de $\text{NH}_4(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$ y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Se realizaron experimentos en las mismas condiciones en ausencia de TiO_2 .

3.2.2.4. Determinación de hierro disuelto

En el caso de experimentos realizados con fotocatalizadores Fe/TiO_2 cargados con 5% de Fe, se determinó Fe disuelto al final del experimento (60 min) y también luego de 120 min de irradiación. Se empleó el método del ácido tioglicólico, midiendo la absorbancia a 530 nm [101] sobre 15 mL de muestra que se colocaron en matraz aforado de 25,0 mL al cual se le habían agregado previamente 5 mL de solución concentrada de NH_3 y 0,5 mL de ácido tioglicólico. Se llevó a volumen con agua y se leyó la absorbancia a 530 nm. El valor del coeficiente de absorción molar obtenido fue $\epsilon_{530} = 367,6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, en concordancia con el valor de la literatura [101]. La determinación corresponde al Fe total, ya que las medidas se hicieron en experimentos realizados en presencia de aire, en los cuales todo el Fe está como Fe(III) [101].

3.2.2.5. Medición de la concentración de Cr(VI) y determinación de titanio disuelto

La concentración de Cr(VI) durante los experimentos fotocatalíticos se determinó mediante el método de Cardone y Compton [102] (ver Capítulo 2, Sección 2.2.2.4).

La concentración de Ti en solución se midió espectrofotométricamente como fue detallado en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.5) [103].

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Óxidos estudiados. Caracterización

Las muestras de TiO_2 ensayadas, sintetizadas por el grupo de J.A. Navío, fueron las siguientes:

- Degussa-Evonik P-25 (P25).
- Las obtenidas por impregnación empleando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como precursor: 0,5 y 5n [67].
- Las obtenidas por impregnación empleando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como precursor: 0,5a y 5a [57].
- Las sintetizadas mediante el método sol-gel [70], pura (sg) y con los mismos contenidos de Fe: 0,5sg y 5sg.

Las muestras con Fe presentaron coloración marrón-rojiza, que fue más intensa en las de mayor contenido del metal. Los contenidos de Fe son nominales.

En el Capítulo 2, (Sección 2.3.1) se había presentado el diagrama de DRX de P25. Se presentan a continuación los diagramas correspondientes a las muestras sg y 5sg, junto con el de α -

Fe_2O_3 para comparar la señal correspondiente al Fe, tomados de la referencia [70]. Todas las muestras conteniendo TiO_2 presentan las fases anatasa y rutilo, con excepción de las preparadas por el método sol-gel, que son anatasa pura, incluso aquéllas conteniendo Fe. P25, como se sabe, contiene una relación A/R de 80:20 (Capítulo 2, Sección 2.3.1), pero en las muestras con Fe la cantidad de rutilo aumenta, llegando casi al 50% en las muestras con Fe preparadas por impregnación. En trabajos anteriores se mostró que la relación anatasa/rutilo de las muestras calcinadas entre 500 y 650 °C depende del método de preparación. Las obtenidas por sol-gel sólo contienen anatasa, mientras que las obtenidas por impregnación están constituidas por anatasa y rutilo en una relación variable y poco reproducible. Cuando la calcinación se hace a altas temperaturas, sólo se observa la presencia de rutilo, independientemente del método de síntesis [63]. Téngase en cuenta que las muestras obtenidas en este trabajo por impregnación fueron preparadas a partir de P25 con, aproximadamente, un 20% de rutilo.

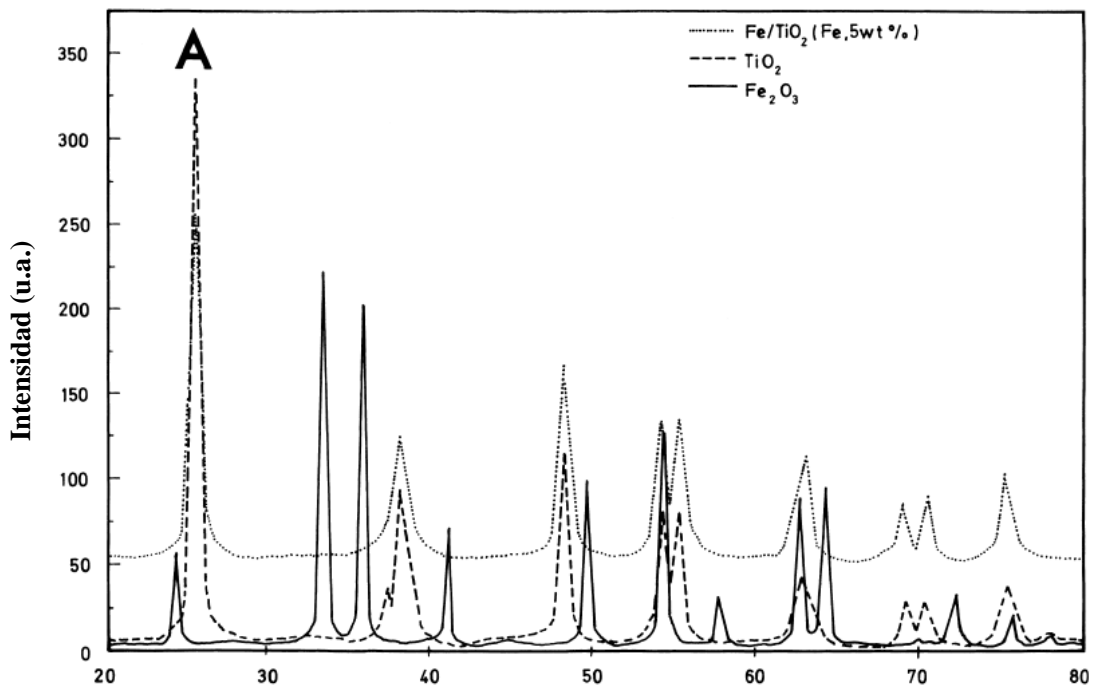


Figura 3.4. Espectro de DRX de 0,5sg, sg y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; A = anatasa. Tomado de la referencia [70].

Las propiedades de las muestras empleadas en los experimentos fotocatalíticos de este Capítulo, tomadas de las referencias [57, 67, 70], se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades de las muestras de TiO₂ y TiO₂ modificadas con Fe tomadas de las referencias [57, 67, 70].

Propiedades	P25	sg	0,5n	0,5a	0,5sg	5n	5a	5sg
Área BET (m ² g ⁻¹)	≈50	57,8	≈29	44	57,2	29,2	41,8	45
Fases	A>R	A	A≈R	A≈R	A	A≈R ^e	A≈R ^f	A
Tamaño part. (μm) ^a	0,03 ^b	10-60	5 ^c +50 ^d	1-10	10-100	5 ^c +50 ^d	1-10	100-200
Distribución del Fe	-	-	Het.	Het.	Hom.	Het.	Het.	Hom.
Fe superficial	-	-	Alto	Alto	Ausente	Alto	Alto	Ausente
Hidroxilación sup.	Alta	Interm.	Baja	Baja	Intermedia	Baja	Baja	Intermedia

A = anatasa, R = rutilo; ^a determinado por SEM; ^b dado por el fabricante; ^c TiO₂ puro; ^d agregados conteniendo Fe; ^e hematita presente; ^f pseudobrookita presente.

Los resultados son compatibles con los obtenidos en trabajos anteriores [34, 39]. Se observa que la presencia de Fe siempre disminuye la superficie específica aunque este hecho es mucho más notable en las muestras 0,5n y 5n. Una posible explicación para esta diferencia podría ser que el Fe(acac)₃ por ser un complejo voluminoso no pueda penetrar en los microporos del TiO₂ no afectando la superficie específica, mientras que el Fe³⁺ introducido como Fe(NO₃)₃ si podría penetrar. De esta forma, las muestras obtenidas a partir de Fe(acac)₃ podrían tener un contenido de Fe menor al nominal. Asimismo, la presencia de Fe aumenta el tamaño de partícula. El Fe está homogéneamente distribuido solamente en las muestras sol-gel, en las cuales no se encuentra en la superficie (Tabla 3.1).

Los resultados obtenidos por otros autores de los análisis EDS resultantes de las imágenes MEB de las muestras preparadas por sol-gel evidencian que las que tienen contenidos de Fe menores al 1% (m/m), calcinadas a bajas temperaturas (500-550 °C), sólo contienen anatasa, aunque los análisis de IR y de RPE permiten detectar pequeñas cantidades de rutilo que no aparecen en los estudios de MEB. Los óxidos calcinados a mayor temperatura o con mayor contenido de Fe presentan cantidades mayores de rutilo, dado que el Fe y las altas temperaturas (mayores que 550 °C), catalizan el cambio de fase de anatasa a rutilo [34, 39].

En las muestras sg, la presencia del Fe no afecta la hidroxilación superficial con relación a la muestra de TiO₂ pura, pero la disminuye sensiblemente en las preparadas por impregnación (Tabla 3.1). La relativamente baja disminución del área y la mayor cantidad de hidroxilos superficiales, sumadas a una distribución homogénea del Fe, eran características promisorias de las muestras sg, razón por la cual se esperaba mejores propiedades fotocatalíticas con relación a las otras muestras, sin embargo, se verá que esto no fue así.

Coincidentemente con los resultados obtenidos por otros autores, la distribución del Fe

también depende del método de preparación. Se ha encontrado que los óxidos de Fe/TiO₂ obtenidos por sol-gel tienen una distribución uniforme del mismo tanto entre partículas o dentro de ellas. Los sintetizados por impregnación, en cambio, presentan una distribución no homogénea en ambos niveles. Existe además un gradiente de concentración, siendo mayor el contenido de Fe en la región más cercana a la superficie [66, 67, 104].

Las muestras 0,5a y 5a son las que presentan el menor tamaño de partícula (1 a 10 μm) con distribución homogénea de formas y tamaños. Las 0,5n y 5n tienen un intervalo de tamaños más amplio dentro del cual las partículas menores sólo contienen TiO₂. Las muestras sg presentan intervalos de tamaño más amplios a mayor contenido de Fe (Tabla 3.1).

Como observaron Sclafani y col. [34] y Palmisano y col [37], la calcinación a altas temperaturas provoca la deshidroxilación de la superficie de las muestras. Para los óxidos sintetizados por sol-gel, posteriormente impregnados con Fe(III) y calcinados a 550 °C, no se observa diferencia entre el contenido de hidroxilos superficiales y el del óxido puro obtenido en las mismas condiciones. Contrariamente, las muestras obtenidas por impregnación de P25 presentan menor número de hidroxilos superficiales que el óxido puro, aunque no se da ninguna razón para ello [58, 105].

Como se mencionó en el Capítulo 2 (Sección 2.3.1), el TiO₂ presenta espectros de absorción y reflectancia difusa con una banda entre 300 y 400 nm, cuyo máximo está en 360 nm, no observándose absorción por encima de 400 nm [66]. Los espectros de absorción y de reflectancia difusa de muestras de Fe/TiO₂ obtenidas y caracterizadas por Navío y col., por impregnación de P25 con Fe(acac)₃ o Fe(NO₃)₃, y por coprecipitación a partir de TiCl₄ y Fe(acac)₃ (ver Sección 3.2.2.1) presentan un marcado corrimiento hacia el rojo de la banda a 360 nm del TiO₂ [57, 67]. A mayor contenido de Fe, se observa mayor desplazamiento de la banda a mayores longitudes de onda, con un aumento general de la absorbancia en la región de 400 a 650 nm, algo que también es observado por otros autores sobre diferentes muestras Fe/TiO₂ [57, 66, 73, 79, 80 106, 107]. Los análisis de DRX revelan un bajo grado de cristalinidad y una distribución no homogénea del hierro en las muestras obtenidas por impregnación a partir de Fe(NO₃)₃ [57, 58]. Cuando la impregnación se hace a partir de Fe(acac)₃, se observa mayor cristalinidad y una distribución más homogénea del Fe.

3.3.2. Adsorción de Cr(VI) sobre las distintas muestras puras y modificadas con Fe

La adsorción de Cr(VI) en los sistemas que luego fueron irradiados (Tabla 3.2) fue baja en general y sensiblemente mayor (de 2 a 10 veces) en los sistemas con EDTA, pero en ningún caso alcanzó al 15%. En los sistemas sin EDTA a pH 2, siempre se mantuvo por debajo del 5%.

En cuanto a la influencia del contenido de Fe, la única diferencia significativa en la

adsorción se observó entre 0,5sg y 5sg en los sistemas a pH 6,6. Las muestras obtenidas por impregnación no presentan, en este aspecto, un comportamiento definido.

Respecto del precursor utilizado, en los óxidos con bajo contenido de Fe, a pH 6,6 y a pH 2 en presencia de EDTA, la muestra obtenida a partir de Fe(acac)₃ presentó mayor adsorción, mientras que a pH 2 presentó mayor adsorción la preparada a partir de Fe(NO₃)₃. En las muestras con alto contenido de Fe, estos resultados se repiten en los dos primeros casos, mientras que a pH 2 en presencia de EDTA no se observaron diferencias significativas.

Analizando los resultados de acuerdo al tipo de síntesis, para los óxidos con bajo contenido de Fe a pH 6,6 y a pH 2 en presencia de EDTA, los óxidos obtenidos por impregnación presentaron mayor adsorción, observándose lo contrario a pH 2. Con alto contenido de Fe, se presentan tres situaciones diferentes. A pH 2, la muestra 5sg sigue siendo la que presentó mayor adsorción, no observándose diferencias significativas entre 5n y 5a. A pH 6,6, la mayor adsorción se observó en la muestra 5a, seguida de la 5sg y de la 5n. A pH 2 en presencia de EDTA, la mayor adsorción la presentó la muestra 5a, seguida por 5n y 5sg, que tienen valores muy similares entre sí.

Comparando los óxidos puros, el sg presentó menor adsorción que P25 a pH 6,6, pero mayor a los otros dos pHs.

Comparando con lo observado en los sistemas estudiados en los Capítulos 2 y 4 (Secciones 2.3.2 y 4.3.4), el hecho más destacable es que en todos los casos la presencia de EDTA aumenta sensiblemente la adsorción.

Tabla 3.2. Porcentaje de adsorción de Cr(VI) sobre las muestras de fotocatalizador en distintas condiciones experimentales.

Óxido	% adsorción ([Cr(VI)] = 2,0 mM, [EDTA] = 0, [cat.] = 1 g L ⁻¹ , pH 2)	% adsorción ([Cr(VI)] = 0,8 mM, [EDTA] = 1,0 mM, [cat.] = 1 g L ⁻¹ ; pH 2)	% adsorción ([Cr(VI)] = 0,44 mM, [EDTA] = 0, [cat.] = 2 g L ⁻¹ , pH 6,6)
P25	1,29	10,66	4,71
sg	3,05	12,78	3,03
0,5n	2,18	7,38	2,69
0,5a	1,16	13,64	8,65
0,5sg	2,98	6,12	2,34
5n	1,79	7,37	2,86
5a	1,96	10,43	7,76
5sg	3,96	7,03	6,37

Para P25 se ha reportado un valor de pcc de 6,5 [108, 109]; los de las muestras conteniendo Fe no fueron determinados, pero se supone que no pueden diferir demasiado con respecto a P25 debido a la poca cantidad de Fe incorporado. De esta forma, los óxidos en agua a pH 2 estarán positivos y a pH 6,6 no estarán eléctricamente cargados o serán levemente negativos. Justamente, se eligió trabajar a pH 6,6 para tener resultados a pH cercano al pcc del fotocatalizador. Por ello, dado que los iones cromato, cromato ácido y dicromato son negativos (ver Capítulo 1, Sección 1.6.1), se esperaría mayor adsorción a pH 2. La mayor adsorción a pH 6,6 comparada con la de pH 2 puede justificarse por una mayor concentración de TiO_2 y menor concentración de Cr(VI). A una concentración de Cr(VI) 2 mM a pH 2 también es posible tener una alta concentración de dicromato, más difícil de ser adsorbido sobre TiO_2 por su mayor volumen, aunque podrían darse estructuras como las de la Figura 2.20 en el Capítulo 2.

El EDTA también se adsorbe sobre TiO_2 [110, 111], pero es muy posible que los sitios activos para la adsorción de EDTA sean distintos a los sitios para la adsorción de Cr(VI), por lo cual se esperaría que no compitiera con el Cr(VI) por la superficie del TiO_2 . Más aún, la adsorción de Cr(VI), como se mencionó más arriba, fue siempre significativamente mayor en presencia de EDTA (Tabla 3.2). Este resultado pone de manifiesto que el fenómeno de adsorción, en estos sistemas, no puede analizarse como un mero proceso físico, confirmando lo destacado en los capítulos anteriores, acerca de que las interacciones entre Cr(VI), TiO_2 y EDTA constituyen un fenómeno particular, debido a la formación de un complejo de transferencia de carga entre TiO_2 y Cr(VI) [112] (ver Capítulo 1, Sección 1.6.7 y Capítulo 2, Sección 2.3.9) y no descartándose algún tipo de complejo TiO_2 -Cr(VI)-EDTA.

3.3.3. Cinética de reducción de Cr(VI)

En las Figuras 3.5 y 3.6 se presentan los perfiles cinéticos de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a pH 2, en ausencia y presencia de EDTA, respectivamente, mientras que en la Figura 3.7 se presentan los resultados a pH 6,6 en ausencia de EDTA. Los resultados presentados corresponden a los experimentos en presencia de aire; bajo N_2 , las diferencias observadas fueron menores al 1%, no teniendo así significación y se puede concluir que, al menos en estas condiciones de trabajo, el O_2 no influye en la reducción de Cr(VI), razón por la cual no se han presentado las curvas correspondientes. En ninguno de los experimentos se registró variación importante de pH al final de la corrida.

En la Tabla 3.3 se presentan los grados de conversión porcentuales a los 10 min y 60 min de irradiación correspondientes a las Figuras 3.5., 3.6. y 3.7.

Tabla 3.3. Grados de conversión porcentuales a los 10 min y 60 min correspondientes a los sistemas de las Figuras 3.5., 3.6. y 3.7.

Muestra	[Cr(VI)] = 2,0 mM, [EDTA] = 0, [cat.] = 1 g L ⁻¹ , pH 2		[Cr(VI)] = 0,8 mM, [EDTA] = 1,0 mM, [cat.] = 1 g L ⁻¹ , pH 2		[Cr(VI)] = 0,44 mM, [EDTA] = 0, [cat.] = 2 g L ⁻¹ , pH 6,6	
	10 min (%)	60 min (%)	10 min (%)	60 min (%)	10 min (%)	60 min (%)
P25	6,6	27,6	92,2	100	26,4	61,9
sg	1,1	5,2	41,5	89,1	3,6	12,1
0,5n	2,1	9,8	64,3	100	9,9	31,3
0,5a	1,8	5,5	64,3	100	7,8	28,7
0,5sg	0,9	4,4	35,1	100	8,8	31,1
5n	2,3	4,0	58,6	92,1	8,1	20,2
5a	0,8	3,8	79,7	100	9,6	17,3
5sg	<0,1	1,3	20,1	59,8	4,1	10,2

Los valores muestran que P25 es más eficiente que resto de las muestras, y que el agregado de EDTA aumenta notablemente los valores de conversión (en más de un orden de magnitud) ya que la mayoría de las muestras alcanza valores de conversión cercanos o mayores al 90% a los 60 min. Las muestras con Fe fueron siempre menos eficientes que los catalizadores puros y las muestras sol-gel, tanto puras como modificadas, fueron menos eficientes que las que se prepararon por modificación de P25. Las muestras con bajo contenido de Fe presentaron, en general, conversiones mayores que las de alto contenido de Fe. Esta diferencia en los grados de conversión entre las muestras con bajo y alto contenido de Fe no se presenta, en general, a los 10 min de irradiación, lo que podría interpretarse asumiendo que los óxidos con mayor contenido de Fe se fotocorroe con mayor facilidad, como se verá después (ver Sección 3.3.6). Las muestras preparadas a partir de Fe(NO₃)₃ son algo más activas que las preparadas a partir de Fe(acac)₃, aunque esta diferencia es poco significativa y existen algunas excepciones, lo que sugiere que no hay influencia del tipo de precursor de Fe usado en la preparación. Analizadas globalmente, a partir de las figuras 3.5, 3.6 y 3.7, puede afirmarse que las muestras de alto contenido de Fe son menos activas que las de bajo contenido. Aunque el agregado de EDTA aumenta fuertemente el grado de decaimiento, sólo la muestra 5a de todas las que tienen alto contenido de Fe alcanza el 100% de reducción al cabo de 60 min.

Por otra parte, el sistema sin EDTA es menos eficiente a pH 2 que a pH 6,6, aunque esto estaría en contradicción con lo observado en el Capítulo 2 con relación a que el proceso global consume protones (Ecuaciones 1.53 y 1.54, Capítulo 1) y, por ello, debería ser más rápido a menor

pH. Sin embargo, a pH 2 se está trabajando con menor concentración de catalizador (1 vs. 2 g L^{-1}) y con mayor concentración inicial de Cr(VI) ($2,0 \text{ mM}$ vs. $0,44 \text{ mM}$); esta mayor concentración provocaría un efecto de filtro debido a la alta absorción de Cr(VI) a la longitud de onda de irradiación (ver Capítulo 2, Secciones 2.2.2.4 y 2.3.5). Para dilucidar la contribución de este efecto de filtro, se realizaron los siguientes ensayos adicionales a pH 2: (a) con P25 2 g L^{-1} y Cr(VI) $0,44 \text{ mM}$ y (b) con TiO_2 P25 1 g L^{-1} , Cr(VI) $2,0 \text{ mM}$ y EDTA $1,0 \text{ mM}$. En la Tabla 3.8., se presentan los grados de conversión obtenidos para estos sistemas a los 10 y 60 min de irradiación junto con los valores de transmitancia de las soluciones iniciales de Cr(VI).

Tabla 3.4. Grado de conversión porcentuales de Cr(VI) y relación entre las absorbancias de P25 y de Cr(VI) de las suspensiones iniciales en los sistemas con P25 y Cr(VI) correspondientes a ensayos adicionales a pH 2, y comparación con sistemas anteriores de la Tabla 3.3.

[P25] (g L^{-1})	pH	Sustratos	$A_{\text{P25}}/A_{\text{Cr}}$	10 min (%)	60 min (%)
2	2	Cr(VI) ($0,44 \text{ mM}$) / [EDTA] = 0	15	37,1	88,6
1	2	Cr(VI) (2 mM) / [EDTA] = 0	1,7	6,6	27,6
2	6,6	Cr(VI) ($0,44 \text{ mM}$) / [EDTA] = 0	15	26,4	61,9
1	2	Cr(VI) (2 mM) / EDTA (1 mM)	1,7	81,7	100
1	2	Cr(VI) ($0,8 \text{ mM}$) / EDTA (1 mM)	4	92,2	100

$A_{\text{P25}}/A_{\text{Cr}}$ (relación entre la absorbancia de P25 y la absorbancia de Cr(VI))

En ausencia de EDTA, con Cr(VI) $0,44 \text{ mM}$, pH 2 y P25 2 g L^{-1} se obtuvo, tanto a los 10 como a los 60 min de irradiación, un grado de remoción de Cr(VI) bastante mayor que el obtenido con Cr(VI) 2 mM y también algo mayor que el obtenido a pH 6,6 con 1 g L^{-1} de fotocatalizador. En los ensayos con P25 1 g L^{-1} , Cr(VI) 2 mM y EDTA 1 mM , el grado de decaimiento a los 10 min disminuye ligeramente en comparación con los sistemas con Cr(VI) $0,8 \text{ mM}$, indicando la influencia del efecto de filtro del Cr(VI), confirmada por los valores de transmitancia de la solución inicial de Cr(VI). Los resultados a los 10 min confirman también que el agregado de EDTA es el responsable del marcado aumento de la actividad respecto de los sistemas sin EDTA en las mismas condiciones. La pequeña disminución, de 92,2% a 87,1%, está plenamente justificada por la diferencia de concentración de Cr(VI), una relación menos favorable EDTA/Cr(VI) y el efecto de filtro. La comparación a los 60 min de irradiación es irrelevante ya es del 100 % para ambas concentraciones de Cr(VI). Los resultados demuestran que la reducción de Cr(VI) es más favorable a pH 2 que a pH 6,6 y que las diferencias de concentración inicial de Cr(VI) y de catalizador, y el efecto de filtro son los responsables de las diferencias observadas.

En las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7, se presentan los parámetros de ajuste de los datos de las Figuras

3.5, 3.6 y 3.7 con la siguiente función (Ecuación 2.6, Capítulo2):

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \times e^{-k_1 \times t} + A_2 \times e^{-k_2 \times t}$$

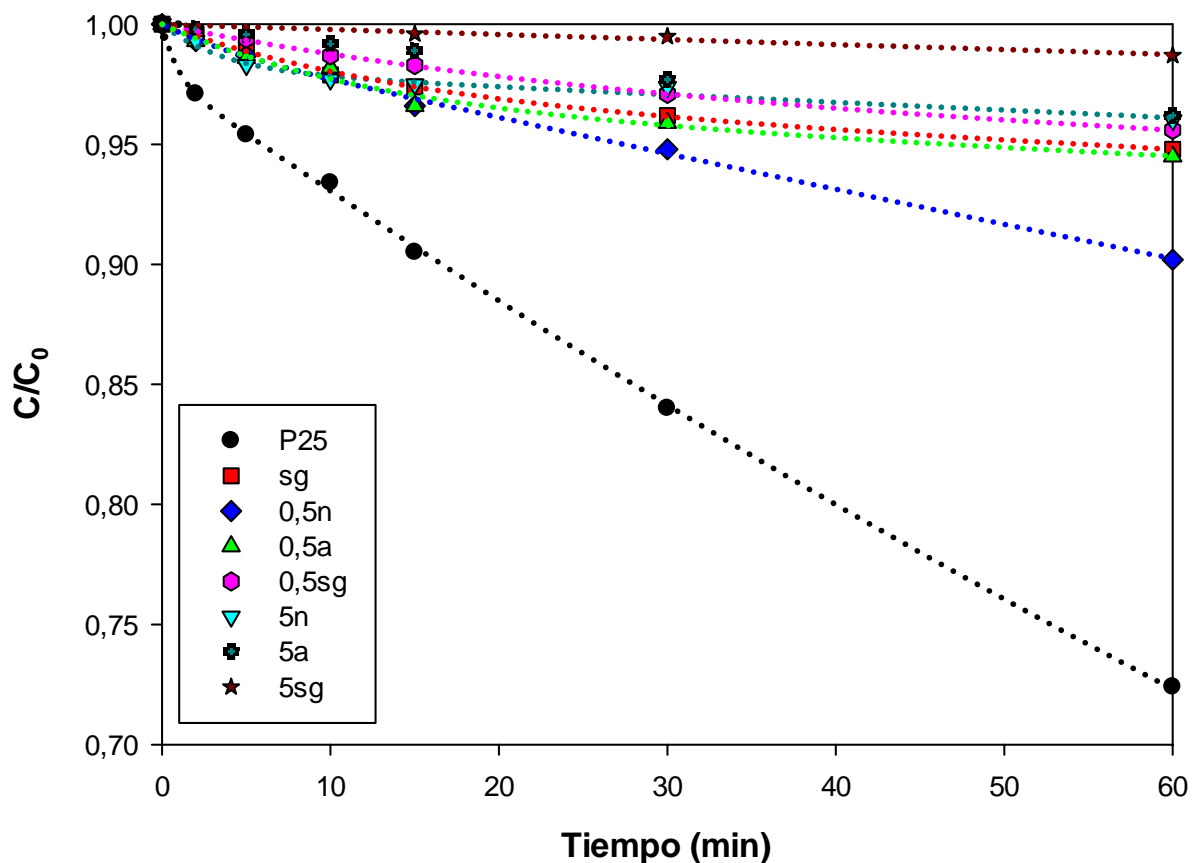


Figura 3.5. Evolución temporal del decaimiento de la concentración de Cr(VI) bajo irradiación UV (300-400 nm) en presencia de distintos catalizadores. Condiciones: [Cr(VI)] = 2,0 mM; [catalizador] = 1 g L⁻¹; [EDTA] = 0; pH 2; $q_{n,p}^0/V = 1,0 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹ L⁻¹; sistema abierto al aire. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con la Ecuación 2.6.

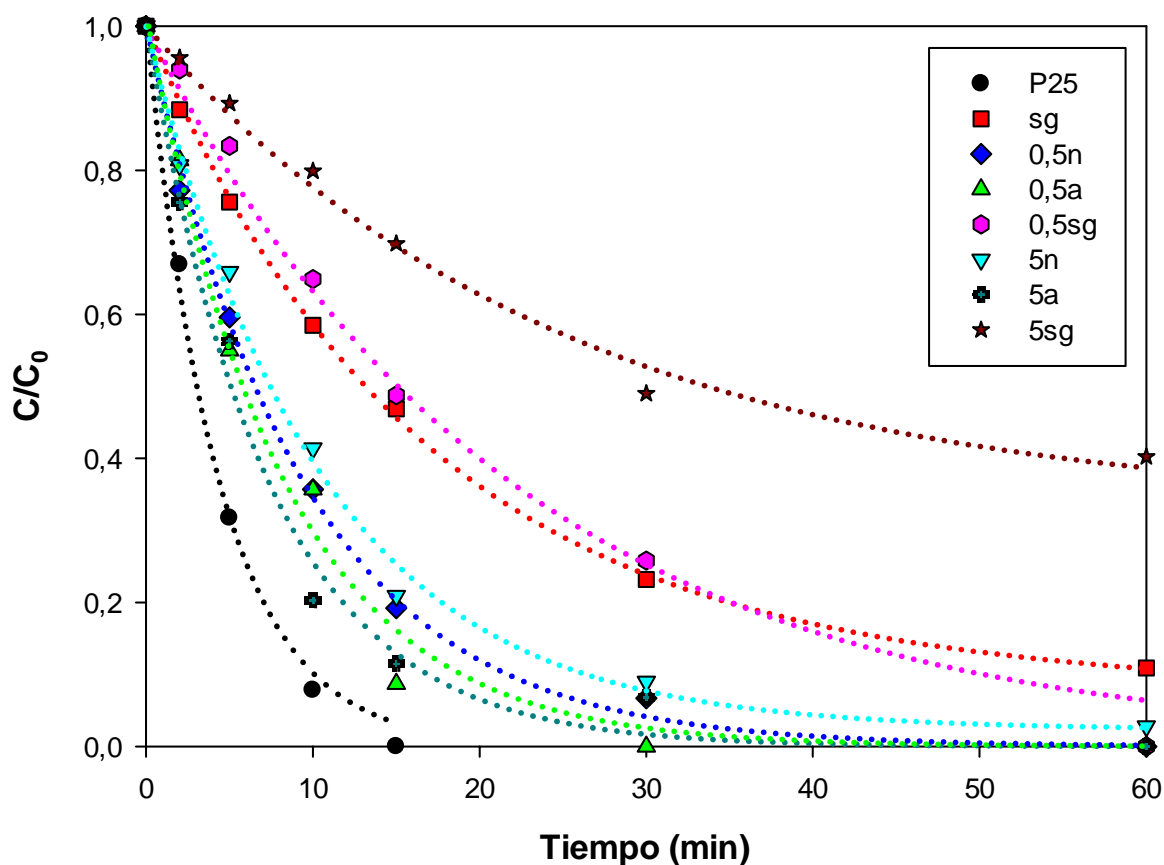


Figura 3.6. Evolución temporal del decaimiento de la concentración de Cr(VI) bajo irradiación UV (300-400 nm) en presencia de distintos catalizadores. Condiciones: $[\text{Cr(VI)}] = 0,8 \text{ mM}$; $[\text{catalizador}] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$; $\text{pH } 2,0$; $q_{n,p}^0/V = 1 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$; sistema abierto al aire. Las líneas punteadas son ajustes, de los datos experimentales con la Ecuación 2.6.

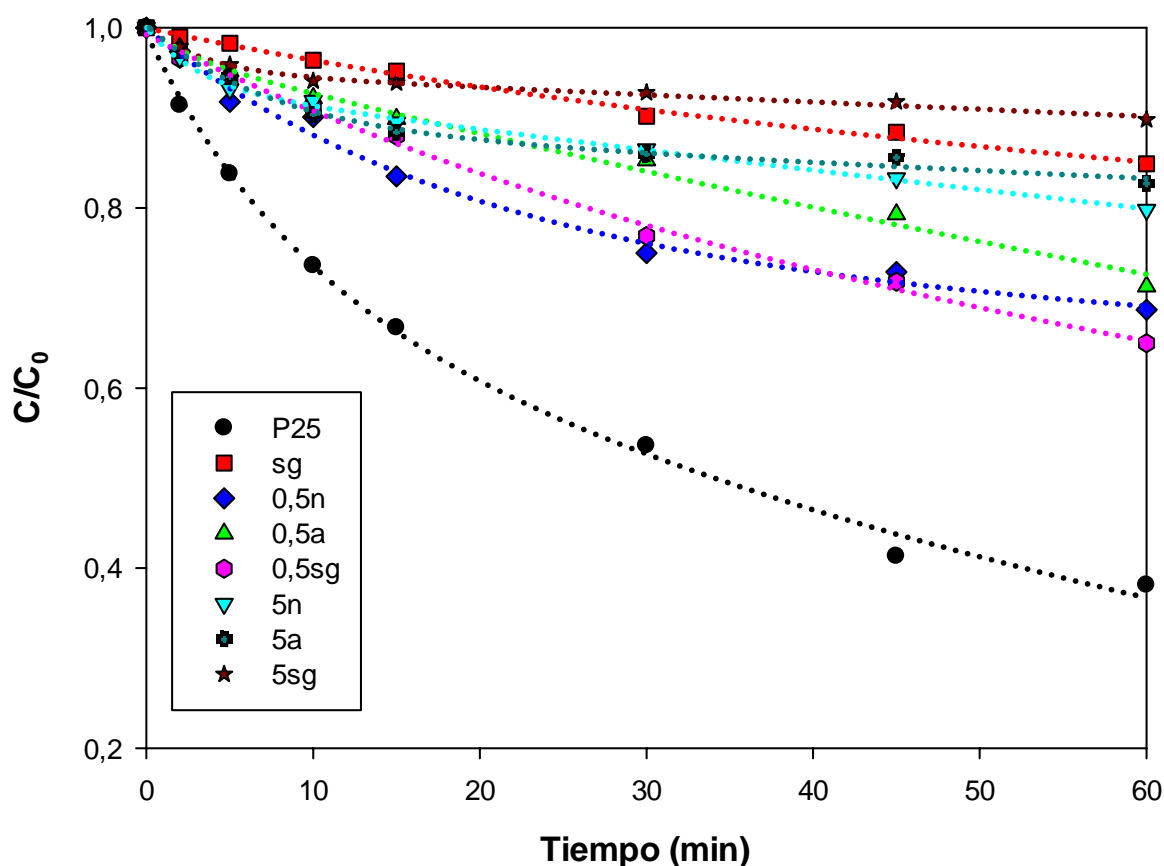


Figura 3.7. Evolución temporal del decaimiento de la concentración de Cr(VI) bajo irradiación UV (300 - 400 nm) en presencia de distintos catalizadores. Condiciones: [Cr(VI)] = 0,44 mM; [catalizador] = 2 g L⁻¹; [EDTA] = 0; pH 6,6; $q_{n,p}^0/V = 1 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹ L⁻¹; sistema abierto al aire. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con Ecuación 2.6.

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste cinético de los datos de la Figura 3.5 con la ecuación 2.6.

Muestra	A_1	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_2	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
P25	0,02	1181	0,98	5,0	1
sg	0,03	70,5	0,97	0,40	0,998
0,5n	0,01	240	0,99	1,60	0,998
0,5a	0,04	78,6	0,96	0,3	0,981
0,5sg	0,03	37,6	0,97	0,3	0,999
5n	0,03	70,5	0,97	0,4	0,998
5a	0,08	10,6	0,92	0	0,998
5sg	1	0,2	0	0	0,971

Tabla 3.6. Parámetros de ajuste cinético de los datos de la Figura 3.6, con la ecuación 2.6.

Muestra	A_1	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_2	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
P25	1	228	0	0	0,999
sg	0,87	62,6	0,12	6	0,999
0,5n	0,53	147,3	0,47	73,9	0,997
0,5a	1	106,2	0	0	0,997
0,5sg	1	45,9	0	0	0,992
5n	0,98	96,4	0,02	0	0,995
5a	1	136,4	0	0	0,990
5sg	0,67	40,3	0,3	0	0,992

Tabla 3.7. Parámetros de ajuste cinético de los datos de la Figura 3.7 con la ecuación 2.6.

Muestra	A_1	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_2	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
P25	0,25	129	0,75	12,0	0,997
sg	0,08	31,7	0,92	1,5	0,995
0,5n	0,26	53,5	0,74	1,3	0,990
0,5a	0,03	39,6	0,97	4,9	0,992
0,5sg	0,09	64,2	0,91	5,6	0,995
5n	0,06	313,7	0,93	2,6	0,998
5a	0,11	129,8	0,88	1,0	0,992
5sg	0,05	277,8	0,95	0,9	0,992

La mayoría de los ajustes son biexponenciales, aunque en algunos casos hay una fuerte tendencia a la monoexponencialidad, especialmente en los experimentos a pH 2 en presencia de EDTA, tal como se vio para P25 en el Capítulo 2 (Tabla 2.4 y Figura. 2.3). Los ajustes concuerdan con lo observado en las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 y la Tabla 3.3 con respecto a la reactividad de las muestras, siendo P25 el fotocatalizador más activo en todos los casos. Como se dijo, en general, las muestras con base P25, tanto puras como modificadas con Fe, son más activas que las obtenidas por sg, y las muestras preparadas a partir de Fe(NO₃)₃ son más activas que las preparadas a partir de Fe(acac)₃, aunque esta diferencia es poco significativa y con algunas excepciones, como se deduce del valor de las constantes de velocidad k_1 y k_2 . En los sistemas sin EDTA, los valores de k_1 y k_2 para los dos catalizadores puros indican que los dos procesos ocurren a velocidades sensiblemente distintas, siendo esto más marcado a pH 2 que a pH 6,6. Además, los valores de A_1 y A_2 revelan que el proceso más rápido es siempre el que se produce en menor grado. En los sistemas con EDTA, P25 sigue una cinética monoexponencial, mientras sg mantiene un régimen biexponencial.

El régimen exponencial correspondería a la presencia de dos clases de sitios activos en uno de los cuales la remoción de Cr(VI) es más rápida que en el otro, como ya se indicó en el Capítulo 2 (Sección 2.3.3). En dicha sección, se mencionó un mecanismo de inactivación propuesto en sistemas fotocatalíticos con Cr(VI), debido al depósito sobre el TiO₂ de hidróxidos de cromo trivalente que, al formar una capa adherente, impedirían el acceso del Cr(VI) a su superficie [113, 114]. Esta precipitación fue observada también por otros autores que informan que, a pH mayor que 4,5, el Cr(OH)₃ se deposita profusa y uniformemente sobre el catalizador inhibiéndolo al bloquear su superficie [113, 115]. Este proceso de inactivación se intensifica al aumentar el pH y fue observado en nuestro caso en los sistemas a pH 6,6 como una coloración verde grisácea sobre el TiO₂ retenido en los filtros al final de la irradiación, tanto para los óxidos puros como para los modificados con Fe. A pH 6,6, esta precipitación ocurriría apenas formado el Cr(III) debido al pH inicial (que no registra cambios durante la reacción, como ya se mencionó). En los sistemas a pH 2, con y sin EDTA, no se observó coloración (o fue muy incipiente), como era de esperar dada la solubilidad del Cr(III) a pH ácido y la capacidad del EDTA para complejarlo. En un trabajo similar con P25, se encontró que a pH < 4 no se produce inactivación de la reacción de reducción fotocatalítica de Cr(VI), tanto en presencia como en ausencia de donores orgánicos [114]. Esta diferencia de comportamiento con el pH se ha encontrado también en el caso de la fotorreducción de Cr(VI) en presencia de ácido cítrico [114].

Si se observan en detalle los parámetros a pH 2 en presencia de EDTA se ve que el proceso rápido tiene mucha mayor importancia que en su ausencia y que el aporte de este proceso rápido es más mayor a pH 6,6 que a pH 2 en ausencia de EDTA, aunque esto se debería al hecho de que se trabaja con menor concentración de Cr(VI) y, por lo tanto, el efecto de filtro es menor. Con los experimentos realizados en esta tesis y los márgenes de error con los cuales se ha trabajado es muy difícil extraer mayores conclusiones de estos resultados.

Con respecto al hecho de que las muestras de alto contenido de Fe son menos activas que las de bajo contenido, esto es consistente con lo observado por otros autores, referido a la presencia de hematita y pseudobrookita como fases separadas, la recombinación y los potenciales de juntura (ver Secciones 3.1.3 y 3.1.4 y Capítulo 1, Sección 1.2.2). Sin embargo, dada la gran cantidad de variables en juego, es difícil hacer generalizaciones sobre la relación entre las propiedades estructurales y el comportamiento fotocatalítico de las muestras.

3.3.4. Comparación entre las muestras preparadas por impregnación de P25 frente a las muestras preparadas por sol-gel

Todas las muestras modificadas con Fe ensayadas en este capítulo mostraron menor actividad fotocatalítica que sus precursores puros. Existen varios factores que explican la menor

reactividad, tales como diferencias estructurales, superficiales y ópticas como mayor tamaño de partícula, menor número de sitios activos, creación de defectos que aumenten la recombinación, menor relación A/R, menor área superficial, menor número de grupos hidroxilo superficiales, diferentes energías del *band gap* o niveles de BC y BV, etc. En el presente caso, la menor actividad fotocatalítica de las muestras preparadas por impregnación comparada con la de su precursor puro puede deberse al hecho de que la impregnación aumenta el tamaño de partículas, de modo de que el Fe está aislado en la superficie y, en estas condiciones, actúa más como centro de recombinación que como centro de transferencia de carga; esto también puede cambiar el número de sitios activos, el tipo de grupos superficiales y las propiedades ácido-base [69]. La transformación de anatasa a rutilo, causada por la introducción del Fe observada en estas muestras puede causar también un descenso de la actividad, además de que dicha transformación y/o el tratamiento térmico provocan deshidroxilación. Se obtuvieron resultados similares cuando se emplearon estos óxidos en la fotooxidación de ácidos oligocarboxílicos [57, 58]. En la Tabla 3.8, se presentan, sólo para comparación cualitativa, dadas las diferencias en los sustratos tratados y las condiciones experimentales, los porcentajes de reducción de Cr(VI) y los de degradación de ácido oxálico y EDTA, tomados de la referencia [57]. Puede observarse una importante disminución en la actividad fotocatalítica con los óxidos conteniendo Fe para los tres sustratos, aunque en el caso del Cr(VI) es más dependiente de la cantidad de Fe y del precursor.

Tabla 3.8. Porcentajes de remoción de Cr(VI) ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-3} \text{ M}$, pH 2); de degradación de ácido oxálico ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{ácido oxálico}] = 5 \text{ mM}$, pH 3) y de EDTA ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{EDTA}] = 5 \text{ mM}$; pH 3) con distintos fotocatalizadores tomados de la referencia [57].

Muestra	% remoción de Cr(VI)	% degradación de ác. oxálico	% degradación de EDTA
P25	28	73	78
0,5n	9,8	48	29
0,5a	5,5	48	30
5n	4,0	48	28
5a	3,8	49	33

La muestra pura preparada por sol-gel presenta una serie de características, muchas de ellas derivadas de la baja temperatura de preparación, que, *a priori*, pronosticaban una mayor actividad fotocatalítica que la del TiO_2 P25 [57]. En primer lugar, la muestra estaba constituida sólo por anatasa, considerada por lo general fotocatalíticamente más activa que el rutilo (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2). Esto contrasta con la composición de P25 que, como se destacó en el Capítulo 1, es

una mezcla de rutilo y anatasa [116-118]. Sin embargo, el TiO₂ sg resultó menos activo que el P25, tal como se reporta en otros trabajos con muestras de TiO₂ puras sintetizadas a partir de TiCl₄, por ejemplo, en la degradación de ácido oxálico [56]. Esto puede ser atribuido a que el óxido obtenido por sol-gel tiene probablemente una alta cantidad de defectos que actuarían como centros de recombinación, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica [116]. Este comportamiento también puede deberse a diferencias en tamaño de partícula (0,03 μm para P25 y 10-60 μm para sg) e hidroxilación superficial (alta en P25 e intermedia en sg) (Tabla 3.1).

Con respecto a, las muestras modificadas con Fe preparadas por sol-gel, también mostraban propiedades que podrían haber sido beneficiosas para la reactividad. En primer lugar, también estaban constituidas solamente por anatasa. Además, los estudios de EDS revelaron que el Fe está homogénea y continuamente distribuido en las partículas, no sólo en la partícula de TiO₂ sino también entre partículas diferentes, junto con una capa externa superficial rica en TiO₂, es decir, el Fe superficial estaba ausente [70]. Estas muestras exhibían también una mayor cantidad de grupos hidroxilo básicos (siendo estos grupos de importancia crítica para la fotocatalisis heterogénea) [119-123], no detectándose la presencia de fases separadas de óxidos de Fe o pseudobrookita (ver Sección 3.1.3). Las muestras sg también mantenían el área superficial del fotocatalizador puro en comparación con las muestras preparadas por impregnación, y de valor similar a la de P25. Propiedades como el área superficial o la hidroxilación de la superficie eran más desfavorables en las muestras preparadas por impregnación (Tabla 3.1). Sin embargo, la actividad catalítica de las muestras sg resultó siempre menor.

La mayor actividad fotocatalítica de las muestras conteniendo Fe obtenidas por impregnación de P25 frente a las preparadas por sol-gel, puede ser atribuida, además, a la preservación de la particular estructura del P25, formada por una mezcla de rutilo y anatasa. La conservación de dicha estructura, de excelentes propiedades fotocatalíticas, parece ser la responsable de las diferencias observadas experimentalmente entre ambos tipos de muestras. Como ya se detalló anteriormente (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2.), además de su alta superficie específica ($\approx 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la característica más importante de este material es la presencia de tres fases sólidas (anatasa, rutilo y TiO₂ amorfo) formando una estructura compleja con una relación global de anatasa a rutilo 80/20. El contacto entra las fases promueve el pasaje de los electrones del rutilo a la anatasa y de los huecos en sentido contrario, con lo cual disminuye la recombinación.

Otro factor perjudicial para la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas por sol-gel sería la formación de una gran cantidad de sitios de recombinación promovidos inherentemente por la técnica.

Finalmente, hay que destacar que en todas las muestras con Fe, tanto las sg como las preparadas por Fe(acac)₃, estudios de XPS revelaron la existencia de una capa superficial de TiO₂,

probablemente de pobre actividad fotocatalítica, conteniendo menor cantidad de Fe que el valor nominal [70]. Además, los resultados de MEB para las muestras preparadas por impregnación a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [57] indicaron la existencia de impurezas de carbono, resultado de la destrucción térmica del precursor [70].

3.3.5. Influencia del contenido de hierro

Los resultados obtenidos indican que la actividad fotocatalítica depende en gran medida del contenido de Fe y, en la mayoría de los casos, el grado de decaimiento final (60 min) es mayor para las muestras con bajo contenido de Fe, aunque la situación se invierte algunas veces a los tiempos cortos (10 min). Por ejemplo: (a) a pH 6,6, 5a es más activa que 0,5a; (b) a pH 2, 5n es más activa que 0,5n y (c) a pH 2 con EDTA, 5a es más activa que 0,5a (Tabla 3.3).

3.3.6. Fotocorrosión de los catalizadores

Como se vio en el Capítulo 2, sólo se detectaron pequeñas cantidades de Ti disuelto (menores que 1%) en los sistemas con P25, y luego de dos horas de irradiación, lo cual indica que la fotodisolución del Ti de los fotocatalizadores puede considerarse despreciable. Este comportamiento se observó también en la muestra pura sg.

Por otra parte, la fotodisolución del Fe fue evaluada en el caso de los experimentos a pH 2 y solamente para el caso de los óxidos de alto contenido de Fe (Tabla 3.9), ya que, de acuerdo a los resultados, se estimó que los valores en otras condiciones hubieran sido despreciables. A pH 6,6, es imposible detectar la fotocorrosión ya que el Fe hubiera precipitado sobre el fotocatalizador impidiendo su detección en solución. De todos modos, se supone que la fotocorrosión no se produciría a ese valor de pH.

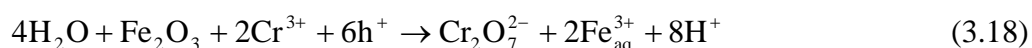
Tabla 3.9. Porcentaje de disolución de Fe al final de la irradiación de sistemas Cr(VI)/TiO₂, pH 2, TiO₂ 1 g L⁻¹ (^a120 min, ^b60 min).

Sistema/muestra	5n (%)	5a (%)	5sg (%)
Cr(VI) 2×10^{-3} M ^a	14,1	13,1	14,1
Cr (VI) $4,4 \times 10^{-4}$ M / EDTA 1×10^{-3} M ^b	3,9	7,2	4,6

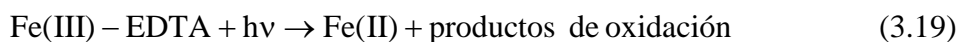
El mayor grado de disolución observado en los sistemas sin EDTA puede deberse por supuesto a la mayor duración del experimento (120 min) y a la mayor concentración inicial de Cr(VI). El pasaje del Fe a la solución, además de significar la pérdida de sus posibles efectos benéficos, puede contribuir a la pérdida de los hidroxilos superficiales, lo cual redundaría en una disminución mayor aún de la eficiencia fotocatalítica. Además, a pH 6,6, la precipitación de Fe

sobre el fotocatalizador bloquearía su superficie.

Para la fotodisolución del Fe de las muestras, además del mecanismo general indicado en la Sección 3.1.5, se sugiere que la presencia de Cr(VI) contribuye a aumentar la fotocorrosión por un mecanismo similar al propuesto para la fotocorrosión del TiO₂ (ver Capítulo 1, Ecuación 1.44). El proceso obedecería a la posible reoxidación del Cr(III) por los h⁺, en competencia con la lenta oxidación del agua (Capítulo 1, Ecuación 1.17) favorecida a las mayores concentraciones de Cr(VI).



En los sistemas con EDTA, también se produciría un aumento de fotocorrosión debido a la operación de procesos de tipo foto-Fenton [124] a través de la formación del complejo superficial ≡Fe(III)-EDTA y su posterior fotólisis. El EDTA forma complejos con el Fe(III) y con el Fe(II) en relación Fe/EDTA 1:1, con valores de log K_f 25,1 y 14,2, respectivamente [125, 126]. Estos complejos son inestables frente a la luz UV, produciéndose la reducción del Fe(III) a Fe(II) y la oxidación del EDTA [127, 132] (Ecuación 3.19):



Este proceso es favorecido a pH ácido. Se puede proponer que también se produce alguna interacción del Cr(III) fotoproducido con el óxido. Ambas contribuciones, la del Cr y la del EDTA harían más importante la fotocorrosión en el sistema Cr(VI)/EDTA, pero no se observa aquí debido a las diferencias de concentraciones usadas en los distintos sistemas.

Un hecho interesante es que aunque no se ha observado Fe en la superficie de las muestras Fe/TiO₂ sg (Tabla 3.1), la fotocorrosión de las mismas no es menor que la de las muestras preparadas por impregnación. Esto indicaría que la fotocorrosión no obedece solamente a procesos interfaciales sino que también participa el Fe interno de la partícula.

3.3.7. Influencia del oxígeno

Como ya se mencionó anteriormente, existen importantes controversias en cuanto al papel del O₂ en la fotorreducción catalítica de Cr(VI) (ver Capítulo 1, Sección 1.6.7 y Capítulo 2, Sección 2.3.11). En el sistema abierto al aire, el O₂ disuelto es la otra especie aceptora de electrones en el sistema ([O₂] ≈ 0,18 mM, constante); el potencial de reducción monoelectrónica del O₂ a O₂^{•-}

(Capítulo 1, Ecuación 1.25) disminuye en 0,059 V por cada unidad de pH a valores de pH inferiores a 6, y es independiente de la acidez del medio a valores mayores ([133] y referencias allí citadas). A partir de estos datos puede postularse entonces que la disminución en el potencial de reducción monoelectrónica con el aumento en el pH es más marcada para Cr(VI) que para O₂ y que por lo tanto a pH 6,6 el O₂ disuelto sea el aceptor que compite con Cr(VI). Sin embargo, los resultados de los experimentos realizados bajo atmósfera de N₂ no muestran diferencias significativas cuando se los compara con los de los sistemas abiertos al aire, pudiéndose concluir que, al menos en estas condiciones de trabajo, el O₂ no influye en la reducción de Cr(VI). Como ya se dijo en el Capítulo 2, la razón principal de este comportamiento es la fuerte interacción entre el Cr(VI) y la superficie del fotocatalizador con formación de un complejo superficial TiO₂-Cr(VI) [112] que facilitaría la captura de los electrones por parte del Cr y no del O₂ (Ver Sección 3.3.2). A esto hay que sumarle la relativamente baja velocidad de reducción del O₂ para dar O₂^{•-}, debido al alto sobrepotencial de la reacción.

Por lo tanto, el comportamiento de estos sistemas de Fe/TiO₂ en presencia y ausencia de O₂ es el mismo que el descrito en el Capítulo 2 para P25.

3.4. CONCLUSIONES

- La modificación de TiO₂ por agregado de Fe por las vías aquí propuestas no conduce a una mejora de la actividad fotocatalítica para la remoción de Cr(VI). Sin embargo, los sistemas estudiados permitieron confirmar aspectos cinéticos y mecanísticos de la reacción ya estudiados en el caso del fotocatalizador patrón, P25.
- El fotocatalizador P25 mostró mayor actividad fotocatalítica para la reducción de Cr(VI) que una muestra de TiO₂ preparada por sol-gel y que muestras de TiO₂ modificadas con Fe, en todas las condiciones de trabajo empleadas.
- Las muestras sintetizadas por impregnación presentaron, en general, una actividad fotocatalítica mayor que las obtenidas por sol-gel. Esto se debería a que las primeras conservan en su morfología la particular estructura del P25 que les confiere una muy buena actividad fotocatalítica.
- En general, las muestras con bajo contenido de Fe fueron más activas que las de alto contenido del mismo, aunque no es una afirmación que pueda hacerse de forma concluyente.
- El agregado de EDTA acelera de manera muy marcada la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con todos los fotocatalizadores. Si bien en este caso P25 continúa siendo el más activo, el incremento relativo de la actividad de las muestras obtenidas por impregnación es mayor que el de las obtenidas por sol-gel. Este es un nuevo elemento a favor de la importancia de

- la conservación de la estructura del P25 en las muestras preparadas por impregnación.
- Como ya fue observado en los sistemas estudiados en el Capítulo 2, los datos se ajustan a una cinética biexponencial, con tendencia hacia la monoexponencialidad, en particular a pH 2.
 - El notable aumento de la velocidad del proceso con el agregado de EDTA constituye una nueva prueba de la dependencia mutua, en fotocatalisis heterogénea, de los procesos oxidativos y reductivos, y de las posibilidades de emplear el método en sistemas complejos reales donde se encuentran simultáneamente metales disueltos y contaminantes orgánicos.
 - Los estudios indican la necesidad de profundizar en la síntesis de muestras de Fe/TiO₂ preparadas por otros métodos que pudieran mejorar la actividad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, P. Fernández Ibáñez, J. Cáceres Vázquez, A. Campos Rodríguez, A. Carrión Muñoz, *Informes Técnicos CIEMAT*, 923, febrero (2000).
- [2] Marta I. Litter. *Treatment of Chromium, Mercury, Lead, Uranium, and Arsenic in Water by Heterogeneous Photocatalysis*. In: Hugo I. De Lasa and Benito Serrano Rosales, editors, *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, p 37 (2009).
- [3] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 89-114 (1999).
- [4] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98, 13669-13679 (1994).
- [5] A. Bokhimi, O. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, R. Gómez, *J. Mater. Res.*, 10 (11), 2788-2796 (1995).
- [6] T. López, R. Gómez, G. Pecci, P. Reyes, X. Bokhimi, O. Novaro, *Materials Letters*, 40, 59-65 (1999).
- [7] H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka y T. Yoko, *Thin Solid Films*, 315, 266-272 (1998)
- [8] F.M. Hossain, G.E. Murch, L. Sheppard, J. Nowotny, *Solid State Ionics*, 178, 5-6, (2007) 319-325.
- [9] J. Yu, Xiujuan Zhao y Quingnan Zhao, *Thin Solid Films*, 379, 7-17 (2000).
- [10] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95, 49-68 (1995).
- [11] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.* 95, 735 (1995).
- [12] M.G. Kang, Hyea-Eun Han, K. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 125, 119-125 (1999).
- [13] M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová, L. Lapčík, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 61, 399-406 (1991).

-
- [14] I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F. Fu-Ren, Fan, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 84, 3207-3210 (1980).
- [15] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 320, 1-2, (2010) 14-18.
- [16] Bing-Shun Huang, Feng-Yim Chang, Ming-Yen Wey, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 15, Pages 7699-7705 (2010)
- [17] M.A.Fox and M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93, 341 (1993).
- [18] N. Serpone, E. Pelizzetti (eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 169 (1989).
- [19] S. Ghasemi, S. Rahimnejad, S. Rahman Setayesh, S. Rohani, M.R. Gholami; *Journal of Hazardous Materials*, 172, 30, 1573-1578 (2009).
- [20] S.H. Woo, W.W. Kim, S.J. Kim, C.K. Rhee, *Materials Science and Engineering: A*, 449-451, 1151-1154 (2007).
- [21] A.B. Gambhire, M.K. Lande, B.R. Arbad, S.B. Rathod, R.S. Gholap, K.R. Patil, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 807-812 (2011).
- [22] L. Gomathi Devi, B. Narasimha Murthy, S. Girish Kumar, *Materials Science and Engineering: B*, 166, 1-6, (2010).
- [23] L. Gomathi Devi, Nagaraju Kottam, B. Narasimha Murthy, S. Girish Kumar, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 328, 44-52 (2010).
- [24] Girish Kumar, L. Gomathi Devi, *J. Phys. Chem. A* 115 (46), pp 13211–13241 (2011)
- [25] J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, *Helv. Chim., Acta*, 70, 1596 (1987).
- [26] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, Editor D.R. Lide, 73^a edition, 5, 7 (1992).
- [27] H. Van Damme, W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4363 (1979).
- [28] M. Formenti, S.J. Teichner, in D.A. Dowden and C. Kemball (eds.) *Catalysis*, Vol 2, *The Chemical Society*, London, 87, (1978).
- [29] N. N. Rao, S. Dube, Manjubala, P. Natarajan, *Appl. Cat. B: Environ.* Vol 5, Issues 1-2, 33-42 (1994).
- [30] K. Tennakone, C.A.N. Fernando, S. Wickramanayake, M.W.P. Damayanthi, L.H.K. Silva, W. Wijeratne, O.A. Illeperuma, S. Punchihewa; *Solar Energy Materials* Vol. 17, Issue 1, 47-53 (1988)
- [31] G.N. Schrauzer, D.T. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7189 (1977).
- [32] P.P Radford, C.G. Francis, *J. Chem. Sc. Comm.* 1520 (1983).
- [33] G.N. Schrauzer, N. Strampach, L.N. Hui, M.R. Palmer, J. Salehi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 80, 3873 (1983).
- [34] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello (ed.), *Res. Chem. Interm.*, 18, 211 (1992).

-
- [35] V. Augigliaro, F. D'Alba, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* 7, 851 (1982).
- [36] M. Schiavello, L. Rizzuti, A. Sclafani, I. Majo, V. Augugliano, P.L. Yue in T.N. Verizoglu, K. Fueki and T. Ohta (eds.), *Hydrogen Energy Progress*, Vol. IV, Pergamon, Oxford, p. 821.
- [37] L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 95, 6710 (1988).
- [38] R.I Bickley, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, in L. Guzzi et al. (eds.), *New Frontiers in Catalysis Proceed 10th. Intern. Congress on Catalysis*, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [39] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *J. Phys. Chem.*, 95, 274 (1991).
- [40] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 13, 5337-5346 (2009).
- [41] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 81, 1-2, 30 (2008), 27-37.
- [42] T.K. Ghorai, S.K. Biswas, P. Pramanik *Applied Surface Science*, 254, 22, (2008) 7498-7504.
- [43] Ya-Fang Tu, Sheng-You Huang, Jian-Ping Sang, Xian-Wu Zou, *Materials Research Bulletin*, 45, 2 (2010) 224-229.
- [44] Jianguo Yu, Qianjun Xiang, Minghua Zhou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 90, 3-4, 17, 595-602 (2009).
- [45] Minghua Zhou, Jianguo Yu, Bei Cheng, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 3, 1838-1847 (2006).
- [46] Khaled Melghit, Odheiba S. Al-Shukeili, Issa Al-Amri, *Ceramics International*, 35, 1, 433-439 (2009) .
- [47] G.N. Schrauzer, T.D. Guth, J. Salehi, N. Strampach, L.N. Hui, M.R. Palmer, in E. Pelizzetti and N. Serpone (eds.) *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, NATO ASI-Ser., Ser. C. No. 174 D. Reidel, Hingham, MA, p509 (1986).
- [48] S. Zielinski, A. Sobczynski, *Acta Chim. Hung.*, 120, 229 (1985).
- [49] J.A. Navío, M. García Gómez, M.A. Pradera Adrián, J. Fuentes Mota, in Guisnet et al (eds.) *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Elsevier, Amsterdam, 445 (1991).
- [50] Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, Ken-ichi Suzuki, Shinya Moribe, Shozo Tero-Kubota *Appl. Catal. B: Environ.*, Volume 83, Issues 1-2, Pages 56-62 (2008).
- [51] D. W. Bahnemann, *Isr. J. Chem.*, 33, 115 (1993).
- [52] D.W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, D. Weichgrebe, in D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier,

Amsterdam, 301 (1993).

- [53] D. Bockelmann, R. Goslich and D.W. Bahnemann, *Sol. Ther. Energy Util.*, 6, 329 (1992).
- [54] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98, 13669 (1994).
- [55] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1091 (1994).
- [56] N. Serpone, D. Lawless, *Langmuir*, 10, 643 (1994).
- [57] J.A. Navío, G. Colón, M.I. Litter, G.N. Bianco, *J. Mol. Cat.*, 106, 267 (1996).
- [58] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 84, 183 (1994).
- [59] Wey Yang Teoh, Rose Amal, Lutz Mädler, Sotiris E. Pratsinis, *Catalysis Today*, 120, 203 (2007).
- [60] M.A. Malati, W.K. Wong, *Surf. Technol.*, 22, 305 (1984).
- [61] An-Cheng Lee, Rong-Hsien Lin, Chih-Yuan Yang, *Mat. Chem. and Phys.* 109 275-280 (2008).
- [62] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Appl. Cat. A: General* 375, 1-11 (2010).
- [63] D. Cordishi, N. Burriesci, F. D'Alba, M. Petrera, G. Polizzotti. M. Schiavello, *J. Solid State Chem.*, 56, 182 (1985).
- [64] R.I. Bickley, T. González-Carreño, L. Palmisano, *Mater. Chem. and. Phys.*, 29, 475 (1991).
- [65] N.G. Maksimov, I.L. Mikhailova, V.F. Anufrienko, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 13, 1162 (1973).
- [66] R.I. Bickley, T. González-Carreño, A.R. González-Elipé, G. Munuera and L. Palmisano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2257 (1994).
- [67] J.A. Navío, M. Macías, M. González-Catalán, A. Justo, *J. Mater. Sci.*, 27, 3036 (1992).
- [68] Jiefang Zhu, Feng Chen, Jinlong Zhang, Haijun Chen, Masakazu Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Volume 180, 196 (2006).
- [69] M.I. Litter, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98, 171-181, (1996) y referencias allí citadas.
- [70] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, *Appl. Cat. A.* 177, 111-120 (1998).
- [71] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martin, I. Martin, V. Rives, *Catal. Lett.*, 24, 303 (1994).
- [72] A. Nobile, Jr. and M.W. Davis, Jr., *J. Catal.*, 116, 383 (1989).
- [73] R.I. Bickley, T. González-Carreño, L. Palmisano, *Mater. Preparation of Catalysts IV, Elsevier, Amsterdam*, 297 (1987).
- [74] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, *Solar Energy Mater.*, 1, 237 (1979).
- [75] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids*, 40, 1129 (1979).
- [76] Mizushima, M. Tanaka, S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn*, 32, 1519 (1972).
- [77] Wen-Chi Hung, Yu-Chun Chen, Hsin Chu, Ting-Ke Tseng *Applied Surface Science*, 255,

2205-2213 (2008).

- [78] J.C. Conesa, J. Soria, V. Augugliano, L. Palmisano, in C. Morterra, A. Zecchina & G. Costa (eds.), *Structure and Reactivity of Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, p. 307 (1989).
- [79] O.W. Johnson, W.D. Ohlsen, P.I. Kingsbury, Jr., *Phys. Rev.*, 175, 1102 (1968).
- [80] B.W. Faughnan, Z.J. Kiss, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1331 (1968).
- [81] M. Grätzel, R.F. Howe, *J. Phys. Chem.*, 94, 2566 (1990).
- [82] R. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 89, 4495 (1985)
- [83] M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnet, P.R. Trevellick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 2027, (1983).
- [84] D.S. Ginley, M.A. Butler, *J. Appl. Phys.* 48, 2019 (1977).
- [85] M.I. Litter, E.C. Baumgartner, G.A. Urrutia, M.A. Blesa, *Environ. Sci. Technol.*, 25 1907 (1991).
- [86] M.I. Litter, M.A. Blesa, *Can. J. Chem.*, 70, 2505 (1992).
- [87] M.I. Litter, M. Villegas, M.A. Blesa, *Can. J. Chem.*, 72, 2037 (1994).
- [88] J. Moser, M Grätzel, *Helv. Chem. Acta*, 65, 1436 (1982).
- [89] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 48, 161 (1989).
- [90] K. Tennakone, C.A.N. Fernando, S. Wickramanayake, M.W.P. Damayanthi, L.H.K. Silva, W. Wijeratne, O.A. Illeperuma S. Punchihewa, *Solar Energy Mater.*, 17, 47 (1988).
- [91] K. Tennakone, W.D.W. Jayatilake, U.S. Ketipeerahchi, W.C.B. Kiridena, M.A.K.L.D. Dissanayake, O.A. Illeperuma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58, 323 (1991).
- [92] C. Siffert, B. Sulzberger, *Langmuir*, 7, 1627 (1991).
- [93] M.I. Litter, M.A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 679 (1988).
- [94] M.I. Litter, M.A. Blesa, *Can. J. Chem.*, 68, 728 (1990).
- [95] B.C. Faust, M.R. Hoffmann and D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem.*, 93, 6371 (1989).
- [96] B.C. Faust, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 943 (1986).
- [97] M.D. Ward, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 86, 3599 (1982).
- [98] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, *New J. Chem.* 14, 265 (1990).
- [99] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 56, 113 (1991).
- [100] J.H. Baxendale, N.K. Bridge, *J. Phys. Chem.* 59, 783 (1955).
- [101] E.B. Sandell, *Chemical Analysis Vol. 3: Colorimetric Metal Analysis Interscience Publishers, Inc.*, New York, third edition, p542, (1959).
- [102] M.J. Cardone, J. Compton, *Analytical Chemistry*, 24, 1903, (1952).
- [103] E.B. Sandell, *Chemical Analysis Vol. 3: Colorimetric Metal Analysis Interscience Publishers,*

Inc., New York, third edition, p875, (1959).

[104] R.I. Bickley, J.S. Lees, R.J.D. Tilley, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 377 (1992).

[105] J.A. Navío, M. Macías, M. González-Catán, J.M. Marinas, J.M. Campelo, *XIII Iberoamerican Symposium on Catálisis, El Escorial, Madrid, July 6-10 (1992)*.

[106] M. Schiavello, L. Rizzuti, R.I. Bickley, J.A. Navío, P.L. Yue, *Proc VIIIth. Inter. Congress on Catalysis, Berlin, Germany, July 1984, Vol III, Verlag Chemie, Basel, p. 383 (1984)*.

[107] Wen-Chi Hung, Yu-Chun Chen, Hsin Chu, Ting-Ke Tseng *Applied Surface Science*, 255, 2205-2213 (2008).

[108] R. Memming, *Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Topics in Current Chemistry 143 Springer Verlag, Berlin (1988).

[109] Lan et al. *Geochemical Transactions* 8, 4 (2007).

[110] M. S. Vohra, A. P. Davis, *J. Colloid Interface Sci.* 198, 18, (1998).

[111] Jae-Kyu Yang, Seung-Mok Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, 282 (2005) 5-10.

[112] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I. Litter, M.A. Grela, *J. Phys. Chem. C* 112, 16532-16538, (2008).

[113] J. Giménez, M.A. Aguado, S. Cervera-March, *J. Molec. Catal.*, 105 (1996) 67.

[114] J.M. Meichtry, *Tratamiento de Cr(VI) por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2011).

[115] M.A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, *Chem. Eng. Comm.*, 104, 71-85 (1991).

[116] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 3315 (1994).

[117] R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Less, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 178.

[118] A.K. Datyle, G. Riegel, J.R. Bolton, M. Huang, M.R. Prairie, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 236.

[119] G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 75, 736 (1979).

[120] A.R. González-Elipe, G. Munuera, J. Soria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 75, 748 (1979).

[121] A.R. González-Elipe, G. Munuera, J. Soria, J. Sanz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 76, 1535 (1980).

[122] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 91, 829 (1990).

[123] S.-J. Tsai, S. Cheng, *Catal. Today*, 33, 227 (1997).

[124] M.I. Litter, *Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part M (2005), *Environmental Photochemistry*

Part II. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005, p. 325-366. P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.). ISBN: 13 978 3 540 00269-7, ISSN: 1433-6839.

[125] Y. Uzumasa, M. Nishimura, T. SeoBull, *Chem. Soc. Japan* 30, 5, (1957).

[126] S. Jones, F. Long, *J. Phys. Chem.* 25, 56, (1952).

[127] B. Lokhart, R. Blakeley, *Environm. Sci. And Technol.* 9 (12), 1035, (1975).

[128] G Karametaxas, S. Hug, B. Sulzberger, *Environm. Sci. and Technol.* 29, 2992, (1995).

[129] S. Metsärinne, T. Tuhkanen, R. Aksela, *Chemosphere* 45, 949 (2001).

[130] W. Sunda, S. Huntsman, *Marine Chem.* 84, 35, (2003).

[131] Borghi, E. B.; Regazzoni, A. E.; Maroto, A. J. G.; Blesa, M. A. *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 299-310 (1989).

[132] R. Torres, M.A Blesa, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*,134, 475-485 (1990).

[133] P. Wardman, *Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1637-1755 (1989).

Óxidos de titanio modificados con platino

Síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas

Resumen:

El presente capítulo comprende la síntesis de cuatro muestras de Pt/TiO₂ a partir de dos marcas comerciales del óxido puro (Degussa P25 y Sachtleben Hombikat UV100), la caracterización de las mismas y de los óxidos puros por diferentes métodos, y el estudio de su comportamiento fotocatalítico frente a la reducción de Cr(VI), en presencia y ausencia de EDTA como donador de electrones, y en sistemas abiertos al aire y bajo N₂.

La síntesis de las muestras se realizó mediante la reducción de ácido hexacloroplatínico en una suspensión de TiO₂ bajo irradiación en ambiente reductor. Los contenidos de Pt de las mismas fueron del 0,5% y 1,0%.

La caracterización se hizo en base a estudios propios y realizados por integrantes del grupo de investigación por ERD, DRX, BET, MEB, MET y conductividad de microondas resueltas en el tiempo (CMRT). Los resultados obtenidos mediante esta última técnica indican que P25 tiene mayor generación de portadores de carga y menor recombinación que UV100. La platinización disminuye la generación de portadores y aumenta la recombinación en todos los casos.

El pH inicial de los estudios fotocatalíticos fue 3, permaneciendo este valor constante durante la irradiación en los experimentos sin EDTA, pero observándose un aumento del mismo en presencia de EDTA. Los perfiles cinéticos ajustaron en la mayoría de los casos a una cinética biexponencial aunque en algunos casos tendió a la monoexponencialidad.

Los niveles de conversión fueron mucho mayores en presencia de EDTA que sin donor, siendo las muestras UV100/Pt las más activas en el primer caso y P25 puro en el segundo caso.

En ningún caso se observaron diferencias entre los sistemas abiertos al aire y con N₂.

No se encontraron ni Ti ni Pt disueltos al final del proceso en ninguno de los sistemas estudiados.

4.1. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de buscar fotocatalizadores más eficientes para el tratamiento de contaminantes en fase acuosa, en el Capítulo 3 se presentó el comportamiento fotocatalítico frente a la remoción de Cr(VI) de muestras de TiO₂ modificadas con Fe. Sin embargo y como se mencionó anteriormente, éste es sólo uno de los caminos seguidos en la estrategia orientada a mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ puro. Un camino alternativo, dentro de la misma estrategia, es el recubrimiento de la superficie del TiO₂ con metales nobles.

La modificación de fotocatalizadores modificados con metales nobles se ha llevado a cabo por varios métodos tales como fotoelectrólisis [1], reducción del metal a depositar con H₂ a 600-650 °C [2-4], precipitación-reducción [5] y fotodeposición [6-13], entre otros. Sin embargo, Crittenden y col. [14] han informado que las muestras obtenidas por fotodeposición fueron más activas, en varios sistemas, que las obtenidas mediante los otros métodos. Entre los metales ensayados, el Pt es uno de los que se ha mostrado como más promisorio al producir, generalmente, una mejora en la actividad fotocatalítica del TiO₂. El Pt/TiO₂ ha demostrado ser más eficiente que el TiO₂ puro en un importante número de sistemas fotocatalíticos [15-20], de los cuales uno de los primeros en ser estudiado con resultados alentadores ha sido la descomposición del H₂O para generar H₂ y O₂ [9, 10, 21]. A los trabajos citados en el Capítulo 3 (Sección 3.1.1), pueden agregarse la reducción de halotano [22], la oxidación de cianuro [23] y la oxidación de ácido dicloroacético [24, 25].

La actividad fotocatalítica, como ya se ha señalado varias veces en esta Tesis, depende tanto de las propiedades intrínsecas del SC como de la especie química que se someta a la reacción fotocatalítica, ya sea ésta orgánica o inorgánica [24]. Desde el punto de vista del SC, el grado de dispersión y el tamaño de las partículas del metal depositadas sobre la superficie del SC son dos factores que afectan marcadamente las propiedades fotocatalíticas del material [4, 26, 27], los que a su vez dependen del óxido precursor [12], de la cantidad [28, 29] y del tipo [30] de metal utilizado, y del método de preparación. La carga de Pt es otro factor muy importante. Por ejemplo, en la oxidación del ciclohexano a ciclohexanona [22], así como en la degradación del 4-clorofenol [24, 25], no se observaron diferencias significativas cuando se empleó TiO₂ puro o con un contenido de Pt de 0,5% m/m.

En el Capítulo 1 se analizó (Figura 1.6) la interacción del SC con la radiación y la generación de los pares e^-/h^+ . Como se mencionó en dicho capítulo (ver Sección 1.2.2), cuando hay un metal depositado sobre la partícula de SC se genera una corriente transitoria de electrones desde el metal hacia el SC hasta que se produce la igualación de los niveles de Fermi, apareciendo así una barrera de Schottky que actúa como una “trampa de electrones” disminuyendo la recombinación e^-/h^+ [31]. Calculada con la Ecuación (1.5), a partir de los valores de las funciones trabajo de P25 y del Pt, que son 4,2 eV [32, 33] y 5,65 eV [34] respectivamente, se obtiene el valor 1,45 eV (ver Capítulo 1, Sección 1.2.2). De esta manera, los electrones son capturados por el metal, acumulándose en él, mientras que los huecos quedan en la banda de valencia del SC. Estudios de fotoconductividad realizados sobre muestras de TiO_2 puro y de Pt/TiO_2 demuestran dicha captura [35]. Los electrones localizados en el Pt pueden reducir luego diferentes aceptores. El proceso descrito se representa esquemáticamente en las Figuras 4.1 y 4.2.

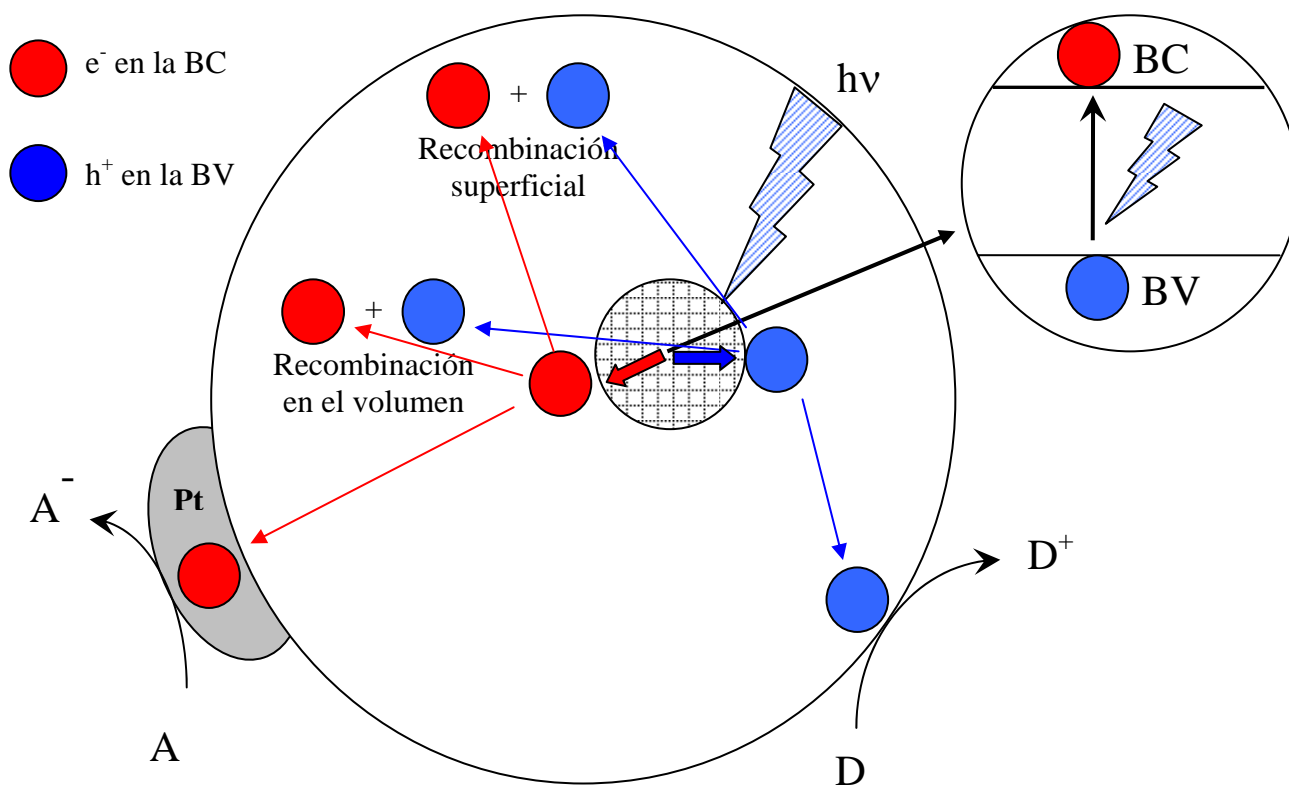


Figura 4.1. Procesos en la interfaz Pt/TiO₂-solución bajo irradiación: generación del par e^-/h^+ , recombinación superficial y en el volumen, captura de electrones por el Pt, oxidación del donador por los huecos y reducción del aceptor por los electrones atrapados en el Pt.

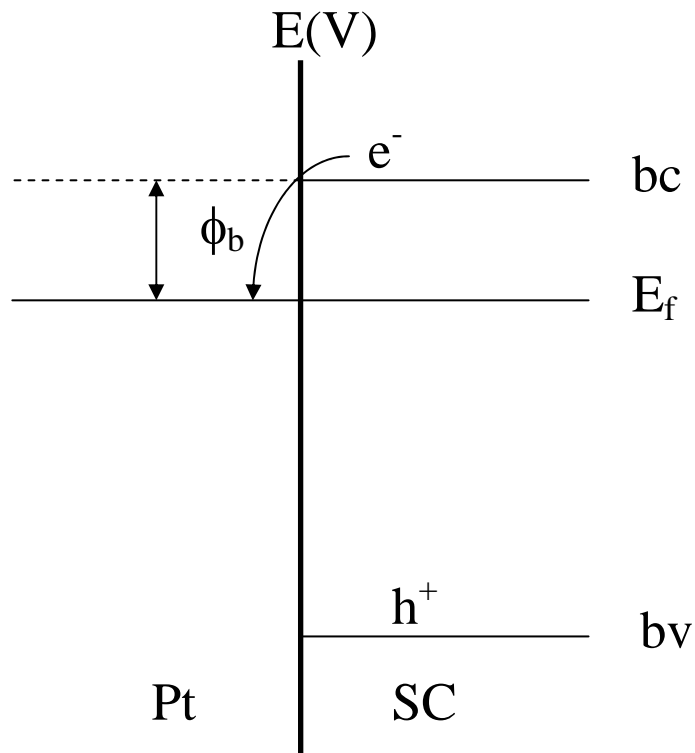


Figura 4.2. Diagrama de energía de la interfaz Pt/TiO₂; igualación de los niveles de Fermi de ambas fases.

Una primera interpretación teórica del incremento de la actividad fotocatalítica producido por la platinización del TiO₂ fue dada hace más de tres décadas [36, 37], en base al efecto del Pt para la disminución del sobrepotencial de reducción del O₂ (ver Capítulo 1, Sección 1.3.3). Como ya se ha mencionado, en la oxidación de compuestos orgánicos, el aceptor habitual es el O₂ que se reduce a O₂^{•-} por los electrones de la BC (Ecuación 1.25), y su velocidad de reducción regula la rapidez del proceso global [37-39]. Una baja velocidad de reducción del O₂ provoca la acumulación de electrones en la partícula de TiO₂, lo que favorece la recombinación. La modificación de la superficie del catalizador mediante el depósito de metales facilita la recolección y acumulación de electrones en la superficie de la partícula. Cuando hay un metal depositado sobre el SC, disminuye el sobrepotencial de reducción del O₂, aumentando la velocidad de transferencia de los electrones al mismo y disminuyendo así la velocidad de recombinación [17, 40-43].

De esta forma, un metal noble como el Pt genera un sitio más eficiente para la reducción del O₂. Un resultado experimental en favor de esta teoría es la disminución de la fotoconductividad del TiO₂ con el contenido de Pt, interpretada como una consecuencia de la transferencia de fotoelectrones del SC al metal [44]. Efectivamente, en filmes de TiO₂ monocristalino platinizado, se observó un

aumento de la velocidad de reducción del O_2 en ausencia de compuestos orgánicos, en comparación con el filme sin platinizar [45].

Estudios de fotólisis de flash con láser sobre la dinámica de los transportadores de carga en TiO_2 coloidal demostraron que cuando hay presentes islas de Pt sobre la superficie del SC, la eficiencia de generación de huecos atrapados aumenta en forma considerable [46]. Cuando se estudia la adsorción del O_2 sobre diferentes óxidos se observa, en general, un bajo nivel de adsorción que se incrementa cuando hay un metal presente [42]. Más aún, irradiando con luz UV suspensiones de TiO_2 y Pt/TiO_2 saturadas con O_2 , se observó que éste se fotoadsorbe más rápidamente en las muestras platinizadas [9].

De lo expuesto surge claramente que las características de la superficie del SC y particularmente el depósito de metales sobre ella tienen una gran influencia en la adsorción y posterior reducción del O_2 . Una alta velocidad de reducción del mismo es necesaria para una mayor eficiencia en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos. Sin embargo, cuando la fotocatalisis se emplea con fines reductivos, como por ejemplo la reducción de iones metálicos, la reducción del O_2 es un inconveniente ya que, de producirse, estaría compitiendo con el ion metálico por los electrones y disminuyendo así el rendimiento del proceso.

El presente capítulo está dedicado a la síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de nuevas muestras de Pt/TiO_2 . Se detallará el método empleado para la síntesis y se presentarán los resultados de su caracterización fisicoquímica. Los estudios fotocatalíticos se llevaron a cabo a pH 3 en sistemas abiertos al aire. Además, se presentarán los resultados y de los estudios fotocatalíticos realizados con las mismas.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Reactivos

Se utilizaron los TiO_2 comerciales Degussa P25 (Evonik, ver Capítulo 1, Sección 1.3.2) y Sachtleben Hombikat UV100 (en adelante abreviado como UV100). La platinización se realizó usando ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado (40 % p/p (Merck)) e hidroquinona (HQ) (Merck). Se utilizó también $SnCl_2$ (Mallinckrodt, PA) y HCl (Merck, PA). Los demás reactivos empleados en los experimentos de este capítulo ya fueron mencionados en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2).

4.2.2. Equipamiento y técnica experimental

4.2.2.1 Síntesis de las muestras de TiO₂ platinizadas

Para la obtención de una muestra conteniendo 1% m/m de Pt sobre la superficie del TiO₂, se suspendieron 4,5 g del SC puro en 113,5 cm³ de una solución 2 mM de ácido hexacloroplatínico hexahidrato (H₂PtCl₆·6H₂O), y se llevó a 900 cm³ con agua destilada. El catalizador conteniendo 0,5% m/m de Pt se preparó de la misma forma pero usando 56,8 cm³ de la solución de H₂PtCl₆·6H₂O. La suspensión fue vigorosamente agitada en atmósfera de N₂ durante 30 min, el recipiente se cerró cuidadosamente y la suspensión se irradió con una lámpara de inmersión de mercurio de alta presión de 500 W (Heraeus TQ718 Z-4) durante 120 min con vigorosa agitación y en atmósfera de N₂. Luego se agregaron 4,5 g (2,25 g para 0,5% de Pt) de HQ, y la suspensión se agitó durante 120 min más bajo burbujeo de N₂. Posteriormente, se centrifugó a 4000 rpm durante 60 min, y se descartó el sobrenadante. Se resuspendió el precipitado con agua destilada para su lavado y se volvió a centrifugar. Este proceso de lavado se repitió dos veces más. Finalmente se secó en estufa a 70 °C durante 48 horas.

Las muestras preparadas fueron las siguientes (entre paréntesis se indica su nomenclatura en esta Tesis):

- P25 con 1% en masa de Pt (P25/1)
- P25 con 0,5% en masa de Pt (P25/0,5)
- UV100 con 1% en masa de Pt (UV100/1)
- UV100 con 0,5% en masa de Pt (UV100/0,5)

Las muestras platinizadas presentaron una coloración grisácea más intensa, indicando una mayor concentración del metal.

4.2.2.2. Caracterización de las muestras de TiO₂

La caracterización de las muestras fue realizada por la Dra. Carina Emilio durante su Tesis Doctoral [47]. Con esta aclaración, se incorporan en la presente Tesis con el objeto de mejorar la interpretación de los resultados. Las técnicas fueron detalladas en el Capítulo 2. (Sección 2.2.2.1)

4.2.2.3. Cinética de decaimiento de Cr(VI)

Se empleó el mismo equipo de irradiación utilizado en los experimentos fotocatalíticos detallados anteriormente (ver Capítulo 2, Sección 2.2.2.2).

Se prepararon por pesada soluciones madre de Cr(VI) $2,0 \times 10^{-2}$ M, de EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ M, a partir de las cuales se obtuvieron, por dilución y llevando a pH con HClO₄ diluido, las dos soluciones de trabajo: (a) Cr(VI) 0,8 mM, pH 3 y (b) Cr(VI) 0,8 mM, EDTA 1 mM y pH 3. Se

realizaron experimentos en los cuales el reactor estaba abierto al aire (equilibrio atmosférico) y otros bajo atmósfera de N₂. Los experimentos en ausencia de TiO₂ sólo se realizaron en presencia de EDTA. Todos los experimentos se realizaron a 25 °C.

La preparación de las suspensiones se realizó como fue detallado en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.2).

4.2.2.4. Determinación del flujo fotónico incidente

El flujo fotónico incidente ($q_{n,p}^0/V$) se determinó mediante la modificación del método actinométrico del ferrioxalato con la técnica descrita anteriormente (ver Capítulo 2, Sección 2.2.2.3) aumentando los volúmenes de NH₄Fe(SO₄)₂ 10 mM y de K₂C₂O₄ 3 mM a 10 mL para adecuarlos a la capacidad del reactor.

La adsorción de Cr(VI) se determinó como se explicó en el Capítulo 3 (Sección 3.2.5).

4.2.2.5. Medición de la concentración de Cr(VI)

La determinación de Cr(VI) se realizó tomando muestras de 0,2 mL periódicamente como se indicó en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.4), pero reduciendo el volumen del matraz y de todos los reactivos a la quinta parte, de la misma forma como se redujo el volumen de muestra [48] (ver Capítulo 2, Sección 2.2.2.2).

4.2.2.6. Determinación de titanio disuelto

La concentración de Ti en solución se midió espectrofotométricamente como fue detallado en el Capítulo 2 (Sección 2.2.2.5) [49].

4.2.2.7. Determinación de platino disuelto

El Pt disuelto luego de la irradiación se determinó espectrofotométricamente midiendo la absorbancia a 403 nm, con el método del cloruro estannoso [50].

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Características de las muestras comerciales empleadas

En la Tabla 4.1, se comparan las propiedades de los dos fotocatalizadores de TiO₂ puros comerciales empleados, tomados de las referencias [51, 52]. Como ya se indicó en el Capítulo 2 (Sección 2.3.1), P25 es una muestra no porosa, lo que favorece una iluminación más homogénea, y está compuesta por anatasa y rutilo. Por su parte, UV100 está formado solamente por anatasa, y

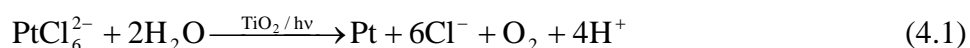
tiene mayor área específica y menor tamaño de partícula. Estas características podrían ser beneficiosas para la actividad fotocatalítica.

Tabla 4.1. Comparación de las propiedades de los dos fotocatalizadores de TiO₂ puros comerciales empleados en este Capítulo [51, 52].

P25	HB UV 100
sin porosidad	alta porosidad
alta cristalinidad	baja cristalinidad
área específica BET (50 m ² g ⁻¹)	área específica BET (250 - 300 m ² g ⁻¹)
partículas grandes (20 - 30 nm)	partículas pequeñas (< 10 nm)
anatasa 79% rutilo 21%	anatasa 100%

4.3.2. Síntesis de las muestras de TiO₂ platinizadas

La reacción global del método de fotodeposición [6-13] de Pt sobre TiO₂ (Ecuación 4.1.) implica la reducción del hexacloroplatinato y la oxidación del agua por los e_{bc}^- y los h_{bv}^+ respectivamente:



Las hemirreacciones pueden plantearse de la siguiente forma:



cuyos potenciales normales son: $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V}$ y $E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}}^0 = 0,744 \text{ V}$ [53].

Como ya se mencionó anteriormente (ver Capítulo 1, Secciones 1.3.3 y 1.4.7), la oxidación del H₂O por los huecos es una reacción lenta y de baja eficiencia para la fotocatalisis, razón por la cual es conveniente el agregado de donores de electrones de forma tal de reemplazarla por un proceso más eficiente y rápido. Acetato [54] y metanol [6] son dos de los donores más utilizados. Sin embargo, en este caso no se ha seguido este camino, sino que se ha recurrido al método de Kraeutler y Bard [6], que agrega HQ luego de la irradiación, generando de este modo un medio reductor.

Durante la irradiación, la presencia de O₂ debe reducirse al mínimo, ya que el mismo podría competir con el PtCl₆²⁻ por los e_{BC}⁻ (Ecuación 1.25, Capítulo 1 $E_{O_2/O_2^-}^0 = -0,33 \text{ V}$ [55]) y disminuir la eficiencia del proceso. Por este motivo, la irradiación se hizo en atmósfera de N₂.

En cuanto a la reducción del PtCl₆²⁻, algunos autores han propuesto que la misma podría producirse mediante pasos de un electrón [56]. Esta propuesta es consistente con la propiedad del Pt de presentar especies relativamente estables en varios estados de oxidación [53] y concuerda con especies de Pt detectadas por otros autores, tales como Pt, Pt²⁺, Pt⁴⁺, Pt(OH)₂ y PtO₂ [16, 57]. Por ejemplo, Koudelka y col. sintetizaron muestras platinizadas de anatasa a partir de PtCl₆²⁻ y CH₃CO₂⁻ y, mediante voltamperometría cíclica y XPS, observaron que al inicio de la fotodeposición se produce la adsorción irreversible de especies de Pt(IV). A ese tiempo de irradiación no se observaban especies metálicas de Pt pero sí de Pt(II) y Pt(IV) [57]. Si bien no se conocen los potenciales monoelectrónicos de los distintos pasos de reducción de Pt(VI) hasta Pt(0), es posible que no existan restricciones termodinámicas para que estas reacciones sean llevadas a cabo a través de los e_{BC}⁻. Se han propuesto dos mecanismos para la fotodeposición de Pt sobre TiO₂ cuya diferencia básica radica en que en uno de ellos la reducción se produce antes que la aglomeración que forma el cristal, mientras que en el otro, aglomeración y reducción se producen simultáneamente en forma alternada. En el primero, luego de producida la reducción, los átomos de Pt se aglomeran espontáneamente para formar el cristal (Ecuación 4.4) [58, 59]:



El otro mecanismo propone la reducción de iones de Pt²⁺ en núcleos metálicos previamente formados (Ecuaciones 4.5 a 4.8) [58, 59]:



.....



Sin embargo, experimentos de espectroscopía EXFAS (Extended fine auger structure) [60] realizados sobre muestras obtenidas por fotodeposición de otros metales nobles como Au sobre

TiO₂ demuestran que es mucho más probable el mecanismo de aglomeración y reducción simultáneas [61]. Sobre este aspecto se volverá en la sección siguiente.

4.3.3. Caracterización de los fotocatalizadores

Las muestras se caracterizaron por distintos métodos como DRX, MEB, área BET, MET, ERD y SAED (Difracción de electrones de área seleccionada).

Los resultados de DRX permitieron determinar las fases cristalinas de las muestras puras y platinizadas. El difractograma correspondiente a P25 se ha incluido en el Capítulo 2, e indicaba que la muestra posee alto grado de cristalinidad, conteniendo anatasa y rutilo en una relación aproximada de 80:20. En la Figura 4.3 se presentan los difractogramas de las muestras P25 y UV100 puras. Como puede observarse, UV100 sólo contiene anatasa y la amplitud de sus picos demuestra un mayor carácter amorfo que en el caso de P25.

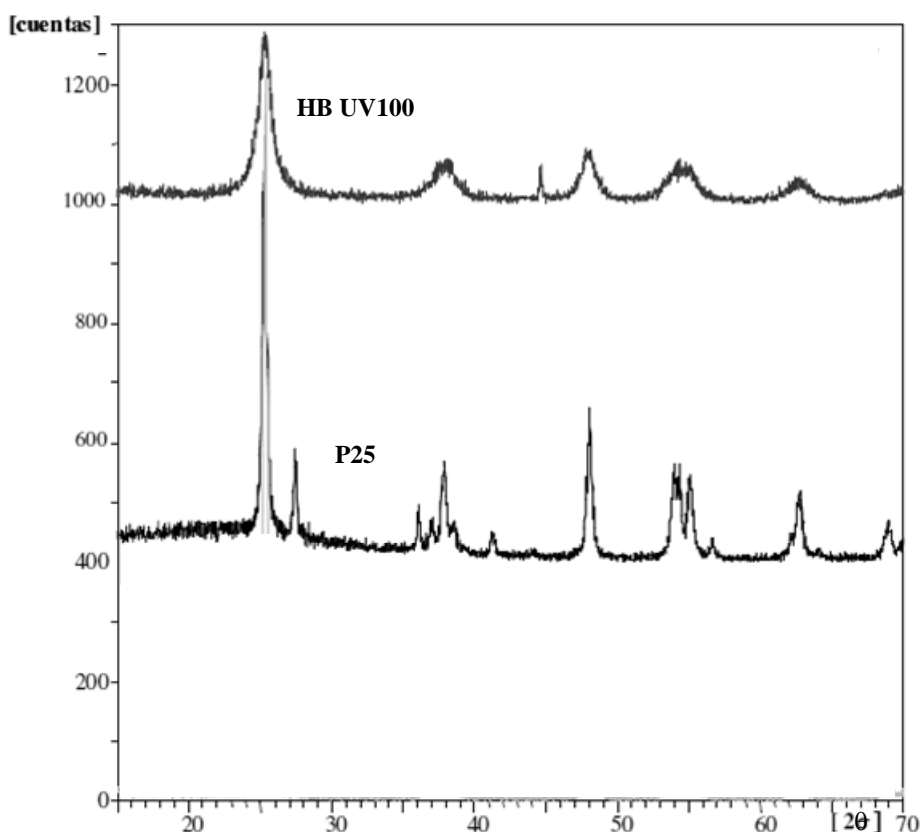


Figura 4.3. DRX de UV100, tomado de la referencia [43]

Las muestras preparadas en esta Tesis por platinización de P25 no mostraron diferencias en el contenido de anatasa y rutilo. Los valores obtenidos con la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4, Capítulo 2), empleando el pico principal de la anatasa, se presentan en la Tabla 4.2. De estos datos, puede concluirse que las muestras de base P25 presentan cristales de mayor tamaño y mayor grado

de cristalinidad que las de base UV100. Los valores obtenidos para las muestras platinizadas fueron similares o del mismo orden que los de las muestras puras, por lo que puede inferirse que la platinización no afecta el tamaño cristalino, así como tampoco afecta al área superficial como se verá después. Sin embargo, es oportuno destacar que Sánchez y col. [62] remarcan que cuando se sintetiza Pt/TiO₂ mediante la técnica sol-gel, la presencia del Pt puede favorecer la transformación de anatasa en rutilo, ya sea por deshidroxilación o por la presencia de PtO₂ que, por tener la misma estructura cristalina que el rutilo, favorece el crecimiento de sus cristales.

Tabla 4.2. Tamaños cristalinos de las muestras puras y platinizadas empleadas en esta Tesis, tomados de la referencia [47].

Muestra	Tamaño del cristal (nm)
P25	22
P25/Pt/0,5 ^a	21
P25/Pt/1 ^a	24
UV100	13
UV100/0,5	10
UV100/1	9

^a Cristales de anatasa

En el caso de las muestras platinizadas, no se observaron en ningún caso picos correspondientes al Pt en ninguna de sus formas (Pt, PtO ó PtO₂). No obstante, se sabe que el Pt puede no ser detectado por DRX [63] debido al bajo grado de cristalinidad de las formas del Pt, su baja concentración y, particularmente, su alto grado de dispersión. Sin embargo, la presencia de Pt en las muestras es claramente notoria a partir del color gris, claro u oscuro, de las muestras con contenido del 0,5% y 1%, confirmado por los estudios de EDS, MEB y MET, como se verá más adelante.

La determinación del área específica BET [64] se hizo con el objeto de establecer el efecto sobre la misma de la platinización y sólo sobre las muestras conteniendo 1% de Pt. En la Tabla 4.3, se muestran los resultados para los diferentes fotocatalizadores. El área superficial de UV100 y su derivado platinizado es cinco o seis veces mayor que el correspondiente a las muestras de base P25, lo cual coincide con resultados publicados anteriormente [65] y especificaciones del fabricante. Se observa una pequeña reducción del área de ambas muestras puras luego de la platinización, algo más marcada (17 %) en UV100, en concordancia con resultados de otros autores [66]. La disminución de la superficie se debería a la deposición de Pt en los poros superficiales, y sería más

notable en HB por ser microporoso, como se verá en el siguiente párrafo. En contraste con estos resultados, se ha publicado que la superficie de TiO₂ (anatasa) no se modifica por fotodeposición de Pt [63].

En el Capítulo 2 (Sección 2.3.1), se había indicado que las isothermas de adsorción-desorción para P25 corresponden a las denominadas de tipo II. La isoterma de adsorción-desorción obtenida para UV100 (no presentada) es muy similar a la de P25, con un *loop* de histéresis de tipo H4 [67, 68] que se puede atribuir a la presencia de mesoporos. Las dos muestras platinizadas presentan una histéresis mayor, algo más pronunciada en P25/1. Sin embargo, la relativa similitud de las isothermas no se repite en la distribución de poros [47]. P25/1 tiene una distribución bien definida en la región de los mesoporos (150 - 900 Å), con un promedio de 300 Å, muy similar a la de su precursor [51], aunque con una muy ligera disminución en el diámetro de poro. En ambas muestras UV100, las partículas poseen una distribución más heterogénea, con un diámetro de poro promedio de menos de 50 Å, indicando un mayor grado de microporosidad comparado con el de las muestras de base P25 (Tabla 4.3). Los bajos valores de diámetro de poro de las muestras UV100 son consistentes con su alta superficie específica, indicando que contienen partículas dispuestas en agregados pequeños y compactos. Se concluye, entonces, que las muestras puras y platinizadas de P25 están compuestas de mesoporos, mientras que las muestras de UV100 son microporosas.

Tabla 4.3. Superficies BET y diámetros de poro de las muestras puras y platinizadas empleadas en esta Tesis, tomadas de la referencia [47].

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)
P25	51	315
P25/1	48,5	300,4
UV100	289	<50
UV100/1	238,5	<50

Los análisis de MET (no mostrados), indican para P25 puro una morfología heterogénea con partículas grandes, ásperas y rugosas (Capítulo 2, Sección 2.3.1). En cambio, UV100 pura presenta partículas más pequeñas (1 a 5 nm), altamente compactadas formando esferas cubiertas de pequeños poros [69]. Estas características son indicativas de un bajo grado de cristalinidad, confirmando así los resultados de DRX, y son consistentes con la alta superficie específica de la muestra (Tabla 4.3). Las muestras de base P25 también muestran una superficie rugosa y una morfología heterogénea como su precursor, pero con partículas mayores. P25/1 presenta partículas pequeñas, dispersas y homogéneas menores en promedio que 50 nm, mientras que UV100/1, por el contrario, forma grandes agregados esponjosos, de entre 100 y 200 nm, constituidos por partículas muy pequeñas de

entre 2 y 5 nm [47]. Las muestras UV100/Pt, presentan una morfología netamente diferente a la del precursor puro, no observándose los agregados de forma esférica, sino una estructura bastante similar a la de P25/Pt. El tamaño de partícula es también mayor al de la muestra pura, observándose formas irregulares y rugosas con pequeños agregados superficiales, aunque menos numerosos que en P25/Pt. En todas las muestras platinizadas se observan pequeños agregados que podrían ser de Pt metálico. Los análisis de EDS confirman la presencia del metal, pero su cuantificación no fue posible dada la baja cantidad de Pt y la poca uniformidad de su distribución en la superficie (probablemente presente en forma de islas). No obstante, la relativa facilidad con la que fue encontrado el Pt en UV100/1, comparado con P25/1, indica una dispersión más homogénea en la primera de las muestras. Dado que P25 tiene 20% de rutilo y UV100 es anatasa pura, esta diferente dispersión coincide con lo observado cuando se fotodeposita Ag sobre anatasa y rutilo, donde la distribución del metal es mayor en el primer caso [58].

Los resultados de EDS obtenidos en asociación con las imágenes MET indicaron que el Pt era difícil de localizar en P25/1 pero fácilmente encontrado en UV100/1, confirmando una mejor dispersión del metal. Sin embargo, los resultados evidencian claramente la presencia de *clusters* de Pt en las partículas. No se determinó el tamaño de las partículas de Pt por MET para estas muestras, pero los valores informados por otros autores en muestras de TiO₂ platinizadas por distintas técnicas muestran que, en general, las partículas de Pt se disponen formando agregados dispersos de 1-2 nm [28, 66, 71]. Dado que las condiciones de síntesis anteriores son similares a las empleadas en este trabajo, y de acuerdo con estos resultados de EDS, se puede suponer que las muestras empleadas en esta Tesis poseen partículas de Pt de tamaño similar a las publicadas y que las mismas forman agregados dispersos. Los diagramas de difracción obtenidos por SAED (no mostrados), consistentes en anillos de difracción concéntricos (cuyos radios dan el valor de la distancia interplanar de los planos de difracción), mostraron círculos más delgados en el caso de P25, indicativos nuevamente de mayor cristalinidad.

Los gráficos de reflectancia difusa correspondientes a las muestras P25/Pt y UV100/Pt no presentan espectros esencialmente distintos en la región UV a los de los óxidos puros [47] pudiendo concluirse que la platinización no modifica el salto de banda del SC. Esto concuerda con lo observado en muestras sintetizadas por otros autores en condiciones similares [16, 70]. Por encima de los 400 nm, la reflectancia se reduce al 60% en las muestras con 0,5% de Pt y al 40% en las que contienen 1% de dicho metal, tanto en las obtenidas a partir de P25 como en las UV100 [47]. Esta última característica, no investigada en esta tesis, abre la posibilidad del uso de la luz visible en las reacciones fotocatalíticas con muestras platinizadas, ya reportada por otros autores [16].

4.3.4. Adsorción de Cr(VI) sobre las distintas muestras puras y modificadas con Pt

Los valores de adsorción, obtenidos luego de agitar 20 mg de fotocatalizador en 20 mL de solución de Cr(VI) $8,0 \times 10^{-4}$ M durante 30 min en la oscuridad a pH 3, se indican en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Porcentaje de adsorción de Cr(VI). Condiciones: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [TiO₂] = 1 g L⁻¹; [EDTA] = 0 y 1 mM; pH 3,0.

Óxido	En ausencia de EDTA (%)	En presencia de EDTA (%)
P25	4,82	9,66
P25/0,5	3,73	6,78
P25/1	3,35	5,48
UV100	8,45	11,6
UV100/0,5	7,23	9,43
UV100/1	6,91	9,09

Como se observa, los valores de adsorción son de alrededor del 10% o menor. Los correspondientes a las muestras de base P25 (puras y platinizadas) resultaron siempre inferiores a los correspondientes a las muestras UV100, diferencia que fue más importante en los sistemas sin EDTA, donde los porcentajes de adsorción de UV100 duplicaron a los de P25. En presencia de EDTA, los niveles de adsorción fueron, en todos los casos, significativamente mayores, repitiéndose lo observado en las muestras modificadas con Fe (ver Capítulo 3, Sección 3.3.2), con una diferencia relativa más importante para las muestras de base P25. La platinización disminuye la adsorción en forma monótona para ambos tipos de muestras, tanto en presencia como en ausencia de EDTA. Estos resultados se explican porque a valores de pH que estén por debajo del pcc del TiO₂ (6,50 a 25 °C [72]), la adsorción de Cr(VI) se debe, como ya se mencionó en el Capítulo 2, a la interacción electrostática entre la superficie positiva de la partícula de TiO₂ y la carga negativa de los iones Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ y CrO₄²⁻. Por otra parte, la presencia de Pt (metálico o en alguna especie oxidada) sobre la superficie reduce el número de sitios activos sobre el TiO₂. Además, debe tenerse en cuenta la compleja interacción TiO₂-Cr(VI) y TiO₂-Cr(VI)-EDTA, debida a la formación de complejos de transferencia de carga. Es posible, como se dijo anteriormente, que exista alguna interacción Cr(VI)-EDTA-TiO₂ o que se forme un complejo Cr(V)-EDTA en la oscuridad (ver Capítulo 2, Sección 2.3.9.), que podrían ser responsables de la mayor remoción de Cr(VI) sobre TiO₂ en presencia de EDTA en la oscuridad.

4.3.5. Cinética de reducción de Cr(VI)

En las Figuras 4.4 y 4.5, se presentan los perfiles cinéticos del decaimiento fotocatalítico de Cr(VI) 0,8 mM sobre TiO₂ (1 g L⁻¹) en un sistema abierto al aire, tanto en presencia como en ausencia de EDTA 1 mM a pH 3. No se observaron diferencias significativas entre los sistemas bajo burbujeo de N₂, por lo cual no se presentan estos resultados. En ausencia de EDTA, en ningún caso hubo variación significativa del pH durante el curso de la reacción, pero se registró un aumento de pH de 3 a cerca de 6 durante el transcurso de la reacción en presencia del donador orgánico. En ninguno de los sistemas en los cuales se trabajó con óxidos platinizados se detectó Pt disuelto luego de la irradiación. La remoción de Cr(VI) en los experimentos en ausencia de TiO₂ (fotólisis) fue menor al 10%.

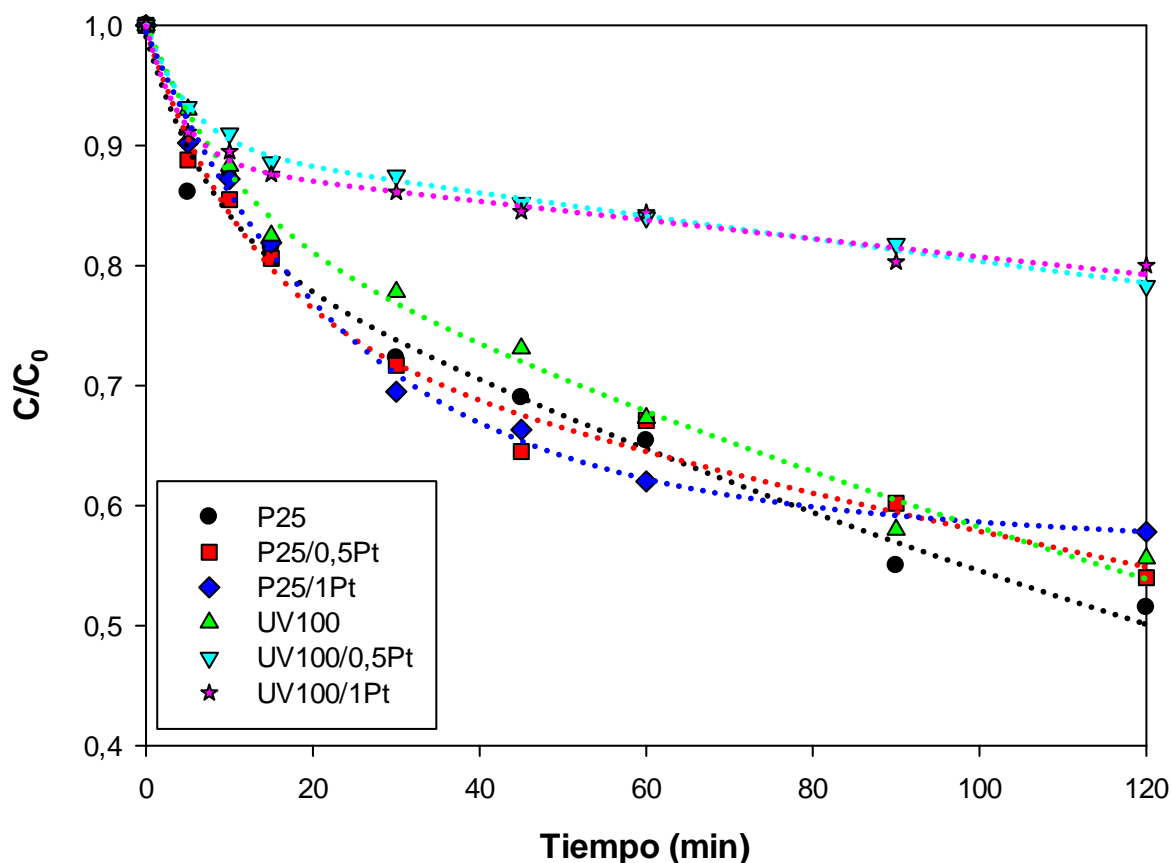


Figura 4.4. Evolución temporal del decaimiento de la concentración de Cr(VI) bajo irradiación UV (300-400 nm) en presencia de distintos catalizadores. Condiciones: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [catalizador] = 1 g L⁻¹; [EDTA] = 0; pH 3; $q_{n,p}^0/V = 1 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹ L⁻¹; sistema abierto al aire. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con la Ecuación 2.6.

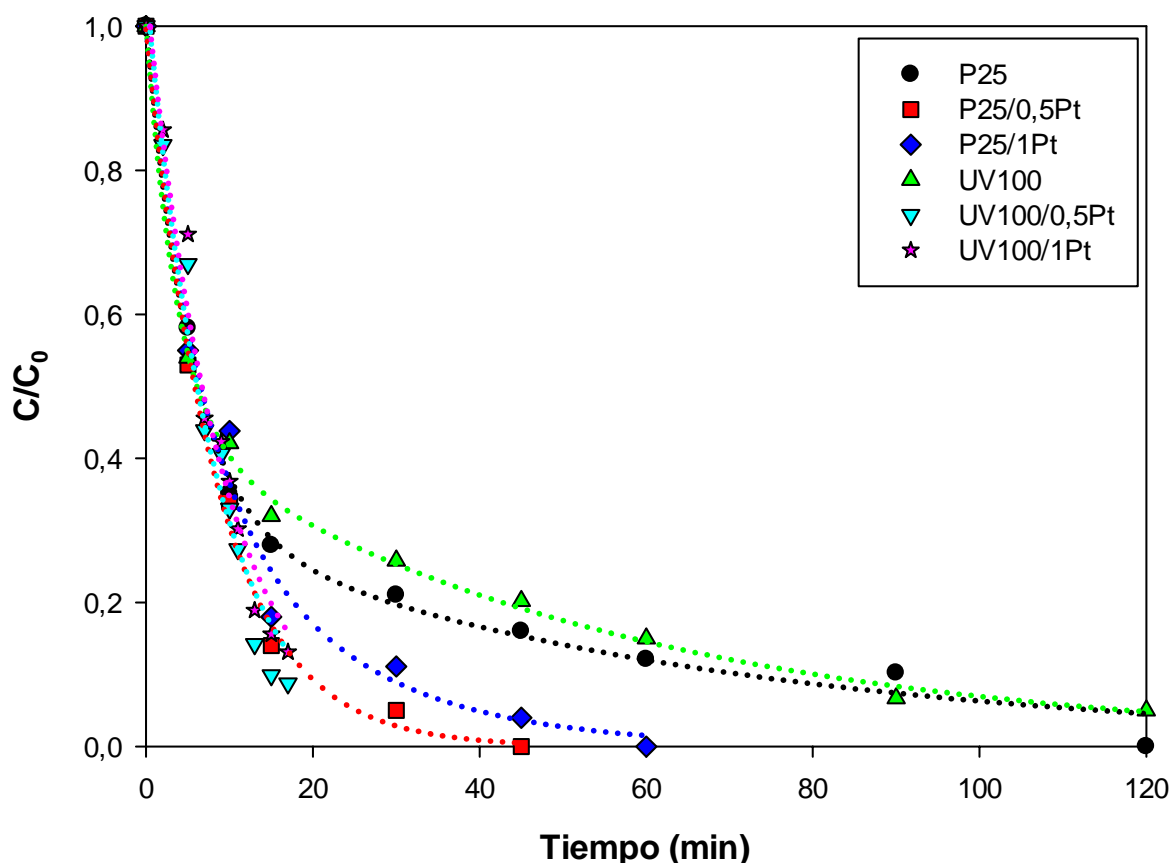


Figura 4.5. Evolución temporal del decaimiento de la concentración de Cr(VI) bajo irradiación UV (300 - 400 nm) en presencia de distintos catalizadores. Condiciones: [Cr(VI)] = 0,8 mM; [catalizador] = 1 g L⁻¹; [EDTA] = 1 mM; pH 3; $q_{n,p}^0/V = 1 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹ L⁻¹; sistema abierto al aire. Las líneas punteadas son ajustes de los datos experimentales con la Ecuación 2.6.

En la Tabla 4.5 se presentan los porcentajes de conversión luego de 120 min de irradiación de los sistemas de las Figuras 4.4 y 4.5. Los grados de conversión de los sistemas sin EDTA están por debajo del 52%, no apreciándose diferencias significativas con aire y con N₂. No existe casi diferencia en las conversiones de los dos fotocatalizadores puros, P25 y UV100. Podría haberse anticipado que este último fotocatalizador presentase algún mejoramiento de la actividad fotocatalítica frente a P25 por estar compuesto solamente por anatasa, tener mayor superficie específica y menor tamaño de partícula, ya que este factor podría promover una alta velocidad de transferencia de carga [73], en este caso referente a la captura de electrones de la BC por parte del Cr(VI). Sin embargo, esto no ocurre, e incluso P25 parece ser algo más reactivo, lo cual pone de manifiesto nuevamente la importancia de la particular estructura de P25 (ver Capítulo 3, Sección 3.3.4), que lo convierte en el mejor fotocatalizador conocido hasta el presente. Las muestras platinizadas de base P25, presentan una leve disminución de la eficiencia a medida que aumenta el

contenido de Pt, pero, en contraste, las conversiones se reducen a la mitad en el caso de los fotocatalizadores de base UV100.

Como en los sistemas estudiados en los Capítulos 2 y 3, el EDTA produce un importante aumento de la conversión, con todos los valores cercanos o mayores al 70%. La razón principal del aumento de eficiencia de los sistemas con EDTA vuelve a ser, como en todos los casos, que la presencia del donador anula la competencia por los huecos entre la oxidación del H₂O y la reoxidación de las especies reducidas de cromo (Cr(III), Cr(IV), Cr(V)). Nuevamente, los fotocatalizadores puros no muestran prácticamente diferencias, pero, en este caso, la platinización aumenta la eficiencia en forma notable, especialmente en las muestras de base UV100. Se intentará dar una explicación de este comportamiento más adelante (ver Secciones 4.3.6 y 4.3.7). Se observa, en general, que las muestras con 0,5% de Pt tienen conversiones ligeramente mayores que las de 1%, lo que estaría indicando que existe una cantidad óptima de Pt que controla la actividad fotocatalítica.

Tabla 4.5. Grados de conversión porcentual de los sistemas presentados en las Figuras 4.4 y 4.5.

Fotocatalizador	Sin EDTA (%) (120 min)		Con EDTA (15 min)	
	Aire (%)	N ₂ (%)	Aire (%)	N ₂ (%)
P25	48,5	51,0	72,0	71,0
P25/Pt/0,5	46,0	45,0	86,0	81,0
P25/Pt/1	42,2	44,3	82,0	83,0
UV100	44,4	42,0	68,0	71,0
UV100/0,5	21,7	23,4	89,1	89,9
UV100/1	20,0	20,2	91,2	85,0

Los ajustes a las curvas se obtuvieron con la función biexponencial 2.6 (Ecuación 2.6, Capítulo 2), y los valores de los parámetros cinéticos se presentan en las Tablas 4.6 y 4.7.

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \times e^{-k_1 \times t} + A_2 \cdot e^{-k_2 \times t}$$

Tabla 4.6. Parámetros de ajuste de los perfiles cinéticos de los datos de la Figura 4.4 con la Ecuación 2.6.

Fotocatalizador	A_1	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_2	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
P25	0,16	153,6	0,84	4,3	0,983
P25/0,5	0,25	81,8	0,75	2,7	0,987
P25/1	0,39	43,6	0,61	0,5	0,994
UV100	0,15	97,3	0,85	3,8	0,992
UV100/0,5	0,10	192	0,90	1,1	0,997
UV100/1	0,11	244,5	0,89	0,9	0,989

Tabla 4.7. Parámetros de ajuste de los perfiles cinéticos de los datos de la Figura 4.5 con la Ecuación 2.6.

Fotocatalizador	A_1	$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	A_2	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
P25	0,68	187	0,32	16,1	0,995
P25/0,5	1	120,7	--	--	0,996
P25/1	0,49	179	0,51	58,9	0,986
UV100	0,56	271,7	0,44	18,5	0,998
UV100/0,5	1	118,2	--	--	0,951
UV100/1	1	107,2	--	--	0,958

En ausencia de donador orgánico (Tabla 4.6), todos los sistemas presentan una cinética biexponencial que implica la operación de dos procesos simultáneos, uno rápido de menor incidencia y otro lento a través del cual se remueve la mayoría del Cr(VI). No se observaron diferencias significativas en los parámetros de ajuste en ausencia de O₂, por lo cual estos resultados no se presentan. En presencia de EDTA (Tabla 4.7), los perfiles cinéticos siguen presentando un comportamiento biexponencial, pero existe una inversión en la incidencia de cada proceso respecto de lo ocurrido en los sistemas sin EDTA, reduciéndose ahora la mayor parte del Cr(VI) por el proceso rápido y tendiendo a la monoexponencialidad, que es bien definida en el caso de las muestras P25/0,5, UV100/0,5 y UV100/1. Nuevamente, no se observan diferencias por la presencia o ausencia de O₂.

Los valores del grado de conversión (Tabla 4.5) son relativamente consistentes con los parámetros de ajuste en ausencia de EDTA (Tabla 4.6). No existen casi diferencias entre los catalizadores puros aunque P25 es algo más reactivo. La platinización reduce la velocidad de ambos procesos para las muestras P25, pero no ocurre lo mismo con las muestras UV100 platinizadas, para las cuales el proceso rápido es más importante (aunque con menor incidencia por el menor valor de

A₁), y el proceso lento es más lento. Esto lleva a que la conversión final en estas muestras sea mucho menor.

En los sistemas con EDTA, los parámetros k_1 y k_2 son mucho mayores que en su ausencia en todos los casos, coincidente con una mayor conversión final, salvo en los casos de las muestras UV100 platinizadas, aunque la cinética es monoexponencial. En este caso, la reactividad de UV100 por el proceso rápido es mayor que la de P25, indicando que inicialmente puede haber una mayor reactividad de la muestra formada sólo por anatasa. Los resultados de TRMC pueden dar una indicación sobre este aspecto, que se verá en la sección siguiente.

Se ha indicado que en los sistemas con EDTA se observó un aumento promedio de tres unidades de pH (de 3 a 6) durante la irradiación. Como se indicó en los Capítulos 2 y 3, esto puede producir inactivación del catalizador por parte de los productos de la reacción, particularmente por la formación de óxidos hidratados de Cr(III) [74], y de bicarbonatos, fuertes atrapadores de HO[•], y que originan radicales de menor poder oxidante que el mismo [75, 76]. En el caso de las muestras de UV100 platinizadas, la cinética rápida en presencia de EDTA indicaría que estos procesos de inactivación no serían tan importantes. También debe considerarse que la presencia del Pt en la superficie del catalizador podría modificar el equilibrio TiO₂-Cr(VI)-EDTA y la formación de los complejos de transferencia de carga entre TiO₂ y Cr(VI) y entre TiO₂, Cr(VI) y EDTA (de formarse) citados anteriormente [77] (ver Capítulo 2, Sección 2.3.9 y Capítulo 3, Sección 3.3.2).

En ausencia de EDTA, dado que el pH se mantiene alrededor de 3, la precipitación de los óxidos hidratados de Cr(III) se produciría en menor grado, aunque el Cr(III) producido puede quedar adsorbido bloqueando sitios activos que no estarían disponibles para el Cr(VI).

4.3.6. Comparación con los resultados de experimentos de conductividad de microondas resueltos en el tiempo

Si bien en esta Tesis no se han realizado experimentos directos de CMRT en los sistemas fotocatalíticos de Cr(VI) en las condiciones de trabajo, pueden obtenerse nuevos elementos para la interpretación de las curvas obtenidas, a partir de los experimentos de CMRT [78-81] realizados por nuestro grupo [82]. En ellos se analiza el decaimiento del número de portadores de carga luego de la excitación del SC mediante un láser pulsado. La técnica consiste en irradiar una muestra de fotocatalizador con microondas y medir el cambio en la potencia de las microondas reflejadas, inducido por iluminación con un láser. Los dos parámetros fundamentales que se obtienen a partir de los gráficos de decaimiento de la señal CMRT son la intensidad máxima ($I_{\text{máx}}$) y los tiempos de vida ($\tau_{1/n}$). La $I_{\text{máx}}$ es el máximo de la señal de CMRT y $\tau_{1/n}$ es el tiempo necesario para que la $I_{\text{máx}}$ se reduzca a $I_{\text{máx}}/n$. La naturaleza no puramente exponencial del decaimiento de la señal hace necesaria su caracterización en base a varios tiempos de vida: $\tau_{1/2}$, $\tau_{1/4}$ y $\tau_{1/8}$. En la Tabla 4.8, se

presentan los resultados de los experimentos de CMRT realizados por nuestro grupo sobre las muestras puras y platinizadas, tomados de la referencia [82].

Tabla 4.8. Propiedades electrónicas de las muestras puras y platinizadas analizadas por CMRT tomadas de la referencia [82].

Muestra	$I_{\text{máx}}$ (mV)	$\tau_{1/2}$ (ns)	$\tau_{1/4}$ (ns)	$\tau_{1/8}$ (ns)
P25	9,2	35	160	1500
P25/1	8,4	25	80	280
UV100	7,6	23	55	210
UV100/1	3,4	15	30	35

En trabajos empleando la técnica de CMRT [82-85], se consideraron separadamente dos partes del mecanismo fotocatalítico. La primera parte, la parte *foto*, involucra fenómenos relacionados con las interacciones de los SCs con la luz, que incluye absorción de fotones y creación, dinámica y atrapamiento de los transportadores de carga. La segunda parte, la parte *catalítica*, concierne a fenómenos de formación de radicales en la superficie y reactividad de la superficie, tales como interacción heterogénea entre la superficie del óxido y especies químicas como H₂O, O₂, contaminantes orgánicos, etc. La parte *foto* resulta de medidas de TRMC que pueden considerarse como indicadores de la interacción entre el material y la luz. Altos valores de $I_{\text{máx}}$ y un decaimiento lento indican una gran cantidad de transportadores de carga creados, que tienen tiempos de vida largos, y revelan alta cristalinidad [86]. Para la parte *catalítica*, el parámetro estructural más relevante es el área superficial del catalizador, debido a que la fotocatalisis es una reacción interfacial: áreas superficiales más altas conducen a un más alto número de sitios activos accesibles y consecuentemente a una mejor actividad.

Este modelo ayuda a entender las diferentes actividades observadas en las muestras puras. En la Tabla 4.8., se observa que los valores de $I_{\text{máx}}$ y de $\tau_{1/n}$ de P25 son mayores que los de UV100. Valores altos de $I_{\text{máx}}$ y $\tau_{1/n}$, como se dijo, indican un gran nivel de generación de portadores de carga y un bajo nivel de recombinación [47]. Además, teniendo en cuenta que este último fenómeno está favorecido por los defectos en la red cristalina, los altos valores de los dos parámetros indican un alto grado de cristalinidad. Sin embargo, durante la síntesis del fotocatalizador es muy difícil controlar simultáneamente área específica y cristalinidad; en general, las muestras con valores altos de $I_{\text{máx}}$ y $\tau_{1/n}$, tienen casi siempre baja superficie específica, que podría ir en detrimento de su eficiencia desde el punto de vista de la parte *catalítica*. Debería entonces suponerse que UV100, de mayor área específica fuera más activo que P25. En contraposición, debe recordarse que en P25 existe una separación de fases debida a la juntura anatasa-rutilo (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2) que

promovería un bajo nivel de recombinación frente a UV100, formada por una sola fase. Todos los factores, globalmente, explicarían la levemente mayor actividad de P25 en ausencia de EDTA.

Sin embargo, en presencia de EDTA se observa que el parámetro cinético k_1 es mayor para UV100 que para P25 (Tabla 4.7), con aportes similares del proceso lento para ambas muestras, lo cual estaría indicando que inicialmente UV100 podría ser más reactivo que P25. En este caso, la explicación provendría simplemente del mayor peso de la parte *catalítica*, debida a la mayor área específica de UV100, aunque finalmente las conversiones a tiempos largos sean muy parecidas para ambas muestras.

Por otra parte, los valores de $I_{\text{máx}}$ y de $\tau_{1/n}$ de las muestras platinizadas son menores que los de las correspondientes muestras puras. La señal más baja podría estar reflejando, en primer lugar, una menor generación de transportadores de carga durante el pulso, debido a la absorción de luz por parte del Pt [16]. En segundo término, el Pt podría actuar como una impureza, favoreciendo la recombinación. Finalmente, los electrones pueden quedar atrapados en las islas de Pt, no contribuyendo de este modo a la señal de CMRT. En concreto, los tres factores resultarían perjudiciales para la fotorreducción de Cr(VI) sobre los óxidos platinizados en comparación con los fotocatalizadores puros, explicando las menores conversiones de los fotocatalizadores con Pt.

Los valores de $I_{\text{máx}}$ y de $\tau_{1/n}$ disminuyen más en las muestras platinizadas de base UV100 que en las derivadas de P25, indicando, respectivamente, menor generación de transportadores de carga y menor tiempo de recombinación de los mismos. Esto puede asociarse al hecho de que los sistemas en ausencia de EDTA presenten una conversión del orden de la mitad de la de la muestra sin platinizar (Figura 4.4.y Tabla 4.6). Además, en los perfiles cinéticos (Figura 4.4) se observa una velocidad de reducción similar para los cuatro óxidos hasta los 10 minutos de irradiación, a partir de los cuales los platinizados presentan una marcada reducción de la actividad, consistente con la disminución de $I_{\text{máx}}$ y de $\tau_{1/n}$ observada en los resultados de CMRT (Tabla 4.8) [82].

En el caso de las reacciones en presencia de EDTA, la alta actividad de las muestras platinizadas podría interpretarse por la operación de la importante barrera de Schottky formada entre el SC y el metal, que actuaría como trampa de electrones disminuyendo la recombinación. Esto es consistente con el hecho de que UV100 es anatasa pura, razón por la cual el Pt introduce una nueva interfaz; este efecto no sería tan marcado en P25 donde ya existe la separación de fases debida a la juntura anatasa-rutilo (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2). Además, cuando existen compuestos capaces de adsorberse a la superficie del catalizador, la actividad se relaciona directamente con las propiedades estructurales de la muestra, en especial el área. De modo que en los compuestos capaces de adsorberse al TiO_2 , como el EDTA, la parte *catalítica* es la que prevalece sobre la parte *foto*. En estos casos, muestras con alta área específica, como las derivadas

de UV100 tendrían mayor actividad. Los resultados muestran un compromiso de todos estos factores.

4.3.7. Influencia del oxígeno

Se ha visto que el O_2 no muestra ninguna influencia en la velocidad de decaimiento de Cr(VI), y esto se ha comprobado en los sistemas con P25 puro (Capítulo 2), TiO_2 modificado con Fe (Cap. 3) y las muestras puras y modificadas con Pt del presente Capítulo. Para hacer un análisis más completo del efecto del O_2 en los sistemas estudiados, resulta conveniente analizar en primer lugar sistemas anteriores estudiados por el grupo en reacciones fotocatalíticas de oxidación de EDTA y ácido nitrilotriacético (NTA), en presencia de O_2 como único aceptor de electrones. En estos sistemas, se obtuvieron siempre conversiones mayores cuando se usaron muestras platinizadas [47]. En la Figura 4.6, se presenta un esquema de la oxidación de EDTA sobre partículas de TiO_2 y de TiO_2/Pt . Ya se ha dicho que la reacción favorecida para el ataque de los huecos de la BV es la oxidación del donar frente a la más lenta reacción de oxidación del H_2O (Ecuación 1.17, Capítulo 1). En presencia de O_2 , la reacción catódica es su reducción a $O_2^{\bullet-}$ (Ecuación 1.25, Capítulo 1).

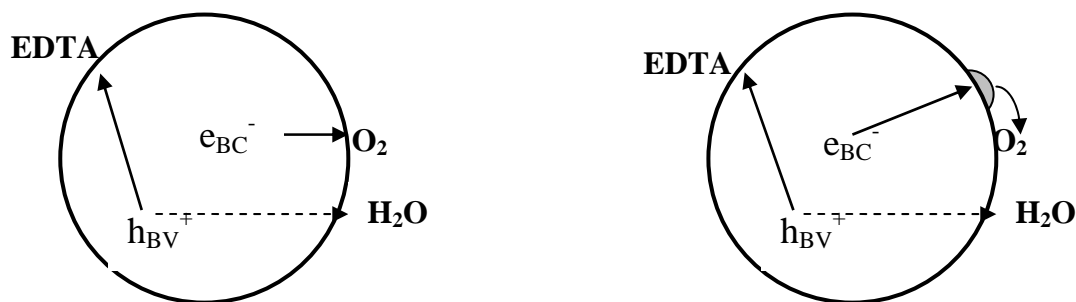


Figura 4.6. Esquema de la oxidación de EDTA sobre las partículas de TiO_2 y de TiO_2/Pt , respectivamente.

La velocidad del proceso global de oxidación es fuertemente dependiente de la presión de O_2 , lo que indica que la reacción catódica es el paso limitante del proceso. Dado que, como hemos dicho, el Pt tiene la capacidad de reducir el sobrepotencial para la transferencia del electrón al O_2 , su acción es beneficiosa, lo cual explica la mayor actividad de los catalizadores platinizados para la oxidación de EDTA (y NTA). Un argumento similar fue propuesto para explicar la diferente actividad de TiO_2 y TiO_2/Pt en la oxidación de Pb(II) [87-91]. Debe recordarse que la reacción de reducción de O_2 en un proceso fotocatalítico es seguida por reacciones que conducen a la producción de HO^{\bullet} adicionales (Ecuaciones 1.26 y 1.27, Capítulo 1), lo cual a su vez contribuye a acelerar la oxidación del EDTA. Un caso análogo es el de la reducción fotocatalítica del H_2O a H_2 en presencia de EDTA. Este proceso, desfavorable termodinámicamente cuando se usa rutilo puro,

se produce a velocidad apreciable con rutilo platinizado [92]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la acción de los fotocatalizadores platinizados depende fuertemente de la reacción química particular y del fotocatalizador usado: por ejemplo, se ha informado que la platinización de TiO_2 es perjudicial para la oxidación de 2-propanol a acetona sobre anatasa, pero levemente beneficiosa si se trabaja con rutilo [58].

En el caso de la reducción de Cr(VI) en ausencia de donores orgánicos (Figura 4.7), el proceso anódico es la lenta oxidación del H_2O por los huecos, que determina la velocidad del proceso global [87]. Por ello, la velocidad de reducción del O_2 no juega, en este caso, ningún papel y la presencia del Pt no tendría ningún efecto benéfico sobre la eficiencia de la reacción, que es lo que muestran los resultados. Este hecho es, además, consistente con la formación del complejo Cr(VI)-TiO_2 , como se explicó anteriormente, dado que la fuerte interacción Cr(VI)-TiO_2 facilitaría la captura de los electrones por parte del Cr(VI) y no del O_2 (ver Capítulo 3, Sección 3.3.2) [77]. El hecho de que no existan diferencias entre los sistemas con aire y con N_2 cuando se trabaja con muestras platinizadas refuerza la hipótesis de que el O_2 no es competidor o mediador en la reducción de Cr(VI) y no compite con él por la captura de electrones.

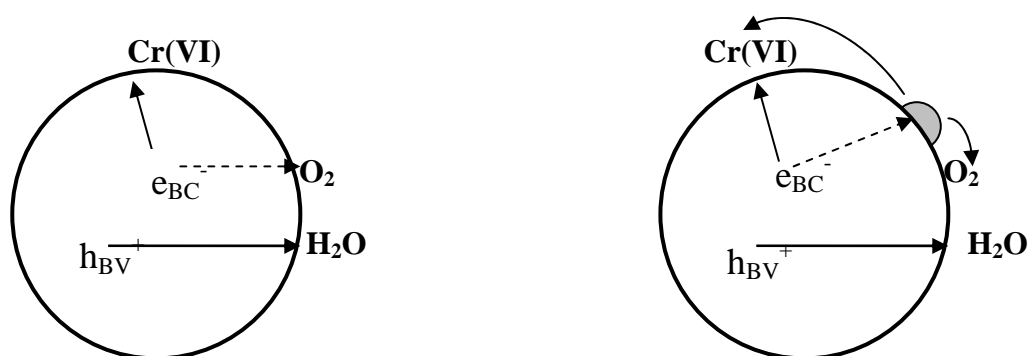


Figura 4.7. Esquema de la reducción de Cr(VI) sobre las partículas de TiO_2 y de TiO_2/Pt .

En la Figura 4.8, se presenta el esquema correspondiente a la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA. En este caso, como ya se dijo, hay un importante aumento en la velocidad del proceso en comparación con los sistemas sin EDTA, debido a la sinergia y a la disminución de la recombinación y, nuevamente, no se observa ningún efecto del O_2 , dado que el oxidante es el metal mismo. Podría pensarse aquí que UV100, de mayor área específica fuera mejor catalizador debido a la mayor adsorción de EDTA sobre su superficie. Sin embargo, otros factores, como la existencia en P25 de dos fases con una estructura compleja (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2) que a demostrado ser eficiente en muchos sistemas, indicarían lo contrario.

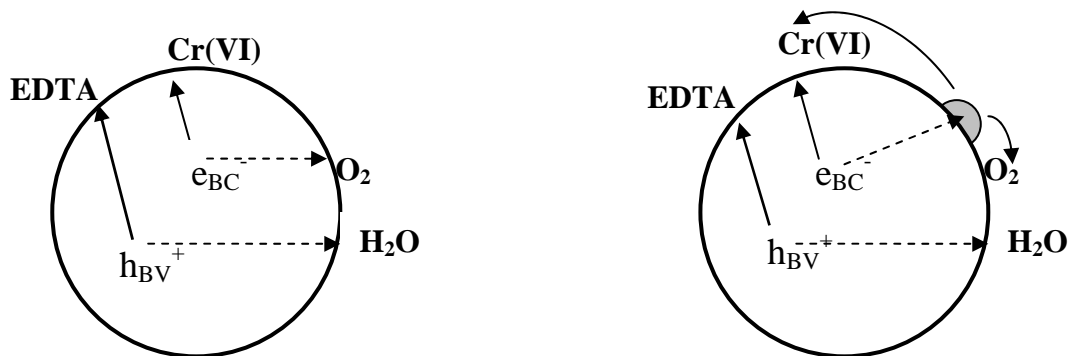


Figura 4.8. Esquema de la oxidación de EDTA y reducción de Cr(VI) sobre las partículas de TiO_2 y de TiO_2/Pt .

De esta forma, como ya se destacó, el gran número de variables en juego hace que la única forma de verificar el comportamiento fotocatalítico de cada muestra sea estudiarlo en cada sistema particular.

4.4. CONCLUSIONES

- En los sistemas sin EDTA, P25 mostró la mayor actividad fotocatalítica para la reducción de Cr(VI). Las muestras platinizadas de base P25 fueron más activas que las de base UV100, pero levemente menos activas que P25 puro. La muestra UV100 fue significativamente más activa que sus variantes platinizadas.
- En general, las muestras con bajo contenido de Pt fueron más activas que las de alto contenido del mismo.
- Los perfiles cinéticos se ajustaron en general a una cinética biexponencial, con tendencia a la monoexponencialidad en los sistemas con EDTA.
- Como se observó en los Capítulos 2 y 3, la presencia de EDTA aumenta de forma muy significativa la velocidad de reducción de Cr(VI).
- En los sistemas con EDTA, los fotocatalizadores platinizados mejoran la eficiencia, siendo este efecto mayor para las muestras derivadas de UV100. Esto se debería a que los procesos de inactivación serían menos relevantes, a una modificación del equilibrio $\text{TiO}_2\text{-Cr(VI)-EDTA}$ en la superficie, pero fundamentalmente a la operación de la importante barrera de Schottky formada entre el SC y el metal, que actuaría como trampa de electrones disminuyendo la recombinación.
- Por ello, dependiendo de la escala del proceso y a pesar del alto costo del Pt, podría ser conveniente el empleo de fotocatalizador platinizado. Dado que la cantidad de Pt en la

remoción de Cr(VI) es poco importante, lo más adecuado sería optar por las muestras con 0,5% de Pt.

- Los resultados de CMRT indican que P25 tiene mayor generación de portadores de carga y menor recombinación que UV100, lo que es consistente con su mayor cristalinidad. La platinización disminuye en ambas muestras estos dos parámetros, lo que en principio implicaría un efecto perjudicial de la misma. Sin embargo, los datos fotocatalíticos no demuestran este detrimento, lo que pone de manifiesto la importancia de la superficie específica en los sistemas estudiados, particularmente en presencia de EDTA.
- A pesar de que los fotocatalizadores platinizados no fueron más eficientes en los sistemas en ausencia de donador, los estudios han conducido a aclarar aspectos del mecanismo de reducción fotocatalítica de Cr(VI) como por ejemplo la falta de efecto del O₂, ya estudiada en los capítulos anteriores.
- En un marco más general, para usar estos nuevos fotocatalizadores, hay que tener muy en cuenta que la actividad depende de cada sistema particular y ver si la platinización provoca una real mejoría en el proceso. Esto incluye a los sistemas con Cr(VI), ya que dependiendo de qué especies orgánicas lo acompañen, la eficiencia de la reducción puede tener grandes variaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] M. S. Wrighton, P.T. Wolczanski, A.B. Ellis, *J. Solid State Chem.* 22, 17 (1977).
 - [2] Y. Nosaka, K. Norimatsu y H. Miyama, *Chem. Phys. Letters* 106, 1,2, (1984).
 - [3] H. Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 87, 1417, (1983).
 - [4] K.H. Stadler, H.P. Boehm, *Proc. 8 Int. Congress on Catal.* Berlin 803, (1984).
 - [5] B. Ohtani, M. Kakimoto, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70, 265, (1993).
 - [6] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2239, (1978).
 - [7] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouveau J de Chemie* 4, 11, (1980).
 - [8] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103,6324, (1981).
 - [9] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 78, 3659, (1982).
 - [10] E. Borgarello, E. Pellizzetti, *La Chimica e L'industria* 65, N.7-8, (1983).
 - [11] J.S. Curran, J. Doménech, N. Jaffrezic-Renault, R. Philippe, *J. Phys. Chem.* 89, 957, (1985).
 - [12] S. Sato, *J. Catal.* 92, 11, (1985).
 - [13] Ch. Xi, Z. Chen, Q. Li, Z. Jin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87, 249, (1995).
 - [14] J.C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D.L. Perram, *Wat. Res.* 31, 429 (1997).

-
- [15] B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, S. Sato, *J. Phys. Chem. B* 101, 3349, (1997).
- [16] F. Li, X. Li; *Chemosphere* 48, 1103, (2002).
- [17] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, *Wat. Res.* 33, N°5, 1173, (1999).
- [18] M. Sadeghi, W. Liu, T.G. Zhang, P. Stavropoulos, B. Levy, *J. Phys. Chem. B* 100, 19466, (1996).
- [19] J. Falconer, K. Magrini-Bair; *J. of Catal.* 179, 171, (1998).
- [20] S. Hwang, M. Churl Lee, W. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 49, (2003).
- [21] J.R. Darwent, A. Mills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 78,359, (1982).
- [22] J.M Herrmann, W. Mu, P. Pichat, in *Heterogenous Catalysts and Fine Chemical II*, Guisnet, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Duprez, D., Perot, G. Manuel, R. Eds., Elsevier, Amsterdam (1991).
- [23] K. Kogo, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Phys. Chem.* 84, 1705 (1980).
- [24] D. Bockelmann, M. Lindner, D.W. Bahnemann, *Fine Particles Science Technology*, NATO ASI Series 3, Hight Technology, Vol 12, E. Pelizzetti, Ed., Kluwer: Dordrecht, 675 (1996).
- [25] M. Lindner, J. Theurich, D.W. Bahnemann, *Wat. Sci. Tech.*, 35 (1997) 79.
- [26] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.* 95, 735, (1995).
- [27] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse, *J. Phys. Chem.* 89, , 626, (1985).
- [28] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Phys. Chem.* 90,6028, (1986).
- [29] M.J. Esplandiu, L.B. Avalle, V.A. Macagno, *Electrochem. Acta*, 40 N°16, 2587, (1995).
- [30] A. Wold, *Chem Mater*, 5,280,(1993).
- [31] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, 95, 735 (1995).
- [32] A.C. Arango, S.A. Carter, Charge transfer in photovoltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO₂ particles. *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1698-1700 (1999).
- [33] A. Imanishi, E. Tsuji, Y. Nakato, Dependence of the work function of TiO₂ (rutile) on crystal faces, studied by a scanning Auger microprobe. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2128-2132 (2007).
- [34] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, Editor D.R. Lide, 73^a edition, 12, 109 (1992)
- [35] J. Disdier, M. Herrmann, P. Pichat, *J. Chem. Soc. Faraday Tran.* 1, 79, 651, (1983).
- [36] Tamura, H., Yoneyama, H., Iwakura, C., Sakamoto, H., Murakami, S. *J. Electroanal. Chem.*, 80, 357 (1977).
- [37] Gerischer, H., *J. Electroanal. Chem.*, 58, 263 (1975).
- [38] Ch. Mou Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5230, (1992).
- [39] H. Tamura, H. Yoneyama, C. Iwakura, H. Sakamoto, S. Murakami, *J. Electroanal. Chem.* 80, 357, (1977).
- [40] D. Tafalla, P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.* 237 (2), 25, 225, (1987).
- [41] H. Kobayashi, H. Yoneyama, Tamura, *J. Electrochem. Soc.* 130, 1706, (1983).

-
- [42] D. Uner, N. Tapan, I. Osen, M. Üner, *Applied Catal. A: General* 251, 225, (2003).
- [43] C. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148, 169, (2002).
- [44] Courbon, H., Herrmann, M., Pichat, P., *J. Phys. Chem.*, 88, 5210 (1984).
- [45] Kobayashi, T., Yoneyama, H. Tamura, H., *J. Electrochem. Soc.* 130, 1706 (1983).
- [46] Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B* 101, 4265, (1997).
- [47] Carina Emilio, *Eliminación de ácidos oligocarboxílicos por Fotocatálisis Heterogénea y otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2006).
- [48] M.J. Cardone, J. Compton, *Analytical Chemistry*, 24, 1903, (1952).
- [49] E.B. Sandell, *Chemical Analysis Vol. 3: Colorimetric Metal Analysis*, Interscience Publishers, Inc., New York, third edition, p875, (1959).
- [50] E.B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metal*, Third edition, Interscience Publishers, 1959, p726.
- [51] G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 138, 79, (2001).
- [52] *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Texto Colectivo elaborado por la Red CYTEDVIII-G, La Plata, Argentina, M. A. Blesa (Editor), (2001).
- [53] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 345, (1985).
- [54] T. N. Angelidis, M. Koutlemani, I. Poulios, *Applied Catal. B: Env.* 16, 347, (1998).
- [55] Berdnikov, V.M.; Zhuravleva, O.S. *Russ. J. Phys. Chem.* 46 (10) 1521-3 (1972).
- [56] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, Ch. Xi, X. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 81, 177 (1994).
- [57] M. Koudelka, J. Sánchez, J. Augustynski; *J. Phys. Chem.*, 86 N°22, (1982).
- [58] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 113, 181, (1998).
- [59] J. Yang, Y. Kim, Y. Shul, C. Shin, T. Lee; *Appl. Surf. Science* 121/122, 525, (1997).
- [60] I. Izumi, F.F. Fan, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 85, 218 (1981).
- [61] A. Fernandez, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipse, J.M. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain, *J. Phys. Chem.* 99, 3303 (1995).
- [62] E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Solid State Chem.* 122, 309, (1996).
- [63] W. Dunn, J. Bard, *Nouveau J. de Chemie*; 5 N°12, 651, (1981).
- [64] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [65] M. C. Hidalgo, G. Colón, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148, 341, (2002).
- [66] B. Sun, A.V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir*, 19, 3151, (2003).
- [67]. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, *Surface Area and Porosity*, Academic Press, London,

1991.

- [68]. G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 138, 79 (2001).
- [69] M.C Hidalgo, G. Colón, J.A.Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 341 (2002).
- [70] A. V. Vorontsov, E. N. Savinov, J. Zhensheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 125, 113, (1999).
- [71] Y. Li, G. Lu, S. Li; *Appl. Catal. A: General* 214, 179, (2001).
- [72] R. Memming, *Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Topics in Current Chemistry* 143 Springer Verlag, Berlin (1988).
- [73] H. Gerischer, *Electrochem. Acta*, 38 No. 1, 3, (1993).
- [74] Dellien, I.; Hall, F.M.; Hepler, L.G. *Chemical Reviews*, Vol 76, 3, 283-310, (1976).
- [75] J. Schwitzgebel, J.G. Ekerdt, F. Sunada, S.E. Lindquist, E. Heller, *J.Phys. Chem. B*, 101, 2621 (1997).
- [76] N. Hykaway, W.M Sears, R. Morisaki, *J. Phys. Chem.*, 90, 4429, (1986).
- [77] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I. Litter, M.A. Grela, *J. Phys. Chem. C* 112, 16532-16538, (2008).
- [78] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 3323 (1994).
- [79] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 3315 (1994).
- [80] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.* 38, 2429, (2003).
- [81] K. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 94, 8222-8226, (1990).
- [82] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir*, 22, 3060-3613 (2006).
- [83] S. Boujday, F. Wunsch, P. Portes, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 421, (2004).
- [84] Y. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 51, (2004).
- [85] Y. V. Kolen'ko, A. V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 172, 19, (2005).
- [87] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- [88] J. Torres, S. Cervera-March, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3857 (1992).
- [89] L. Murruni, G. Leyva, M. Litter, *Catalysis Today*, 129, 127-135, (2007).
- [90] L. Murruni, F. Conde, G. Leyva, M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 84, 563-569 (2008).

-
- [91] M.I. Litter, *Treatment of chromium, mercury, lead, uranium and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis*, artículo de revisión invitado, in *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 36 - Photocatalytic Technologies”, H. De Lasa, B. Serrano (Eds.), Elsevier, (2009) 37-67.
- [92] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78, 3659 (1982).

Conclusiones generales

Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2

5.1. RESUMEN DE RESULTADOS OBTENIDOS

Los estudios realizados permitieron establecer el régimen cinético y el mecanismo de reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III). De esta forma pudo determinarse que la reducción se produce mediante sucesivas transferencias monoelectrónicas.

También pudo establecerse que la fotocatalisis de Cr(VI) no es afectada por el O_2 .

Estos dos resultados son de suma importancia para el conocimiento de estos sistemas.

Se consiguió además determinar la capacidad como donores de electrones del ácido oxálico y del EDTA, sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades fotocatalíticas, para la reducción mencionada, en diferentes condiciones experimentales, de óxidos de titanio modificados con hierro y con platino. También se pudieron sacar conclusiones acerca de en qué casos es conveniente el reemplazo de los fotocatalizadores empleados habitualmente por las nuevas muestras.

Se resumen a continuación los experimentos y los resultados obtenidos en este trabajo.

5.2. RÉGIMEN CINÉTICO

Se estudió el comportamiento cinético de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por F.H. con radiación UV empleando distintas muestras de TiO_2 como fotocatalizadores. Los tipos de sistemas estudiados pueden agruparse en tres clases.

En primer lugar se utilizó P25, en experimentos que se realizaron a pH 2 y 3, en ausencia de donador, en presencia de EDTA y en presencia de ácido oxálico, con los sistemas abiertos al aire en equilibrio atmosférico. En el caso del ácido oxálico los experimentos también se hicieron bajo N_2 . Los resultados mostraron que la remoción de Cr(VI) es parcial en ausencia de donores con una eficiencia levemente mayor a pH 2. La reducción de Cr(VI) se incrementa en presencia de ácido oxálico a pH 2 pero no a pH 3. El EDTA mejora de forma muy sensible la eficacia del proceso a

ambos pH. El régimen cinético a pH 2 es de primer orden en todas las condiciones de trabajo, mientras que a pH 3 es biexponencial. Sin embargo la cinética podría ser biexponencial a ambos pH, no pudiéndose separar ambas curvas a pH 2 dada la alta rapidez de la reacción. En los sistemas con ácido oxálico se observó que el O₂ no influye en la rapidez de la reacción.

En la segunda clase de sistemas se emplearon como fotocatalizadores muestras de TiO₂ puro (P25 y sg), y muestras de Fe/TiO₂ con diferentes cargas de Fe (0,5% y 5%), obtenidas por impregnación (a partir de Fe(NO₃)₃ y Fe(acac)₃) y por sol-gel. Los experimentos se hicieron a pH 2 y 6,6, en ausencia de donores, en equilibrio atmosférico y bajo N₂. Los experimentos a pH 2 se repitieron en presencia de EDTA. De nuevo la reducción de Cr(VI) es baja en ausencia de donores, incrementándose de forma muy marcada en presencia de EDTA. La cinética observada en estos sistemas nuevamente es biexponencial aunque con tendencia a la monoexponencialidad a pH 2 en presencia de EDTA. No se observaron diferencias por la presencia o ausencia de O₂.

En el tercer tipo de sistemas se utilizaron muestras de TiO₂ puro (P25 y UV100) y muestras de Pt/TiO₂ con dos cargas de Pt (0,5% y 1%) obtenidas por fotodeposición de Pt sobre P25 y UV100. Los experimentos se llevaron a cabo a pH 3, en ausencia de donador y en presencia de EDTA, en equilibrio atmosférico y bajo N₂. La remoción de Cr(VI) es parcial en ausencia de EDTA y total en la mayoría de los sistemas con EDTA. Nuevamente el régimen cinético ajusta a un modelo biexponencial con tendencia a la monoexponencialidad cuando hay EDTA presente. Tal como ocurrió en las dos clases de sistemas anteriores, tampoco se observaron diferencias por la presencia o ausencia de O₂.

Analizando las tres clases de sistemas en conjunto puede concluirse que el agregado de EDTA aumentó la eficiencia del proceso en todos los casos en los que fue ensayado como donador de electrones. El ácido oxálico, en cambio, fue eficiente como donador a pH 2, pero no a pH 3. Comparando ambos compuestos orgánicos, el EDTA siempre fue más eficiente que el ácido oxálico. Esta diferencia, como se explicó oportunamente, puede ser una consecuencia de la diferente complejidad de ambas moléculas como consecuencia de lo cual originan distinta cantidad de intermediarios en su ruta de oxidación. No obstante, en ambos casos la mejora de la eficiencia se debe al reemplazo de la hemirreacción de oxidación del agua por la correspondiente a la del donador orgánico, cinéticamente más favorable, inhibiendo así el proceso de cortocircuito de reducción y oxidación sucesiva de las especies de Cr por electrones y huecos.

El decaimiento de Cr(VI) sigue, en casi todos los sistemas estudiados, una cinética biexponencial, poniendo así de manifiesto la presencia de dos mecanismos simultáneos que pueden denominarse procesos 1 y 2. El proceso 1 transcurre con mayor velocidad que el proceso 2. El aporte de cada uno a la reducción de Cr(VI) es variable y depende de condiciones tales como el pH, la presencia o ausencia de donores orgánicos y el tipo de catalizador. El carácter biexponencial de la

cinética disminuye al disminuir el pH, lo que evidenciaría la presencia de dos clases de sitios activos en la superficie de las muestras estudiadas, con distinta sensibilidad a la acidez del medio. Los sitios activos de tipo 1 son eficientes al menos hasta pH 6,6, mientras que los sitios activos de tipo 2 pierden efectividad a pH mayor que 2. Bajo la suposición de que a pH menor o igual que 2 ambos sitios son igualmente eficientes, las constantes de velocidad de los mismos se igualarían a dicho pH y el proceso adquiriría carácter monoexponencial tal como marca la tendencia observada experimentalmente. No obstante, las velocidades específicas podrían tener diferencias muy pequeñas y generar así un decaimiento biexponencial que experimentalmente quede “enmascarado” como monoexponencial.

De este modo, los decaimientos cinéticos permiten asegurar que el Cr(VI) no sigue una cinética langmuiriana, lo que implica una diferencia con muchos sistemas fotocatalíticos.

La presencia o ausencia de oxígeno molecular no afecta la fotocatalisis de Cr(VI), lo cual convierte a este ión metálico en un caso particular, marcando una diferencia importante con otros iones metálicos. Esta independencia del oxígeno se observó en todos los sistemas estudiados constituyendo un resultado de gran importancia.

5.3. MECANISMO

Los experimentos empleando P25 como fotocatalizador, sin donador y con EDTA, a pH 2 y 3, correspondientes a la primera clase de sistemas descritos más arriba, se repitieron monitoreando el proceso mediante espectroscopía de RPE. Esta técnica también se aplicó sobre sistemas con ácido oxálico a pH 1,5. De esta forma, la cinética de tipo biexponencial observada para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a la que se hizo referencia en la sección anterior, pudo verificarse por experimentos de RPE en los cuales se detectó simultáneamente Cr(V) y Cr(V)-EDTA. Estos resultados avalan la existencia de al menos dos mecanismos paralelos por los cuales el Cr(VI) se reduce fotocatalíticamente, uno de los cuales implica la formación de Cr(V)-EDTA. La detección de estas especies de Cr(V) también apoya el mecanismo de reducción secuencial en tres etapas de un electrón. Además, la evolución con el tiempo de la señal RPE de Cr(V) en los sistemas con ácido oxálico ajusta satisfactoriamente al mecanismo propuesto.

El diferente decaimiento de la señal de RPE del complejo Cr(V)-Ox bajo irradiación y en la oscuridad demuestra que también es degradado por los electrones de la banda de conducción.

Estos resultados, tomados en conjunto, sugieren que la ruta en etapas monoelectrónicas podría representar un comportamiento general sobre partículas de TiO₂ irradiadas.

5.4. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE TITANIO MODIFICADOS CON METALES

Las nuevas muestras estudiadas presentaron un comportamiento variable.

En el caso de las modificadas con Fe, las preparadas por el método de impregnación sobre P25 resultaron más eficientes que las sintetizadas mediante el método sol-gel. Sin dudas, la conservación de la estructura de P25 es un factor crítico para este resultado.

En cuanto al contenido de Fe, las muestras con un bajo contenido del metal originan conversiones finales mayores. Un nivel de fotocorrosión directamente proporcional el contenido de Fe podría ser el responsable de este fenómeno.

Todas las muestras modificadas con Fe y también la muestra sg pura fueron menos eficientes que P25 en todos los sistemas en que fueron estudiadas.

Las muestras platinizadas, en los sistemas sin donador orgánico, se comportaron de forma análoga a las modificadas con Fe, siendo más activas las de menor contenido del metal y todas menos eficientes que P25. Las de base P25 fueron más activas que las de base UV100 en todas sus variantes. La muestra UV100 fue significativamente más activa que sus formas platinizadas.

El agregado de EDTA acelera sensiblemente la reducción con todos los fotocatalizadores. La muestra P25 continúa siendo más activa que todas las modificadas con Fe, pero el incremento relativo de la actividad de las muestras obtenidas por impregnación es mayor al de las obtenidas por sol-gel. Esto constituye un nuevo elemento a favor del papel crítico que juega en fotocatalisis la estructura de P25. Sin embargo, la máxima eficiencia fotocatalítica la presentaron los óxidos Pt/UV100. Este hecho podría estar originado en el efecto conjunto de la alta superficie específica, la gran porosidad y el pequeño tamaño de partícula de la muestra UV100, combinada con la presencia de Pt y de EDTA. El metal generaría una interfase, en un medio donde no la hay (UV100 es anatasa pura), con la consecuente barrera de Schottky que disminuiría la recombinación e^-/h^+ . Además, el Pt podría modificar el complejo equilibrio $TiO_2 - Cr(VI) - EDTA$ y la formación de complejos de transferencia de carga oportunamente citados [1].

La eficiencia del proceso en todos los casos aumenta al disminuir el pH, tal como fue observado por otros autores [2-4 y referencia allí citadas] siendo esto consistente con el decaimiento biexponencial en base a dos sitios activos con diferente respuesta a los cambios de acidez.

Como se mencionó oportunamente, la baja velocidad de reducción de Cr(VI) en ausencia de donores y el notable aumento de la misma con el agregado de EDTA constituye una nueva prueba de la dependencia mutua, en Fotocatalisis Heterogénea, de los procesos oxidativos y reductivos, y de las posibilidades de emplear el método en sistemas complejos reales donde se encuentran simultáneamente metales disueltos y contaminantes orgánicos.

Una conclusión que trasciende a los sistemas estudiados en esta Tesis, es que dado el gran número de variables en juego, no es posible, en general, predecir el comportamiento fotocatalítico a partir de las propiedades superficiales, estructurales y fotofísicas de los fotocatalizadores, sino que su actividad como tales debe ser evaluada para cada conjunto de contaminantes y condiciones de trabajo en particular. Un ejemplo de este hecho es la gran actividad mostrada por las muestras Pt/UV100 en los sistemas con EDTA, a pesar de que las medidas de CRMT indicaban un detrimento de la generación de pares e^-/h^+ y un aumento de su recombinación por efecto de la platinización.

5.5 APLICACIÓN TECNOLÓGICA

La aplicación práctica de la FH depende de la eficiencia de la misma en el proceso particular y de los costos, los cuales están asociados al consumo energético y al equipamiento. En general, resulta conveniente a bajas concentraciones de contaminantes y volúmenes reducidos. Sin embargo, cuando se dan estas condiciones puede ser muy útil para eliminación de contaminantes resistentes a otros métodos de tratamiento

En el caso puntual de la FH con UV100/Pt para la eliminación de Cr(VI) y EDTA, dependiendo de la escala del proceso y de las características del efluente, a pesar del alto costo del Pt, podría ser conveniente el empleo de las muestras platinizadas. Dado que la carga metálica del óxido en la reducción de Cr(VI) no es relevante, lo más adecuado sería optar por las muestras con 0,5 % de Pt.

En un marco más general, para usar estos nuevos fotocatalizadores, hay que tener muy en cuenta, como ya se destacó, que la actividad depende de cada sistema particular. Además, debe analizarse si la modificación provoca una real mejoría en el proceso. Esto incluye a los sistemas con Cr(VI), ya que dependiendo de qué especies orgánicas lo acompañen, la eficiencia de la reducción puede tener grandes variaciones.

Como contrapartida, las muestras modificadas con Fe, al ser menos activas que P25 puro, no justifican el reemplazo de este último por ellas para la fotocatalisis de Cr(VI). No obstante, en virtud de lo expresado más arriba, esta conclusión es válida exclusivamente en el marco de las condiciones empleadas en los sistemas estudiados en esta Tesis.

El análisis de los resultados permitiría proponer que los procesos secuenciales de un electrón constituyen un comportamiento general de la reducción de metales y de otras especies empleando partículas de TiO_2 bajo irradiación tanto en presencia de donores como en su ausencia. Este concepto se ha visto poco reflejado en la literatura de los procesos fotocatalíticos y representa un logro fundamental para el avance del conocimiento de estos sistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I. Litter, M.A. Grela, *J. Phys. Chem. C* 112, 16532-16538, (2008).
- [2] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 89 (1999).
- [3] Y. Ku, I.L. Jung, *Water Res.*, 35, 135 (2001).
- [4] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M Stange, S.L. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776 (1993).