



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE FOTOCATALIZADORES HETEROGÉNEOS A
PROCESOS INDUCIDOS POR LA LUZ: FOTODEGRADACIÓN DE
CLOROPIRIDINAS CONTAMINANTES EN AGUAS Y FOTOOXIDACIÓN
SELECTIVA DE 2-PROPANOL

TESIS DOCTORAL

SILVIA LÓPEZ FERNÁNDEZ

CORDOBA 2011

TITULO: *Síntesis y aplicación de fotocatalizadores heterogéneos a procesos inducidos por la luz: fotodegradación de cloropiridinas contaminantes en aguas y fotooxidación selectiva de 2-propanol*

AUTOR: *Silvia López Fernández*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2011
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-694-9103-4

SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE FOTOCATALIZADORES HETEROGÉNEOS A
PROCESOS INDUCIDOS POR LA LUZ: FOTODEGRADACIÓN DE
CLOROPIRIDINAS CONTAMINANTES EN AGUAS Y FOTOOXIDACIÓN
SELECTIVA DE 2-PROPANOL

Los Directores

D. José María Marinas Rubio
Catedrático del Dpto. de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

D. Francisco José Urbano Navarro
Profesor Titular del Dpto. de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

D. Alberto Marinas Aramendía
Profesor Titular del Dpto. de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora por la Universidad de Córdoba.

Fdo: Silvia López Fernández
Córdoba a 01 de Febrero de 2011

D. Francisco José Urbano Navarro, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICO:

Que el presente Trabajo de Investigación. Titulado “Síntesis y aplicación de fotocatalizadores heterogéneos a procesos inducidos por la luz: fotodegradación de cloropiridinas contaminantes en aguas y fotooxidación selectiva de 2-propanol” que constituye la Memoria presentada por D^a Silvia López Fernández para optar al Grado de Doctora en Ciencias Químicas, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, bajo la dirección de los profesores D. José María Marinas Rubio, D. Francisco José Urbano Navarro y D. Alberto Marinas Aramendía.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba a 1 de Febrero de 2011

Fdo: Francisco José Urbano Navarro

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria forman parte de un Plan de Investigación subvencionado, con cargo a los Proyectos CTQ2008-013030 y CTQ2010-18126 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, cofinanciados con fondos FEDER. Asimismo, estas investigaciones han recibido la subvención de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, Proyectos de Excelencia P07-FQM-2695 y P08-FQM-3931 y P09-FQM-4781.

Quiero expresar mi agradecimiento a los directores de esta Tesis, D. José María Marinas Rubio, D. Francisco José Urbano Navarro y D. Alberto Marinas Aramendía, por su dedicación y esfuerzo en la elaboración y desarrollo, tanto de la parte experimental de la Tesis como de la presente memoria.

Asimismo quiero agradecer la colaboración del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química y de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, en cuyos laboratorios se han realizado algunos de los ensayos de caracterización.

Por supuesto, quiero agradecer el apoyo y el cariño recibido a todos mis compañeros, en especial a Jesús, Aga, Lucrecia, Dolores, M^a José, Verónica, Inés y Tomás con quienes he disfrutado de tantos buenos momentos, también a nuestro secretario D. Rafael Barbudo, a todos los profesores y a cada una de las personas que han pasado por el Departamento de Química Orgánica durante todos estos años.

Y finalmente, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia, especialmente a mis padres, mis hermanos y mi novio Manuel, por el apoyo constante que me han brindado durante todos estos años.

A todos muchísimas gracias de corazón.

A MIS PADRES
con mucho cariño

PLAN DE TRABAJO

La presente memoria se enmarca dentro de una Línea de Investigación desarrollada en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, relativa a la Fotocatálisis, la síntesis y aplicación de fotocatalizadores heterogéneos.

El Plan de Investigación se fundamenta en el desarrollo de fotocatalizadores mejorados mediante la incorporación de una fase fotoactiva primaria (TiO_2 , ZnO ó V_2O_5) sobre un soporte zeolítico y, posteriormente, la incorporación de un metal (Pt, Ag ó Au), que mejore las propiedades finales del fotocatalizador; para posteriormente evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados en la fotooxidación selectiva, en fase gaseosa, de 2-propanol a acetona. Finalmente, nos planteamos estudiar el proceso de fotodegradación (mineralización) de compuestos orgánicos clorados, tomando como sustratos modelo la 3-cloropiridina y otros compuestos relacionados.

El plan de trabajo a seguir durante el desarrollo de la presente de Memoria se puede esquematizar en dos puntos:

- *Síntesis, Caracterización y Evaluación de los Fotocatalizadores*
- *Destrucción Fotocatalítica de Cloropiridinas en Agua*

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Con el fin de aplicarlos al proceso de fotooxidación en fase gaseosa del 2-propanol, se sintetizará una serie de fotocatalizadores que serán caracterizados y ensayados en el proceso anteriormente descrito. El desarrollo de este punto del plan de Trabajo podría esquematizarse de la siguiente forma.

1- Elección del soporte zeolítico y ensayos en blanco

Como soporte se emplearán una zeolita ZSM-5 con dos relaciones Si/Al distintas (17 y 63), y una zeolita FAU con relaciones Si/Al 4.7 y 62. Se realizarán los ensayos en blanco pertinentes para determinar si el soporte zeolítico por sí solo presenta alguna actividad fotocatalítica en el proceso.

2- Incorporación del fotocatalizador al soporte zeolítico

Se procederá a incorporar el componente fotocatalíticamente activo (TiO_2 , ZnO ó V_2O_5) al soporte zeolítico mediante precipitación a partir de una solución precursora.

3- Caracterización de los sólidos sintetizados

Los sólidos sintetizados se caracterizarán tanto desde el punto de vista textural como estructural mediante técnicas físicas como Fisisorción de N_2 , FT-IR, FT-Raman, UV-Vis, XRD, ICP-MS, SEM y TEM.

4- Fotooxidación del 2-propanol en fase gaseosa

Los catalizadores sintetizados se ensayarán en el proceso de fotooxidación de 2-propanol en fase gaseosa. En primera instancia será un proceso de 'screening' que permitirá elegir los sólidos que muestren los mejores resultados, para posteriores ensayos.

5- Incorporación de un metal a los catalizadores seleccionados

A los sólidos seleccionados anteriormente se les incorporará un metal (Au, Ag o Pt) con el fin de mejorar sus propiedades como fotocatalizadores. Los sólidos así obtenidos se caracterizarán mediante las técnicas ICP-MS, SEM, TEM, UV-Vis, S_{BET} , XRD, etc.

6- Fotooxidación del 2-propanol en fase gaseosa sobre los sistemas con metal incorporado

Finalmente, los catalizadores que incorporan tanto el semiconductor como el metal sobre el soporte zeolítico se ensayarán en el proceso de fotooxidación selectiva del 2-propanol

en fase gaseosa, estudiándose no sólo la fotoactividad sino la selectividad hacia la fotooxidación, en contraposición con la fotomineralización del alcohol a CO₂ y H₂O.

DESTRUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CLOROPIRIDINAS EN AGUA

1- Ensayos previos y en blanco

Caracterización del catalizador TiO₂ (Degussa P25), empleado como referencia.

Referente al sistema de reacción, se estudiará el alcance del proceso de fotólisis directa (sin fotocatalizador) y se optimizarán los procedimientos de reacción (concentración del contaminante, tiempos de pre-adsorción, toma de muestras, etc.).

Se pondrá a punto el programa cromatográfico que permita el análisis de muestras mediante HPLC y detección mediante un detector de Conductividad Iónica y/o DAD.

2- Estudio cinético de la fotodegradación de la 3-cloropiridina sobre TiO₂ (P25)

Se estudiará la cinética de la fotodegradación de la 3-cloropiridina, mediante su fotodegradación en disoluciones de concentración variable. Como resultado, se propondrá la ecuación cinética resultante del proceso.

3- Estudio del grado de mineralización de la 3-cloropiridina

Seguidamente, se estudiará el proceso de mineralización del compuesto contaminante, esto es, su transformación en CO₂, H₂O, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, y/o NH₄⁺. La cuantificación del CO₂ liberado se seguirá mediante *i*) análisis del carbono orgánico total (COT) remanente en la solución o *ii*) seguimiento en-línea de su evolución a través de un sistema GC-FID dotado de un metanizador. Por otro lado, el resto de iones se determinarán mediante HPLC con detector de Conductividad Iónica.

4- Determinación de Intermedios de reacción y estudios mecanísticos

La determinación de los posibles intermedios de reacción, previos a la mineralización total del contaminante, se realizará mediante microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (SPME-GC-MS). Los intermedios de reacción detectados, junto con las cinéticas del proceso, nos permitirán establecer un mecanismo para la fotodegradación catalizada de piridinas cloradas.

5- Ampliación del estudio a otras piridinas cloradas

Los estudios anteriores podrán extenderse a otras piridinas cloradas, en las que los átomos de cloro se encuentren en distintas posiciones del anillo de piridina (2-cloropiridina) o existan simultáneamente varios átomos de cloro en la molécula (2,3-dicloropiridina).

6- Ampliación del estudio a otros fotocatalizadores

Eventualmente, se podrá extender el estudio de la fotodegradación de piridinas cloradas a otros catalizadores sintetizados en nuestro laboratorio, que serán debidamente caracterizados.

ÍNDICE

CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN A LA FOTOCATÁLISIS	1
I.1 LA FOTOCATÁLISIS EN EL CONTEXTO DE LA QUÍMICA VERDE	3
I.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	5
I.2.A FUNDAMENTOS DE LA FOTOCATÁLISIS	5
I.2.B PROCESO DE RECOMBINACIÓN ELECTRÓN-HUECO.....	10
I.2.C PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO	13
I.2.D LÁMPARAS Y FOTOREACTORES EMPLEADOS EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	17
I.2.D.1 LÁMPARAS	17
I.2.D.2 REACTORES FOTOCATALÍTICOS.....	18
I.3 APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	21
I.3.A TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN	21
I.3.B PROCESOS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN SELECTIVA	25
I.3.B.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN	25
I.3.B.2 REACCIONES DE REDUCCIÓN	26
I.3.B.3 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO	27
CAPITULO II.- SÍNTESIS DE CATALIZADORES	29
II.1 INTRODUCCIÓN.....	31
II.1.A SEMICONDUCTORES	31
II.1.A.1 DIÓXIDO DE TITANIO, TiO ₂	32
II.1.A.2 PENTAÓXIDO DE VANADIO, V ₂ O ₅	34
II.1.A.3 ÓXIDO DE ZINC, ZnO.	34
II.1.B ZEOLITAS COMO SOPORTE	35
II.1.C MODIFICADORES	38
II.1.D MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES	38
II.1.D.1 EL SOPORTE CATALÍTICO	39
II.1.D.2 LA ESPECIE ACTIVA.....	39
II.1.E SEPARACIÓN DE FASES.....	42
II.1.F TRATAMIENTO TÉRMICO	42
II.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	43
II.2.A SISTEMAS SEMICONDUCTOR / ZEOLITA	44
II.2.A.1 CATALIZADORES DE TITANIO	44
II.2.A.2 CATALIZADORES DE VANADIO	45
II.2.A.3 CATALIZADORES DE ZINC	45
II.2.A.4 NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES	45
II.2.B SISTEMAS CATALÍTICOS METAL / SEMICONDUCTOR / ZEOLITA	46
II.2.B.1 MÉTODO DE FOTOREDUCCIÓN	47

II.2.B.2	MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	47
II.2.B.3	NOMENCLATURA	48

CAPITULO III.-FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DEL 2 PROPANOL EN FASE GASEOSA SOBRE SISTEMAS ZEOLÍTICOS DE TITANIO, VANADIO Y ZINC 49

III.1	INTRODUCCIÓN.....	51
III.2	PRIMER "SCREENING" PARA LA SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS MÁS ACTIVOS, BASADOS EN ZEOLITAS USY	51
III.2.A	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE TITANIO BASADOS EN LA ZEOLITA USY62	56
III.2.B	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE VANADIO BASADOS EN LA ZEOLITA USY62	63
III.2.C	INCORPORACIÓN DE FASE METÁLICA A LOS SISTEMAS BASADOS EN LA ZEOLITA USY62	67
III.2.C.1	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN Ti-USY62.....	67
III.2.C.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN V-USY62	78
III.3	SEGUNDO "SCREENING" PARA LA SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS MÁS ACTIVOS BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5.....	87
III.3.A	CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZSM-5 CON TITANIO Y VANADIO	90
III.3.B	INCORPORACIÓN DE FASE METÁLICA A LOS SISTEMAS BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5.	96
III.3.B.1	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN Ti-ZSM63	96
III.3.B.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN V-ZSM63.....	104
III.4	COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CON PLATINO	110
III.5	RESUMEN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	112

ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 114

A.1.1.	ANÁLISIS ELEMENTAL MEDIANTE ICP-MS.....	114
A.1.2.	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO "SEM" Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN "TEM".	115
A.1.3.	FISISORCIÓN DE N ₂ A LA TEMPERATURA ABSOLUTA DE EBULLICIÓN	116
A.1.4.	ESPECTROSCOPIA UV-Vis.....	119
A.1.5.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RAMAN	122
A.1.6.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	123

ANEXO 2. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS 125

A.2.1.	DEFINICIÓN DE REACCIÓN MODELO	125
A.2.2.	FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DEL 2-PROPANOL	126
A.2.3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	128
A.2.4.	ENSAYOS PREVIOS	129

ANEXO 3. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA RELATIVA A LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS	131
A.3.1 ESPECTROSCOPIA UV-Vis DE LOS SISTEMAS CON ZINC	131
A.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS SISTEMAS CON ZINC.....	134
A.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE LOS SISTEMAS CON ZINC	135
A.3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (ICP-MS)	137
A.3.5 FISISORCIÓN DE N ₂ A LA TEMPERATURA ABSOLUTA DE EBULLICIÓN	141
A.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO “SEM” Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN “TEM”	157
CAPITULO IV.- ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA MOLÉCULA DE 3-CLOROPIRIDINA EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE TiO₂.....	161
IV.1 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE FOTODEGRACIÓ N	163
IV.1.A CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE FOTOCATALÍ SIS HETEROGÉNEA. CINÉTICA DE LANGMUIR- HINSHELWOOD.	164
IV.1.B PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA CINÉTICA DE REACCIÓ N	165
IV.1.C METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	168
IV.1.C.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	168
IV.1.C.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA ENSAYOS DE FOTOCATÁLISIS	169
IV.2 ESTUDIO DE DESAPARICIÓ N DE LAS CLOROPIRIDINAS.....	171
IV.2.A ESTUDIO DE MINERALIZACIÓ N DE LA 3-CLOROPIRIDINA	171
IV.2.B EVOLUCIÓ N DE LOS IONES	172
IV.2.C SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCIÓ N DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL	172
IV.2.D ESTUDIO DE PRODUCTOS INTERMEDIOS DE REACCIÓ N	173
IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓ N	174
IV.3.A CINÉTICA DE DESAPARICIÓ N DE LA 3-CLOROPIRIDINA.....	174
IV.3.B SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE MINERALIZACIÓ N DE LA 3-CLOROPIRIDINA.....	176
IV.3.C ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓ N: DETECCIÓN DE INTERMEDIOS.....	179
IV.3.D DEGRADACIÓ N DE OTRAS CLOROPIRIDINAS: PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓ N COMPETITIVOS	181
CAPITULO V.-CONCLUSIONES	187
CAPITULO VI.-PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS.....	193
CAPITULO VII.-BIBLIOGRAFÍA.....	197

CAPITULO I.-

INTRODUCCIÓN A LA FOTOCATÁLISIS

1.1 LA FOTOCATÁLISIS EN EL CONTEXTO DE LA QUÍMICA VERDE

A principios de los años 90 del siglo XX, Paul T. Anastas y colaboradores trabajaron en la EPA (Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos) para ayudar a los Químicos y la Industria Química en la prevención de la contaminación ambiental. En ese momento, surge el concepto de “Química Verde”, definida como el campo de la Química destinado al “*diseño de productos o procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas*”.

En 1998 Paul Anastas y John Warner escribieron el libro “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, que puede ser considerado como “la biblia” de la Química Verde (también llamada Química Sostenible) [1]. En él se exponen los famosos “Doce Principios de la Química Verde”, que son criterios que nos ayudan a valorar la influencia de un producto, reacción o proceso químico en el medio ambiente.

Los doce principios de la Química Verde, tal y como se extraen del libro de Anastas y Warner se enumeran a continuación [1]:

1. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de destruirlo una vez que se haya formado.
2. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso.
3. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan la toxicidad.

5. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.) y, en el caso de que se utilicen, se intentará que sean lo más inocuas posible.

6. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.

7. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección /desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son preferibles a los estequiométricos.

10. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que, al finalizar su función, no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir un seguimiento y control del proceso a tiempo real, previniendo la formación de sustancias peligrosas.

12. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se reduzca el peligro potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

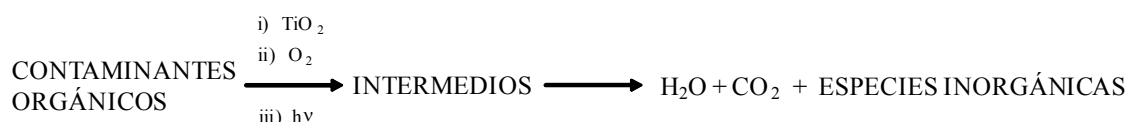
La fotocatalisis es un claro ejemplo de Química Verde. El propio nombre de la disciplina lleva implícito dos de los principios de la Química Verde. Por un lado, “foto” significa luz empleada para llevar a cabo reacciones, cumpliendo de esa forma con el 6º principio de la Química Verde relativo al uso racional de la energía. Por otro lado, la Catálisis, como se

indicó con anterioridad, está implícita en el 9º principio que establece la idoneidad de los procesos catalizados dentro del ámbito de la química verde [1,2].

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.2.A FUNDAMENTOS DE LA FOTOCATÁLISIS

Cuando se habla de fotocatálisis se hace referencia a una reacción catalítica que implica la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocatálisis, como ya se ha comentado anteriormente, es la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando como catalizador un semiconductor sensible a la luz. En este caso, se habla de fotocatálisis heterogénea porque las reacciones fotoquímicas transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La técnica permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la siguiente reacción global:



El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y un medio (líquido o gaseoso). En esta interfase hay una densidad de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-medio tiene la característica de que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado del medio como del lado del semiconductor.

Los semiconductores de interés en fotocatálisis son sólidos (generalmente óxidos) cuyos átomos forman una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos extendido por toda la red da lugar a una configuración de estados deslocalizados muy

próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura I.1. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos *permitidos*; cada uno de estos intervalos es una *banda de energía prohibida* (E_g) o en inglés *Band Gap*.

Para la fotocatalisis y para la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la *banda de energía prohibida* son la *banda de valencia* (BV), de menor energía, y la *banda de conducción* (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, HOMO y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

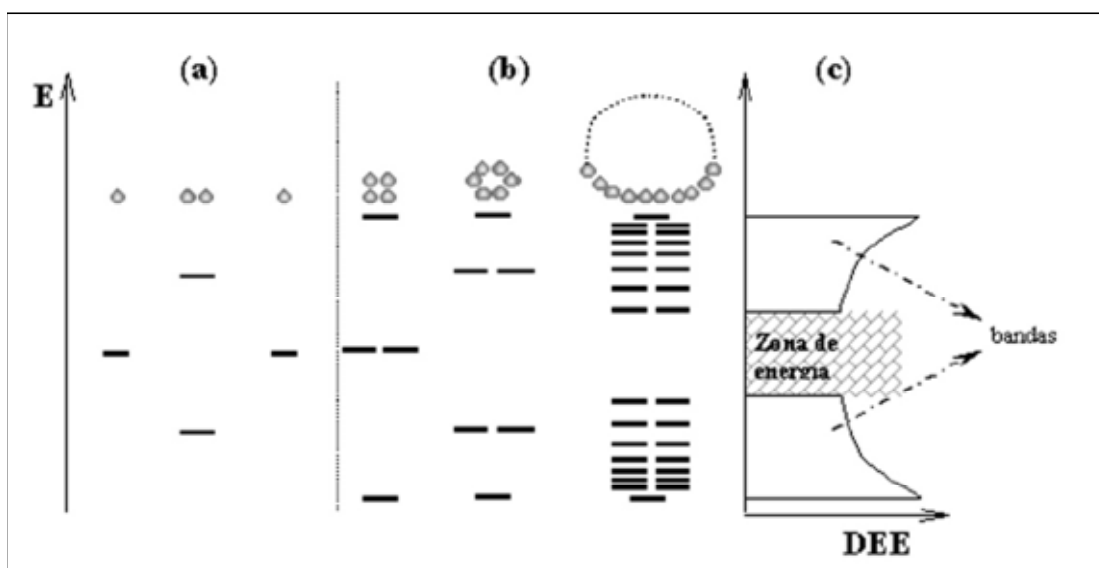


Figura I.1.- Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

La función de densidad de estados de energía (DEE) representa un cúmulo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía; hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. En el estado fundamental y a la temperatura 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía denominada *Energía de Fermi*, E_F , quedando los estados con energía mayor a la E_F desocupados.

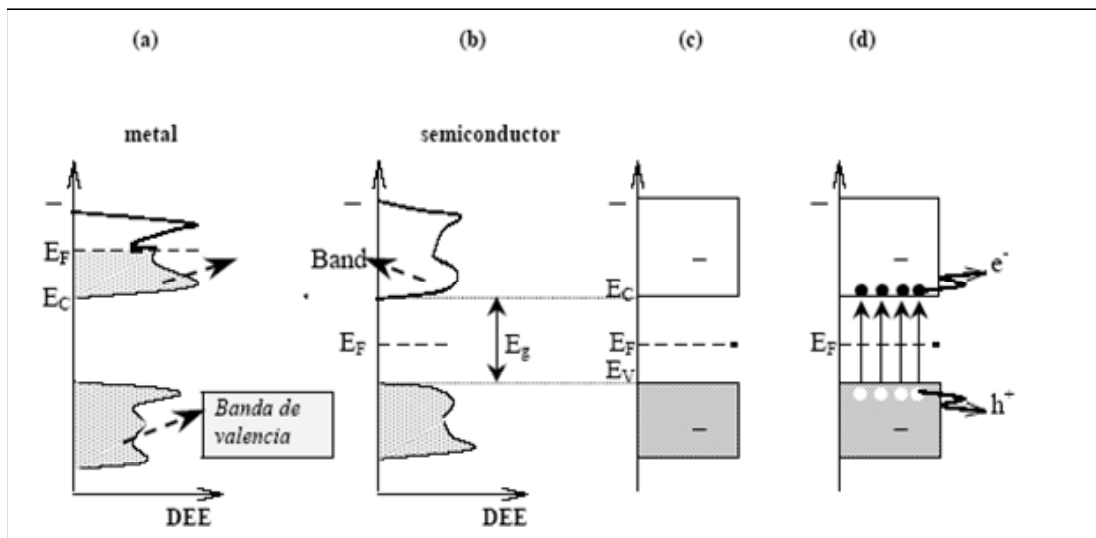


Figura I.2.- Estructura de bandas y distribución de electrones; (a) metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a $T \gg 0$ K. El color gris indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, el nivel de la Energía de Fermi, E_F , cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, éste cae en la banda de energía prohibida (E_g).

La diferencia entre un semiconductor y un aislante viene determinada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores, el valor de E_g es suficientemente pequeño como para excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) los electrones que pasan de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. Como se observa en la Figura I.2, en los metales estos portadores son

los electrones en la banda de conducción (a), mientras que en los semiconductores los portadores son los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia (d). Los electrones (e^-) y los huecos (h^+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Generalmente, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo.

En la Figura I.3 se ilustra el proceso fotocatalítico sobre el ejemplo de una partícula de TiO_2 . Cuando el TiO_2 es iluminado con fotones de energía igual o superior a la *Energía del Gap* (E_g), se produce una absorción de dichos fotones por parte del catalizador. Como consecuencia, tiene lugar un desplazamiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando en ésta huecos libres con carga positiva. De esta manera, se generan los pares electrón-hueco.

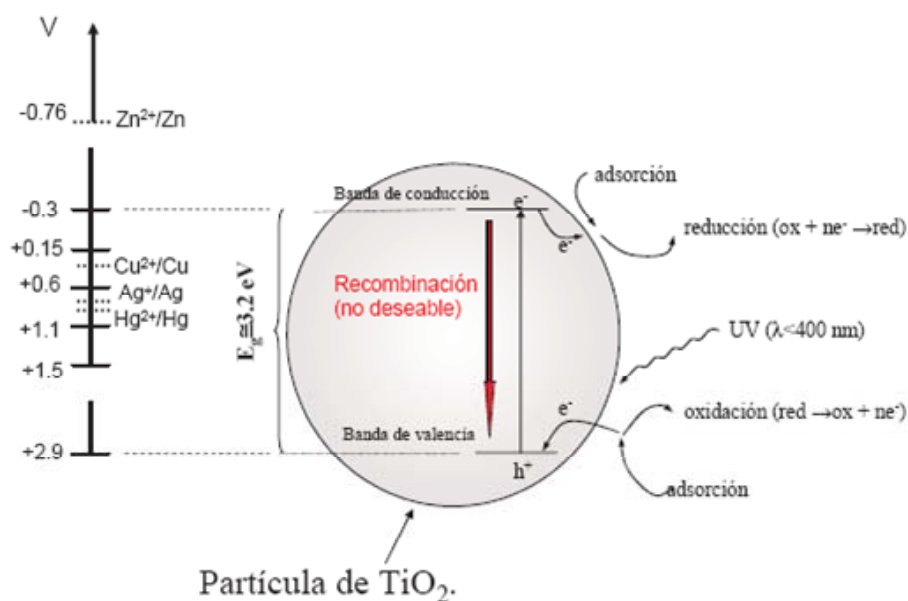
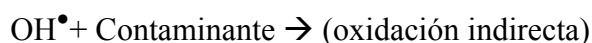
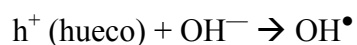
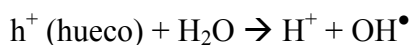


Figura I.3.- Esquema explicativo del proceso de fotocatalisis en una partícula de TiO_2

El proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción y por ello, es necesaria la presencia tanto de una especie oxidante como de una reductora [3]. La carga positiva (h^+) generada en la banda de valencia podrá intervenir en procesos

de oxidación, mientras que la carga negativa (e^-) resultante en la banda de conducción participará en procesos de reducción.

Los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o también pueden oxidar al contaminante a través de la generación de radicales hidroxilo mediante la interacción del hueco con una molécula de agua o con el anión OH^- . De esta manera, se puede hablar de una oxidación directa o indirecta:



En cuanto a la especie que se reducirá será, por lo general, el oxígeno disuelto en el agua. No obstante, como muestra la Figura I.3, toda especie cuyo potencial de reducción esté comprendido entre -0.3 y 2.9 eV (a pH=0) será susceptible de ser reducida. Así, se puede ver en la Figura I.3, cómo la fotocatálisis puede ser empleada para la recuperación de metales de las aguas a partir de los correspondientes iones, tales como Ag^+ o Hg^{2+} , por fotoreducción [2].

Por otro lado, conviene resaltar el papel fundamental que tiene el proceso de adsorción en la fotocatálisis heterogénea, pues todas las especies que intervienen en el proceso (el agua generadora de radicales hidroxilo y el oxígeno o sustancia reducible) deben encontrarse adsorbidos para que se produzca el proceso redox inducido fotoquímicamente.

I.2.B PROCESO DE RECOMBINACIÓN ELECTRÓN-HUECO

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor hacia su superficie. Asimismo, también se desplazan los huecos presentes en la banda de valencia. En la Figura I.4 se puede ver cómo tanto la reacción de oxidación como la de reducción se producen en la superficie del semiconductor.

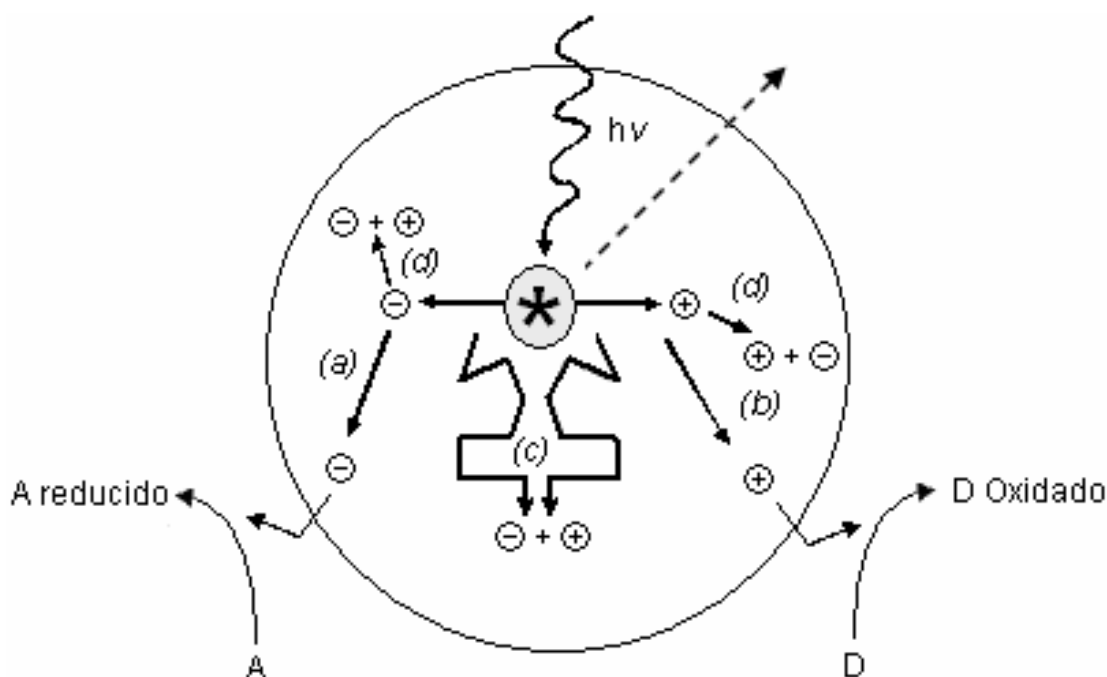
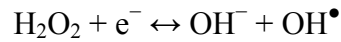
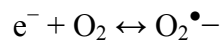


Figura I.4.- Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación

En el proceso fotocatalítico, los pares hueco-electrón (h^+ , e^-) generados deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (b y a, respectivamente). En el transcurso de su corto tiempo de vida (dada su inestabilidad), los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocátalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

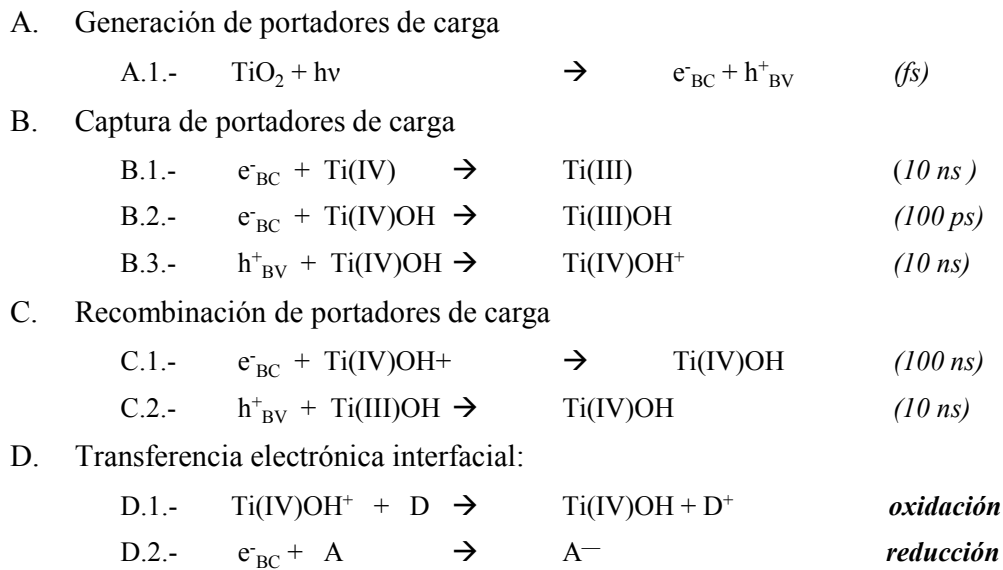
La captura de un electrón por parte de una especie **A** genera un anión radical $\mathbf{A}^{\bullet-}$, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie **D** genera un catión radical $\mathbf{D}^{\bullet+}$. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior del medio de reacción. Los electrones generados reaccionan generalmente con el oxígeno; dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido de hidrógeno para favorecer la reacción y con esto, la eficiencia global, según los siguientes procesos:



La recombinación electrón-hueco puede quedar inhibida por la presencia del oxígeno que rescata los electrones para formar especies superóxido $O_2^{\bullet-}$, que posteriormente pueden dar lugar a la forma protonada, el radical hidroperóxido HO_2^{\bullet} .

Resumiendo y con el objetivo de comprender el proceso de recombinación, en el Esquema I.1 se muestran los principales procesos electroquímicos producidos en la superficie de una partícula de TiO_2 iluminado.

La irradiación del TiO_2 con luz de energía superior a E_g , genera electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (A.1), siendo ambos rápidamente capturados en la superficie del semiconductor (los electrones de acuerdo a las reacciones B.1 y B.2 y los huecos según la ecuación B.3). Los electrones capturados permanecen como centros $Ti(III)$ (B.1) o como centros $Ti(III)OH$ (B.2). Los huecos capturados se presentan como centros $Ti(IV)OH^+$ (Reacción B.3) Estos portadores de carga capturados en la superficie son relativamente poco reactivos debido al proceso de recombinación. Aún así, tanto éstos, como los huecos libres pueden recombinarse con los electrones capturados en un tiempo entre 10^{-11} y 10^{-6} s, generando de nuevo la especie $Ti(IV)OH$ (ecuaciones C.1 y C.2). La especie anterior también puede formarse por oxidación de un substrato sobre los grupos $Ti(IV)OH^+$ según la ecuación D.1 [4].



Esquema I.1.- Principales procesos electroquímicos producidos en la superficie de una partícula de TiO₂ iluminada. Entre paréntesis se muestra el tiempo en el que transcurre cada proceso electroquímico.

Para conseguir una conversión fotoquímica efectiva, es necesario retrasar la recombinación del par electrón-hueco. Para ello, hay que capturar el electrón, el hueco, o ambos, antes de su combinación. Un proceso tan rápido sólo puede tener lugar si las especies que retendrán al electrón o al hueco se hallan adsorbidas sobre la superficie del catalizador previamente a la llegada del fotón al semiconductor [5,6].

Debido a la rápida recombinación entre electrones y huecos fotogenerados, el TiO₂ tiene el inconveniente de un bajo rendimiento cuántico (número de procesos que tienen lugar por fotón absorbido) que es normalmente inferior a 0.05%. Este hecho causa un elevado desaprovechamiento de la luz irradiada sobre el semiconductor. En la actualidad, se están dirigiendo grandes esfuerzos a la mejora de la eficiencia de los procesos de separación de cargas, con el fin de disminuir la recombinación electrón-hueco. En este sentido, algunos de los estudios realizados están basados en:

i) Iluminación periódica controlada, dando tiempo a que se desarrollen los procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema.

- ii) A través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente. Se extraen electrones fotogenerados del TiO_2 mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, aumentando de esta manera el tiempo de vida de los huecos.
- iii) Dopando el TiO_2 con metales como Ag, Au, Cu, Fe (<5% en peso), Pt, Sn, Zn, o Zn + Fe, que según su tipo y forma de incorporación pueden actuar como mediadores de la transferencia de carga interfacial o como centros de recombinación de las cargas fotogeneradas, por lo que su efecto en la velocidad de reacción puede ser tanto positivo como negativo.
- iv) Otra posible solución al problema es el uso de materiales mixtos (composites) como $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ o TiO_2/ZnO que permiten una separación de cargas fotogeneradas, mediante la acumulación de los electrones en uno de los materiales y de los huecos en el otro [4,7].

I.2.C PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO

En el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado influye un gran número de parámetros tanto cualitativa como cuantitativamente y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del mismo. A continuación y de forma resumida se enumeran algunos parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico:

- i) *Flujo de fotones absorbidos*. La cinética del proceso fotocatalítico se ve influenciada por la concentración de cargas en el semiconductor, que dependerá del *flujo de fotones absorbidos* por el catalizador. Este flujo fotónico dependerá de múltiples factores, pero principalmente de la naturaleza de la fuente de radiación, la geometría del sistema y las características ópticas del medio de reacción.
- ii) El *pH* es un importante factor a considerar pues condiciona las propiedades de la superficie del fotocatalizador y el tamaño y formas de los compuestos a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

El punto isoeléctrico del TiO_2 (P25 de Degussa) en el cual la carga de la superficie es 0 es a pH 6.9. A pH ácido ($\text{pH} < 6.9$) la superficie del catalizador está cargada positivamente y a pH básico ($\text{pH} > 6.9$) la carga es negativa [3].

iii) *Características del catalizador.* En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Algunos de estos parámetros se discutirán más adelante en el capítulo dedicado a síntesis de catalizadores. En particular, por lo que respecta al TiO_2 , se puede decir que la anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a su mayor capacidad de fotoadsorción del oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón, en comparación con las otras dos fases cristalinas (brucita y rutilo).

iv) *Intensidad de la radiación.* La Figura I.5 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de reacción de 1 a 0.5 significa que la recombinación de los pares electrón-hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el fotocatalizador no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación [8].

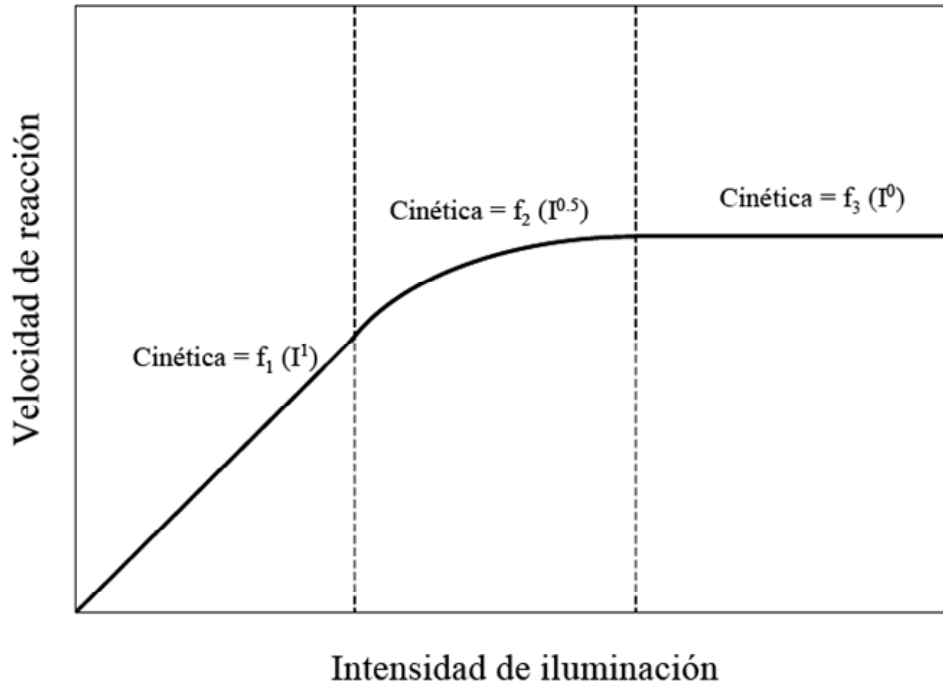


Figura 1.5.- Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

v) *Diseño del reactor.* Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del proceso.

vi) *Naturaleza y concentración del contaminante.* Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{1+KC}$$

donde (dC/dt) es la velocidad de mineralización, k es la constante cinética, K la constante de adsorción y C la concentración del contaminante. Esta ecuación describe un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta.

vii) *Aditivos*. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas sí tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares electrón-hueco.

Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que favorecen la reacción de oxidación responsable de la captura de electrones. En este sentido, cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar electrones, mayor será la velocidad del proceso [9]. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente.

Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. El papel del H_2O_2 en el proceso de fotocatalisis heterogénea es múltiple, ya que es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales hidroxilo, OH^\bullet . Además, es capaz de oxidar directamente a algunos de los intermedios formados, generando en el proceso radicales OH^\bullet adicionales. El peróxido de hidrógeno se usa en los procesos de fotooxidación homogénea, con radiación UV de longitud de onda entre 290 y 320 nm.

I.2.D LÁMPARAS Y FOTOREACTORES EMPLEADOS EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

I.2.D.1 LÁMPARAS

En la actualidad, existe una amplia variedad de lámparas que nos permite cambiar el intervalo de longitudes de onda requerido en un proceso fotocatalítico. Existen diferentes tipos de fuentes de iluminación:

i) *Lámparas de arco eléctrico* en las que la emisión se obtiene a través de la activación de un gas mediante una corriente de e^- acelerados por una descarga eléctrica. Este gas suele ser vapor de mercurio y/o xenón.

ii) *Lámparas fluorescentes* en las que la emisión se obtiene mediante la excitación unas moléculas fluorescentes por una descarga eléctrica. Emiten normalmente en el visible aunque las de tipo actínido emiten en el UV cercano.

iii) *Lámparas incandescentes* en las que la emisión se obtiene por calentamiento a muy alta temperatura de un filamento por una corriente eléctrica.

iv) *Láseres*, de funcionamiento muy conocido y que producen una radiación muy coherente y de alta intensidad. Es una luz monocromática que permite el estudio de mecanismos de reacción.

En fotocatalisis se utilizan normalmente las lámparas fluorescentes y, sobre todo, de arco eléctrico. Las *lámparas de arco eléctrico* suelen ser, generalmente, lámparas de Hg o Hg + Xe y son muy estables, con una intensidad de radiación de media a baja y emiten desde el UV-Vis hasta el NIR. Poseen líneas de resonancia suaves y continuas hacia la zona de UV-Vis y algunas líneas de alta intensidad en la zona del NIR. El mercurio proporciona la radiación en la zona de UV-Vis y el xenón emite en el NIR.

Todas las lámparas de mercurio tienen un espectro emisión continuo con diversos máximos de intensidad, pudiendo seleccionar la longitud de onda deseada mediante filtros. Las lámparas de menor presión están indicadas para una emisión en la región del

UV; no obstante, se puede aumentar la zona de emisión hasta el visible aumentando la presión de vapor de mercurio. Las líneas de resonancia del espectro de mercurio se van ensanchando progresivamente al aumentar la presión de vapor en el interior de la lámpara. Normalmente las lámparas trabajan a una potencia entre 200, 350 y 500 W [10-12].

Las lámparas de baja presión de mercurio, fueron las primeras lámparas de vapor metálico en emplearse; suelen trabajar a potencia menor de 200 W y a una presión comprendida 0.01-0.1 Torr. La radiación emitida posee una energía correspondiente a la zona del UV y una pequeña franja del visible; predominan las radiaciones ultravioletas en la banda de 253.7 nm. Para que estas radiaciones sean útiles, se recubren las paredes interiores del tubo con polvos fluorescentes que convierten los rayos ultravioletas en radiaciones visibles. La eficacia luminosa oscila entre los 38 y 91 lm/W dependiendo de las características de cada lámpara. Las lámparas de media presión de mercurio trabajan en un intervalo de 250-450 W y a una presión comprendida entre 0.1-5 Torr. Las lámparas de alta presión de mercurio trabajan en un intervalo de 200-1000 W y a una presión de la lámpara comprendida entre 5-8 Torr. A medida que aumentamos la presión del vapor de mercurio en el interior del tubo de descarga, la radiación ultravioleta pierde importancia respecto a las emisiones en la zona visible, de manera que comienza a emitir a distintas longitudes de onda pertenecientes a la zona del visible (violeta de 404.7 nm, azul 435.8 nm, verde 546.1 nm y amarillo 579 nm). La eficacia luminosa oscila entre 40 y 60 lm/W y aumenta con la potencia, aunque para una misma potencia es posible incrementar la eficacia añadiendo un recubrimiento de polvos fluorescentes que conviertan la luz ultravioleta en visible.

1.2.D.2 REACTORES FOTOCATALÍTICOS

Los reactores fotocatalíticos se pueden presentar principalmente de dos formas: i) reactor de radiación interna con la lámpara ubicada en el centro y el catalizador disperso en el medio de reacción o recubriendo la superficie del reactor ii) reactor de radiación externa con la lámpara ubicada en el exterior del medio de reacción. En la Figura I.6 y Figura I.7 podemos ver algunos ejemplos de los dos tipos de reactores fotocatalíticos.

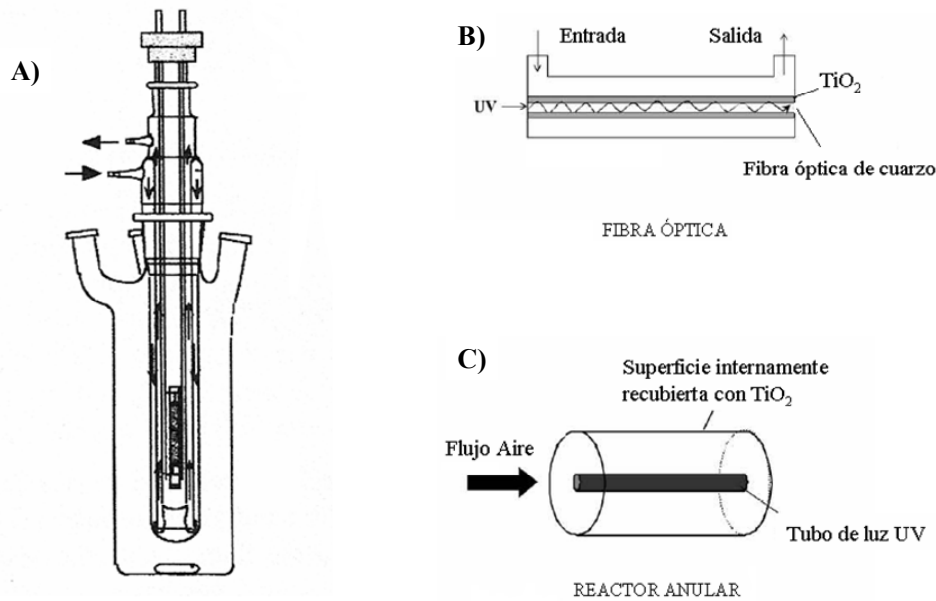


Figura 1.6.- Ejemplos de reactores de radiación interna empleados en fotocatálisis. A) Reactor cilíndrico con la lámpara coaxialmente ubicada en el centro y el catalizador disperso en el medio de reacción. B) Reactor de fibra óptica ubicada en el centro y recubierta con una película de TiO_2 . C) Reactor con la lámpara ubicada en el centro y un recubrimiento de TiO_2 en su superficie interna.

A la hora del diseño de un fotoreactor debemos tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Una fuente de fotones apropiada,
- una óptima geometría y configuración del reactor para la eficiente interacción de los fotones con las partículas de fotocatalizador,
- la hidrodinámica del reactor debe ser compatible con la potencia de la lámpara y la reutilización del fotocatalizador,
- si se introduce oxígeno o aire dentro del reactor, la fase gaseosa debe estar bien dispersa para permitir una transferencia de masa adecuada.

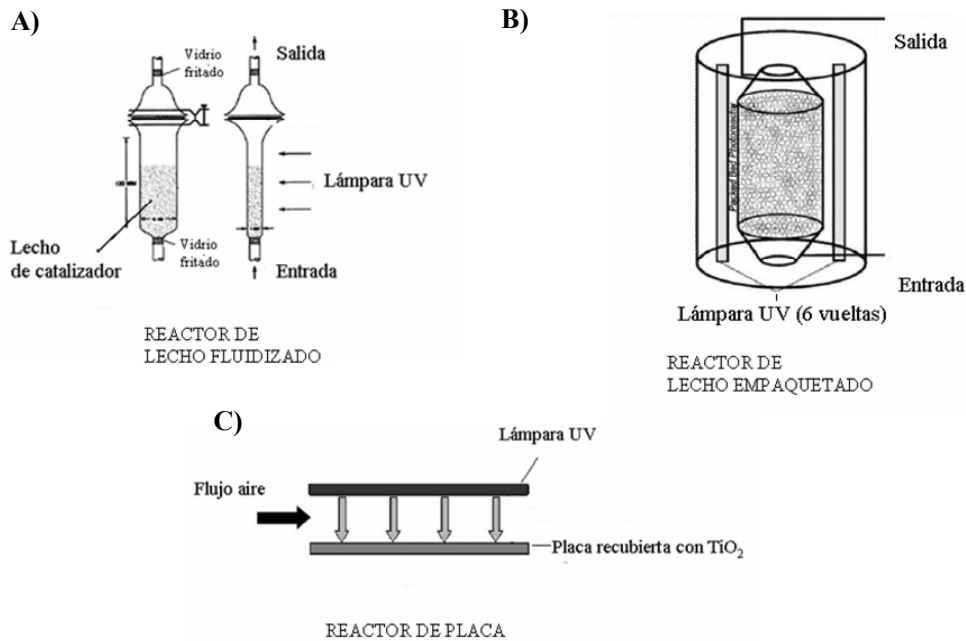


Figura I.7.- Ejemplos de reactores con radiación externa empleados en fotocatalisis. A) Reactor de lecho fluidizado. B) Reactor de lecho empaquetado con la lámpara giratoria alrededor del catalizador. C) Reactor de placa con la lámpara ubicada a una distancia fija de la película de catalizador.

En relación a la forma de colocar el catalizador dentro del reactor, éste puede colocarse en suspensión o que se encuentre inmovilizado en algún tipo de superficie. El catalizador suspendido tiene mayor eficacia respecto al inmovilizado, ya que en el primer caso, no existe limitación de transferencia de masa. Además existe mayor área superficial en contacto entre el catalizador y las especies reactivas en disolución. Sin embargo, existe un problema evidente cuando se trabaja con un catalizador en suspensión, y es la necesidad de separar el catalizador del medio de reacción una vez ha concluido el proceso. Como solución a este problema han surgido diversas líneas de investigación como por ejemplo impregnación de TiO₂ sobre películas, el diseño de reactores que permiten la sedimentación acelerada de TiO₂ para su posterior reutilización, o la recuperación de TiO₂ mediante la introducción de partículas magnéticas [8].

1.3 APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Aunque cada aplicación de fotocatalisis debe tratarse como un caso particular, en general, esta técnica tiene gran aplicabilidad en diversas situaciones con determinadas características en común.

a) La aplicación fundamental de la fotocatalisis es la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas mediante mineralización, lo que se conoce como tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's).

b) Otra aplicación, cada vez más empleada son los procesos de oxidación/reducción selectiva, fundamentalmente en medios no acuosos.

1.3.A TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido, y algunas combinaciones de éstos. En dichos procesos, el contaminante orgánico es transformado por la acción del oxidante hasta que, en condiciones óptimas, se convierte en CO₂ y H₂O. Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige, particularmente por la manipulación de los mismos.

Por otra parte, los procesos biológicos de oxidación utilizan el carbono u otro elemento como fuente de energía y lo transforman en biomasa, gas carbónico y otros intermedios. Estos procesos son generalmente más económicos pero muy sensibles a cambios inesperados en las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento, dado que los tiempos de residencia pueden ser de varios días, no siendo por lo tanto, adecuados para algunas industrias. Normalmente se emplean en centrales depuradoras de aguas residuales (DAR).

De los anteriores métodos mencionados, ninguno logra una *alta eficiencia*, es decir, altos niveles de eliminación del contaminante con bajos consumos de reactivos químicos y/o

energía. Por eso, la investigación tecnológica a nivel mundial ha propuesto en los últimos años la destoxificación mediante **Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's)** como una alternativa más eficiente.

Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Se definen como procesos que involucran la generación y empleo de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

En este sentido es destacable, el alto potencial de oxidación a temperatura ambiente de los radicales hidroxilo $E^\circ = 2.80 \text{ V}$. A título comparativo, cabe decir que cloro u ozono presentan valores de 1.36 y 2.07 V, respectivamente, claramente inferiores al del radical hidroxilo.

Algunas TAO's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, pueden dar lugar a la disminución de la concentración de contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación.

A continuación en las Tablas I.1.A y I.1.B se muestra un listado de las TAO's existentes, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

PROCESOS FOTOQUÍMICOS
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Tecnologías basadas en UV / H ₂ O ₂ : $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$
Tecnologías basadas en UV/O ₃ $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ $\text{O} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad // \quad \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$
Procesos Foto-Fenton y relacionados $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet \quad (< 580 \text{ nm})$
Fotocatálisis Heterogénea

Tabla 1.1.B.- Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Procesos fotoquímicos.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂): $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet + 3\text{O}_2$
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados
Oxidación electroquímica
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
Plasma no térmico
Descarga electrohidráulica – Ultrasonidos
Oxidación en agua sub / y supercrítica

Tabla 1.1.A.- Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Procesos no fotoquímicos.

Las TAO's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico; de esta manera, eliminan contaminantes resistentes a la biodegradación o también, como proceso de postratamiento para efectuar una limpieza de las aguas antes de la descarga a los ríos.

Dentro de las TAO's, la *Fotocatálisis Heterogénea* es la técnica de oxidación más empleada, ya que permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. La oxidación fotocatalítica se conocía con anterioridad, pero no fue hasta mediados de los años 1980 cuando se planteó la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas. Desde ese momento, dicho proceso ha constituido una excelente alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

Entre las ventajas de la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en medios acuosos se encuentran: *i)* la facilidad para el tratamiento de mezclas de compuestos (el método no es selectivo), *ii)* los tiempos cortos para una alta eficiencia en la eliminación del contaminante, *iii)* la obtención de efluentes de óptima calidad, *iv)* sus bajos costes de operación y *v)* la fácil adaptación a diferentes condiciones.

La fotocatalisis heterogénea aplicada al tratamiento de aguas, se encuentra en un nivel preindustrial, pues sólo se han construido algunas plantas piloto en el mundo. Es importante resaltar que para el uso industrial de esta tecnología se hace necesario el estudio de aplicaciones de la energía solar, dada su amplia disponibilidad en nuestro país. Por lo tanto, gran parte de los esfuerzos se dirigen al desarrollo de tecnología fotocatalítica con luz solar en detrimento de la luz proporcionada artificialmente, mediante el uso de lámparas como se hace generalmente a nivel de laboratorio. Un buen ejemplo de lo anteriormente expuesto es la Plataforma Solar de Almería (PSA).

I.3.B PROCESOS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN SELECTIVA

La principal aplicación de la fotocatálisis es la oxidación de contaminantes mediante mineralización. No obstante, cada vez es de mayor interés la aplicación de la fotocatálisis para la transformación selectiva de compuestos orgánicos.

I.3.B.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN

Las reacciones de oxidación fotoselectiva son las más estudiadas por el interés comercial de los productos generados.

Hidroxilación fotocatalítica aromática: la hidroxilación aromática es una reacción de interés en la industria química, siendo especialmente importante la transformación fotocatalítica de benceno a fenol sobre TiO_2 [13]; la selectividad de esta reacción puede mejorar empleando como catalizador TiO_2 sobre la zeolita ZSM-5 [3]. La explicación de ese aumento de la selectividad se debe a que el benceno es una molécula hidrofóbica y es retenida en la superficie de la partícula de TiO_2 , mientras que el fenol es hidrofílico, por lo que tiene tendencia a distanciarse de la partícula.

Oxidación fotocatalítica de alcanos: es una de las reacciones más empleadas en industria para la generación de alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Concretamente, la oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona es una importante reacción desde punto de vista industrial, por ser un intermedio en la síntesis de ϵ -caprolactama, para la fabricación del nylon. La reacción fotocatalítica de oxidación de ciclohexanol depende del tipo de disolvente empleado, pues éste debe retener al ciclohexanol y retirar el producto de la superficie del catalizador. Los disolventes más empleados son diclorometano, isopropanol y benceno. También se puede dar esta reacción de forma selectiva empleado otro catalizador diferente al TiO_2 , por ejemplo la zeolita USY con ciclohexeno y O_2 (gas) ó catalizadores basados en sílice conteniendo cromo [3].

Oxidación fotocatalítica de alcoholes. Los alcoholes se pueden oxidar para dar el correspondiente aldehído o cetona. Puede realizarse tanto en fase gas como líquida, usando acetonitrilo como disolvente o en ausencia de éste. Como ejemplo de utilidad, puede citarse la fotooxidación del alcohol 4-metoxibencílico [14] al correspondiente aldehído sobre el TiO_2 con una conversión del 65% y selectividad del 42%. El producto es muy utilizado en fragancias y en síntesis orgánica. Otra interesante reacción por su versatilidad es la fotooxidación catalítica del 1-feniletanol, ya que en fase gas da lugar a estireno con una conversión del 97% y selectividad del 83%, mientras que en fase líquida (acetonitrilo) produce mayoritariamente acetofenona [3].

Epoxidación fotocatalítica de alquenos. La epoxidación de alquenos emplea O_2 como agente oxidante y transcurre bien cuando se emplea sílice conteniendo especies aisladas de Ti, mientras que el TiO_2 “másico” no produce el epóxido. Por otro lado, se puede aumentar la actividad catalítica de los sistemas con especies de titanio aisladas, con la adición de acetonitrilo como disolvente [15,16].

Oxidación fotocatalítica de compuestos poliaromáticos. Compuestos como el naftaleno y el fenantreno pueden ser oxidados con TiO_2 en presencia de O_2 . Puede seguir dos rutas dependiendo de si el medio de reacción es orgánico o acuoso. Esto puede ser debido a la menor adsorción del naftaleno en la superficie del catalizador, y a la menor eficiencia de la transferencia de electrones del naftaleno a el TiO_2 fotoexcitado en medio orgánico.

1.3.B.2 REACCIONES DE REDUCCIÓN

Las reacciones de reducción se han estudiado tanto como las de oxidación, al ser generalmente más seguras que los métodos convencionales que emplean agentes reductores peligrosos como hidrógeno gas o monóxido de carbono. No obstante, son menos frecuentes que las reacciones de oxidación debido a que la capacidad de reducción de la banda de conducción es considerable menor que la de oxidación.

Reducción fotocatalítica de compuestos nitroaromáticos. En la reducción fotocatalítica de nitrobenzeno, 3- y 4-nitrotolueno y 4-benzonitrilo sobre el TiO_2 disperso en disolución

acuosa, puede mejorarse la velocidad de reacción y selectividad con la adición de alcoholes como metanol o 2-propanol y la eliminación de O_2 . Los alcoholes mejoran la reacción porque actúan como dadores de electrones a los huecos de la superficie. Además la polaridad juega un papel fundamental en la velocidad de reacción, pues un aumento de la polaridad del disolvente permite estabilizar la especie intermedia cargada y, por consiguiente, acelera la reacción de reducción. Un ejemplo de esta reacción es la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol con alta selectividad, empleando diferentes alcoholes y $TiO_2(P25)$ de Degussa [17].

Reducción fotocatalítica de CO_2 . La reducción del CO_2 es ampliamente estudiada con el objetivo de disminuir los gases invernadero y transformarlos en compuestos químicos útiles. La reducción de CO_2 puede darse en medio líquido y gaseoso; existen gran variedad de rutas dependiendo de las condiciones de reacción, de tal manera que empleando como catalizador TiO_2 nanocristalino ensamblado en una matriz de SiO_2 y en presencia de iones nitrato, la reducción da lugar a hidrógeno, ácido fórmico, monóxido de carbono, amoníaco y urea [18]. Se puede dar la reducción de CO_2 a metanol con H_2O empleando como catalizador al TiO_2 (P25) de Degussa dopado con cobre [19].

1.3.B.3 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO

Reacciones de acoplamiento C-N. La reacción de acoplamiento entre un alcohol y una amina primaria o secundaria en medio acuoso y presencia de un catalizador de TiO_2 dopado con platino da lugar a la correspondiente amina secundaria o terciaria [20],[21]. En esta reacción, el alcohol es oxidado al correspondiente aldehído o cetona que se acopla con las amina para generar la imina. Finalmente, la imina es reducida a la amina. La reacción de acoplamiento C-N se da con facilidad en el caso de aminas bencílicas o piperazina, pero en el caso de aminas alifáticas y anilina presenta baja reactividad.

Reacciones de acoplamiento C-C. Los heterociclos pueden ser fácilmente funcionalizados por acoplamiento C-C, mediante reacción con una amida o éter en medio acuoso o mezcla acetonitrilo/agua [22,23].

CAPITULO II.-

SÍNTESIS DE CATALIZADORES

II.1 INTRODUCCIÓN

II.1.A SEMICONDUCTORES

Como hemos comentado en el capítulo anterior, el proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y un medio (líquido o gaseoso). Algunos de los semiconductores más ampliamente utilizados como fotocatalizadores son los óxidos de titanio (TiO_2), wolframio (WO_3), vanadio (V_2O_5) y zinc (ZnO), el sulfuro de zinc (ZnS) y el seleniuro de cadmio (CdSe), entre otros. La Figura II.1 muestra la posición y anchura de la banda de energía prohibida (E_g), así como los potenciales de oxidación frente al electrodo normal de hidrógeno (medio acuoso, $\text{pH}=1$) de algunos semiconductores. Para este trabajo se han seleccionado los óxidos de titanio (TiO_2), vanadio (V_2O_5) y zinc (ZnO) como semiconductores objeto de estudio.

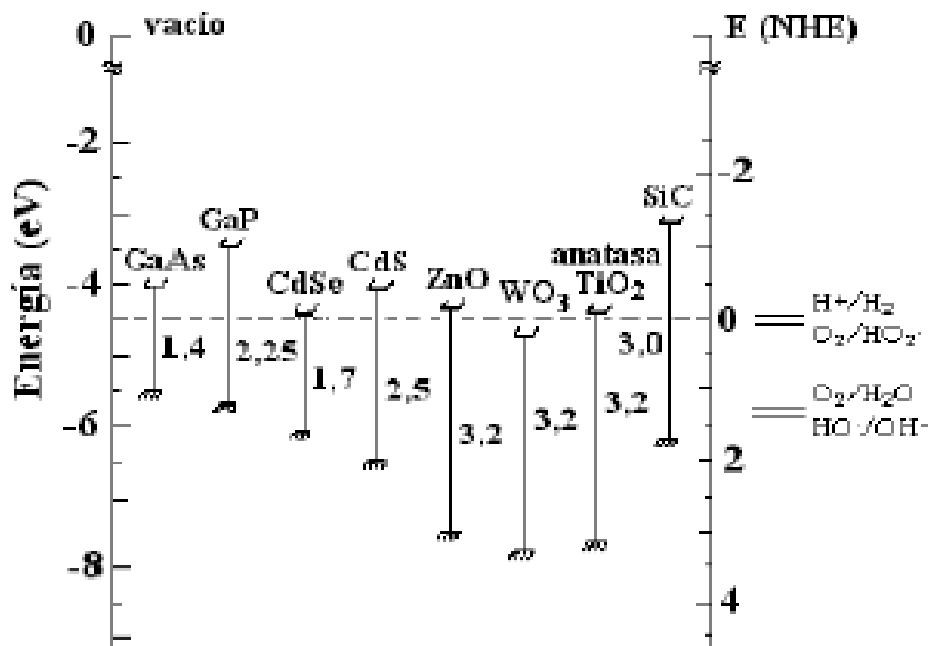


Figura II.1.- Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

II.1.A.1 DIÓXIDO DE TITANIO, TiO_2 .

De entre los semiconductores anteriormente mencionados, el más utilizado, especialmente para aplicaciones ambientales, es el dióxido de titanio, TiO_2 . Recientemente se ha publicado una excelente revisión que incluye todos los aspectos del TiO_2 como semiconductor y sus aplicaciones en fotocatalisis [24]. La amplia utilización del TiO_2 como fotocatalizador se debe a que es biológica y químicamente inerte, económico, resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión, capaz de oxidar, generalmente, tanto los compuestos de partida como los intermedios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización, por lo que puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo [25,26].

Muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 y, por tanto, pueden ser fácilmente oxidados por este semiconductor. Por otro lado, son pocos los compuestos que poseen un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO_2 y por lo tanto que puedan reducirse. Igualmente, el potencial redox del par H_2O/OH° ($OH^- \rightarrow OH^\circ + e^-$) se encuentra dentro del dominio del salto de banda de dicho material, lo que es de gran importancia ya que puede oxidar al agua o los iones hidróxido para producir radicales hidroxilo.

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que la energía del “Gap” se encuentra entre (3.02 – 3.23) eV, en función de que su estructura cristalina sea rutilo o anatasa, respectivamente. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm.

El dióxido de titanio se encuentra disponible en diferentes formas alotrópicas con alta foto-actividad. La estructura cristalina más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, por lo general, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de

descontaminación ambiental. La Figura II.2 muestra las estructuras cristalinas mencionadas.

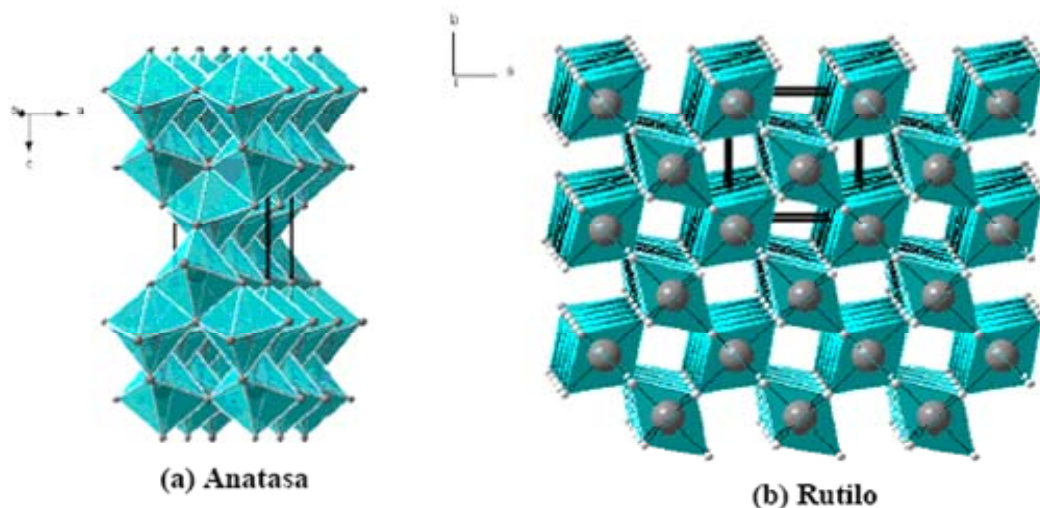


Figura II.2.- Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

Dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del polimorfo de TiO₂ utilizado e incluso del método de síntesis del mismo, los diferentes Grupos de Investigación utilizan el TiO₂(P25) de la compañía Degussa, para tener un punto de referencia común con el que comparar sus resultados, ya que este material posee una elevada actividad fotocatalítica.

Para paliar el escaso aprovechamiento de la radiación solar por parte del TiO₂, se suele recurrir a la incorporación de metales como Pt, Ag y Au que pueden desplazar la absorción de la radiación hacia la región visible. Además, en ciertas circunstancias, la incorporación de metales puede disminuir la posibilidad de recombinación electrón-hueco, proceso no deseado al conducir a una transformación de energía luminosa en térmica [2,27,28]. También es posible modificar la superficie del TiO₂ por adsorción de moléculas orgánicas capaces de absorber luz dentro del espectro visible [29].

II.1.A.2 PENTAÓXIDO DE VANADIO, V_2O_5 .

El pentaóxido de vanadio, V_2O_5 es un semiconductor de reciente interés en fotocatalisis por su alta eficiencia fotocatalítica, incluso mayor que la del óxido de titanio, ya que posee absorción adicional en la zona del visible. Para el V_2O_5 la anchura de la banda de energías prohibidas, E_g , es de 2.0 eV lo que hace que sea potencialmente activo para su uso con radiación solar aunque una rápida recombinación electrón-hueco limita su utilidad [30,31]. Otro problema adicional del pentaóxido de vanadio es que experimenta lixiviado (*leaching*), dando lugar a procesos de catálisis homogénea [32].

II.1.A.3 ÓXIDO DE ZINC, ZnO .

Otro semiconductor ampliamente utilizado en fotocatalisis es el óxido de zinc, ZnO , que, al igual que el óxido de titanio, presenta una banda de energía prohibida grande. El valor de E_g para el óxido de zinc es de 3.2 – 3.37 eV [33]. Aunque las energías del “Gap” para TiO_2 y ZnO son similares, la diferencia en morfología, las interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga puede influir de forma determinante en la velocidad de la reacción fotocatalizada [34,35].

El ZnO puede cristalizar de varias formas, la más estable y abundante es la estructura tipo Wurtzita (empaquetamiento hexagonal compacto donde O^{2-} forma la celda y el Zn^{+2} ocupa la mitad de los huecos Td), aunque también puede cristalizar en la forma tipo Blenda (empaquetamiento cúbico compacto donde O^{2-} forma la celda y el Zn^{+2} ocupa la mitad de los huecos Td). En la Figura II.3 se puede ver la celda unidad de cada una de las estructuras cristalinas del ZnO .

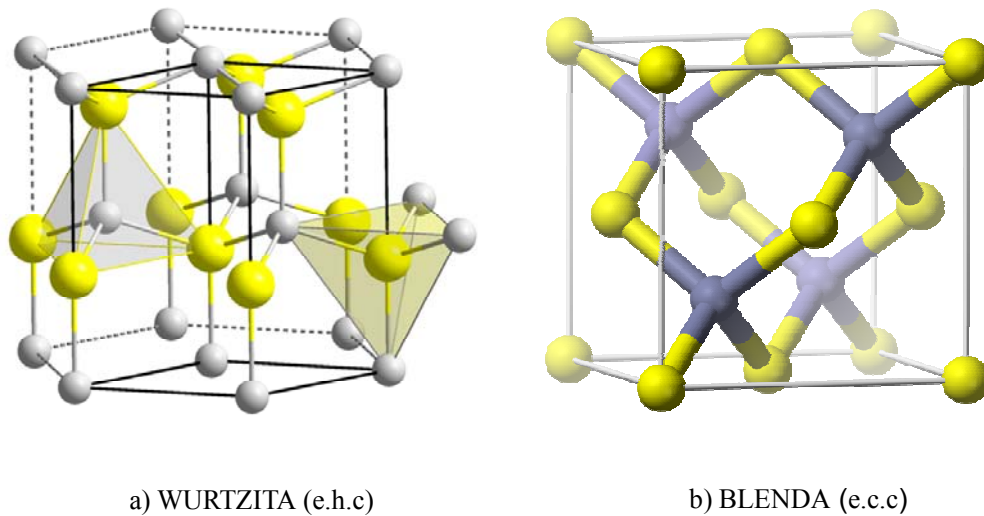


Figura II.3.- Estructura cristalina de la wurtzita (a) y de la blenda (b).

Entre las ventajas que presenta el ZnO podríamos citar su bajo coste, que es químicamente inerte y posee una alta estabilidad química y mecánica. Desde el punto de vista negativo, el principal inconveniente que podría presentar el uso del ZnO como fotocatalizador sería una elevada velocidad de recombinación electrón-hueco. Ésta, en última instancia, depende del tamaño de partícula y del medio de reacción. Por lo que respecta al tamaño de partícula del ZnO, una disminución de éste conlleva un aumento en la velocidad de recombinación electrón-hueco que compensa, en cierta medida, el posible incremento en la actividad fotocatalítica como consecuencia del aumento en la superficie específica correspondiente a menores tamaños de partículas [36]. Por otro lado, en medios acuosos, el ZnO muestra una rápida velocidad de recombinación del par electrón-hueco y consecuentemente, un bajo rendimiento cuántico [37].

II.1.B ZEOLITAS COMO SOPORTE

Las zeolitas son aluminosilicatos micro porosos constituidos por una red cristalina tridimensional de tetraedros (T) de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí a través de los oxígenos de los vértices. Estas redes dan lugar a una serie de canales de dimensiones

moleculares. La unión de un número determinado de tetraedros genera las denominadas unidades secundarias (SBU), tales como anillos simples, anillos dobles o incluso estructuras poliédricas. Por otro lado, la unión de varios anillos puede dar lugar a estructuras terciarias. Las distintas formas de enlazar este tipo de estructuras en una red originan las diferentes tipologías. Debido a las distintas maneras de unión de las estructuras secundarias y terciarias, se pueden construir las diferentes estructuras zeolíticas [32]. La Figura II.4 muestra la estructura de la zeolita tipo USY y MFI a izquierda y derecha, respectivamente, como ejemplo de diferentes estructuras. Ambos tipos de estructuras serán empleadas como soportes de semiconductores en este trabajo de investigación.

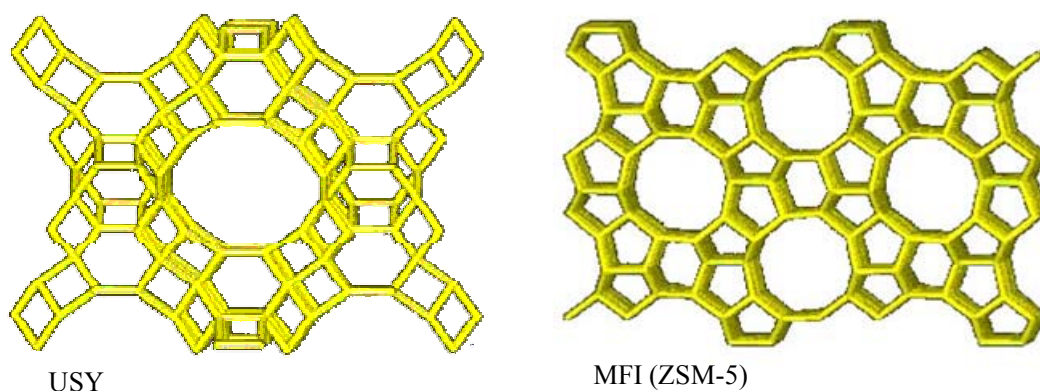


Figura II.4.- Zeolitas de tipo USY y MFI (ZSM-5), como ejemplo de estructuras de tipo zeolítico.
<http://chemeducator.org/sbibs/s0004003/spapers/430114wv.htm>

Las características de redes tridimensionales y grandes poros hacen a algunas zeolitas que sean excelentes propuestas para albergar a un huésped en su estructura. Los huecos vacíos de las zeolitas proporcionan un lugar idóneo para alojar semiconductores o sistemas multicomponente sin necesidad de formar un enlace covalente.

Las características más relevantes de las zeolitas, que las hacen adecuadas para su utilización como soportes de semiconductores en procesos fotocatalizados se relacionan a continuación [32]. En primer lugar una elevada estabilidad fotoquímica, térmica y química, además de poseer una alta superficie específica y poros de dimensiones moleculares (un soporte debería tener un volumen de poro óptimo para favorecer la formación de una partícula grande a partir de pequeños cristales sinterizados de fase activa). Son sólidos transparentes a la radiación UV-Vis hasta 240 nm, permitiendo cierta penetración de la luz incidente en el sólido opaco. Existe la posibilidad de efectuar variaciones en la composición química, tanto estructural como superficial.

De esta manera, se pueden introducir centros activos que pueden influir en la actividad fotocatalítica. Las zeolitas pueden favorecer el proceso de transferencia de carga, de manera que, tras el proceso de fotoexcitación, el huésped incorporado puede expulsar a un electrón que puede ser deslocalizado en la estructura de la zeolita o en el clúster. En definitiva, tiene la posibilidad de preactivar las moléculas en el interior de los poros debido a los fuertes campos eléctricos presentes.

Las zeolitas tienen una gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en disolución; por ello, se debe emplear un disolvente orgánico para contribuir al éxito del proceso de inmovilización del semiconductor en la zeolita.

La posibilidad de modulación de la polaridad y capacidad polarizante de la zeolita, varía en función de la densidad de carga, tamaño de los canales y relación Si/Al. De esta manera, se puede optimizar la composición de la zeolita para facilitar la inclusión del huésped.

En definitiva, las zeolitas presentan diversas propiedades que las definen como firmes candidatos para actuar como soportes catalíticos de semiconductores y ser empleadas en fotocatalisis.

Un aumento en la relación Si/Al de las zeolitas aumenta la hidrofobicidad de las cavidades de las mismas y favorece la difusión de moléculas orgánicas a través de dichas cavidades, accediendo a los centros activos de las mismas [38]. Éste fue el motivo

principal que nos hizo seleccionar varios tipos de zeolitas con diferente relación Si/Al, lo que permitiría estudiar las diferencias entre los fotocatalizadores obtenidos.

II.1.C MODIFICADORES

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado el comportamiento fotocatalítico de diversos óxidos semiconductores (V_2O_5 , TiO_2 y ZnO) sintetizados mediante el procedimiento de deposición-precipitación sobre las zeolitas USY y ZSM-5.

Tras una primera fase en la que se sintetizaron los sistemas semiconductor/zeolita, se procedió a seleccionar los catalizadores más activos en la reacción modelo de fotooxidación de alcohol isopropílico a acetona, en fase gaseosa. En esta fase de *screening* los catalizadores basados en ZnO fueron descartados por la baja actividad fotocatalítica que presentaban en dicha reacción (Véase Capítulo III Fotooxidación Selectiva de 2-propanol).

Posteriormente, en una segunda fase los catalizadores más activos fueron impregnados con metales nobles (Au, Ag y Pt) con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica (estos metales actúan como modificadores). Para ello, se añadió un 10% en peso de metal noble respecto al contenido real de Titanio y Vanadio presente en el catalizador (valor determinado mediante análisis elemental en ICP-MS).

II.1.D MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Las propiedades de un catalizador, como la naturaleza, composición química, pureza, tamaño de partícula, área superficial, tamaño de poro, etc., determinan el comportamiento del sólido precipitado. Por ello el método de síntesis debe ser cuidado con detalle. Básicamente, los factores a tener en cuenta en la síntesis de catalizador soportados son *i)* el soporte catalítico y *ii)* la especie activa.

II.1.D.1 EL SOPORTE CATALÍTICO

En este trabajo, como soporte catalítico se emplearon dos zeolitas: la zeolita USY y la ZSM-5, cada una de ellas con dos relaciones Si/Al diferentes. Las zeolitas empleadas son comerciales, de la casa *Zeolyst International* (USY62 ref.: CBV780, USY4.7 ref.: CBV300, ZSM63 ref.: CBV8014 y ZSM14 ref.: CBV2314).

II.1.D.2 LA ESPECIE ACTIVA

La incorporación de la especie activa consiste en la dispersión de un precursor de la especie activa sobre la superficie (externa y/o interna) del soporte. Los métodos más comunes para la incorporación de especies activas a soportes son: Precipitación, Deposición-Precipitación, Método Sol-Gel, Impregnación, Intercambio Iónico y Adsorción. Generalmente, el proceso más común de fijación de la especie activa sobre el soporte catalítico es el de precipitación [39].

A.- Método de Precipitación

El proceso de precipitación de un sólido cristalino puede ser dividido en tres pasos: supersaturación, nucleación y crecimiento. En el paso de *supersaturación* el sistema es inestable y la precipitación se produce como resultado de una pequeña perturbación en dicho sistema. Se puede traducir como un cambio de las condiciones del medio que producen el inicio de la precipitación; puede ser debido a una transformación física (cambio de temperatura o evaporación del disolvente) o química (adición de bases o ácidos, uso de complejos). Posteriormente, la formación del sólido ocurre en los pasos de nucleación y crecimiento. La *nucleación* consiste en la formación de partículas pequeñas y elementales de una nueva fase, que son estables bajo las condiciones de precipitación, mientras que el *crecimiento* consiste en la aglomeración de dichas partículas elementales hasta formar la partícula definitiva.

El proceso de precipitación es uno de los métodos de síntesis más usados para preparar un catalizador simple, soportado o una mezcla de catalizadores. Los hidróxidos y carbonatos

son los precipitados más utilizados debido a su baja solubilidad, fácil formación, mínima toxicidad y problemas ambientales.

B.- Método de Deposición-Precipitación

El método de deposición-precipitación se caracteriza por la precipitación de la especie activa en interior de una disolución en la cual el soporte se encuentra en suspensión. En este método, se forma una especie activa no iónica, mediante una etapa de *supersaturación* y *nucleación* al igual que en el método de precipitación anteriormente mencionado [40].

C.- Método Sol-Gel

El método sol-gel es un proceso homogéneo mediante el cual se produce la transformación continua de una disolución en el precursor sólido hidratado (hidrogel). El método sol-gel tiene varias ventajas frente el método de precipitación. En general, el método sol-gel es conocido como el método más versátil, mediante el cual se obtiene un mejor control de la textura, homogeneidad, composición y las propiedades estructurales finales del sólido. Los principales pasos del método sol-gel son: la formación de hidrogel, los procesos de envejecimiento, la eliminación del disolvente y los tratamientos térmicos.

D.- Método de Impregnación

La impregnación es el procedimiento mediante el cual un determinado volumen, de una disolución que contiene el precursor de la fase activa, entra en contacto con el soporte sólido, y posteriormente es secado en diferentes pasos. Existen dos métodos para la impregnación: La impregnación húmeda y la impregnación hasta humedad incipiente. En el método de *impregnación húmeda* se añade un exceso de la disolución que contiene el precursor. En el método de *impregnación hasta humedad incipiente* el volumen de la disolución contenedora del precursor debe ser igual o ligeramente menor al volumen de poro del soporte. La cantidad máxima de especie activa incorporada está limitada por la solubilidad del precursor en la disolución. Para ambos métodos el proceso depende de la temperatura, pues de ésta depende, a su vez, la solubilidad, la viscosidad y, como

consecuencia, el tiempo de contacto. La concentración final de la especie activa en el soporte sólido depende de la capacidad de transferencia de masa desde la disolución hasta los poros del soporte durante el proceso de impregnación y secado.

E.- Método de Intercambio Iónico

El intercambio iónico consiste en la sustitución de iones de la superficie de un soporte por los iones existentes en una disolución mediante un proceso de interacción electrostática. Se introduce el soporte que contiene iones **A** en una disolución que contiene iones **B**, teniendo en cuenta que dicha disolución debe tener un exceso de concentración respecto a la fijada según el volumen de poro. Durante el proceso los iones **B** penetran gradualmente en los poros del soporte, mientras los iones **A** pasan a la disolución. El proceso de intercambio iónico puede mejorar aumentando la temperatura hasta los 100°C. En este contexto cabe decir, que mediante este método es posible obtener una zeolita en forma ácida mediante calcinación de su forma amónica, a su vez obtenida por el intercambio iónico de los iones Na^+ por NH_4^+ .

F.- Método de Adsorción

Este método permite el anclaje controlado de un precursor disuelto en una fase líquida sobre un soporte. Normalmente, este método es usado para describir todos los procesos donde las especies iónicas de la disolución acuosa son atraídas electrostáticamente por las cargas de los centros activos de la superficie del soporte. En la superficie cargada de los óxidos, a veces no existe diferencia entre el proceso de intercambio y de adsorción electrostática. Los sistemas que necesitan iones para la compensación de la carga son ideales para incorporar un especie activa mediante intercambio iónico (zeolitas, arcillas catiónicas o hidróxidos laminados). En cambio muchos de los soportes óxidos, cuando están en medio acuoso desarrollan carga superficial dependiente del pH; éstos pueden mostrar una tendencia para la adsorción de cationes ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) o aniones (ZnO , MgO) o ambos cationes en disolución básica o aniones en disolución ácida (TiO_2). La carga superficial de un óxido depende de su punto isoeléctrico, además del pH y de la

fuerza iónica. Se puede obtener una fase activa bien dispersada y homogénea, cuando los grupos hidroxilo del soporte (por ejemplo, los grupos silanoles de la sílice) interactúan directamente con los iones presentes en la disolución.

II.1.E SEPARACIÓN DE FASES

Una vez incorporada la especie activa al soporte, es necesario efectuar la separación de la fase sólida de la disolución que contenía el precursor. Esta separación puede llevarse a cabo mediante procesos de decantación, filtración y centrifugación, seguido de una etapa de lavado para eliminar las posibles impurezas. La elección del método de separación depende del tamaño de partícula del sólido, especialmente para tamaños de partículas pequeños que requerirán un método de filtración o centrifugación.

II.1.F TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez separadas las fases, será necesario un tratamiento térmico del pre-catalizador que podría incluir pasos de secado, calcinado y activación. El *secado* consiste en la eliminación del disolvente de los poros del sólido a una temperatura no superior a 100°C ya que la eliminación brusca del agua puede colapsar la estructura porosa. La obtención de una porosidad elevada está directamente relacionada con un control estricto de las condiciones de secado.

La *calcinación* implica un calentamiento del sólido a temperaturas mayores de las empleadas durante el secado, en atmósfera de aire, N₂ o vacío. Existen varias etapas en el proceso de calcinación: *i*) pérdida de moléculas de agua o CO₂, con modificación de la naturaleza y/o estructura de las fases presentes, *ii*) generación de la fase activa y estabilización de las propiedades mecánicas del sólido y *iii*) la modificación de la textura mediante procesos de sinterización que conducen a la pérdida de superficie activa y volumen de poro.

La *activación* se refiere a un proceso de tratamiento térmico específico, tal como un proceso de reducción o sulfatación que se lleva a cabo en una atmósfera especial.

Una vez sintetizado el catalizador final, es necesaria una caracterización completa para obtener información relativa a *i)* la concentración relativa de los diferentes componentes (especies activas, promotores físicos y/o químicos, y soportes catalíticos), *ii)* la forma del catalizador, *iii)* el volumen de poro y la distribución del tamaño de los mismos y *iv)* el área superficial del sólido.

II.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Para la síntesis de nuestros catalizadores, empleamos como soporte catalítico cuatro tipos distintos de soportes zeolíticos: dos zeolitas ZSM-5 (con relación Si/Al 17.4 y 63.0) y dos zeolitas USY (con relación Si/Al 4.7 y 62.0). La nomenclatura empleada para los soportes incluye el tipo de zeolita y la relación Si/Al: ZSM17.4, ZSM63, USY4.7 y USY62. En principio, a mayor relación de Si/Al (es decir, en ausencia de Aluminio) la estructura zeolítica ZSM-5 es más estable que la USY; sin embargo, para menor relación Si/Al la zeolita USY es más estable que la ZSM-5 [32,8].

La filosofía del procedimiento de síntesis de los catalizadores consiste en incorporar un componente fotoactivo (TiO_2 , V_2O_5 , ZnO) al soporte zeolítico, posteriormente efectuar un análisis preliminar de su actividad fotocatalítica y, en función de ésta, realizar una selección de sólidos a los que se incorporará un metal (Au, Ag, Pt) para obtener el fotocatalizador final (Sistemas metal / Semiconductor / Zeolita).

Como paso previo a cualquier operación, las zeolitas comerciales que se encontraban en forma amoniacal, fueron transformadas en su forma ácida mediante calcinación a 550°C durante 4 h en aire estático, a excepción de la zeolita USY62 que inicialmente se encontraba en forma ácida. Como precursores de la fase fotoactiva se emplearon: Isopropóxido de Titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) y los correspondientes acetilacetonatos de vanadio ($\text{VO}(\text{acac})_2$) y de zinc ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) que fueron incorporados en un contenido aproximado del 15% en peso de especie fotoactiva (TiO_2 , V_2O_5 y ZnO) respecto al fotocatalizador (20 mmoles de precursor por cada 10 g de zeolita).

Cuanto mayor es la relación Si/Al menor es la hidrofilia de una zeolita, llegando a ser hidrófobas incluso para una relación Si/Al mayor que 100. Esta hidrofobicidad de las zeolitas sugiere usar un disolvente orgánico, para así, favorecer la difusión del precursor a través del entramado tridimensional del sólido. Además, para el caso particular del TiO₂ se empleó un ácido orgánico como agente precipitante de la especie fotoactiva, como es el ácido dipiconílico ya que, la presencia de un pH ácido favorece notablemente la formación de la estructura de anatasa frente a la de rutilo y, además, disminuye el tamaño de partícula [41,42].

II.2.A SISTEMAS SEMICONDUCTOR / ZEOLITA

En primer lugar se llevó a cabo la síntesis de los denominados fotocatalizadores primarios, consistentes en un semiconductor depositado sobre una zeolita. Como se ha comentado anteriormente, los semiconductores incorporados han sido TiO₂, V₂O₅ y ZnO. A continuación se describe el proceso seguido en cada caso.

II.2.A.1 CATALIZADORES DE TITANIO

En un matraz de 250 mL se introducen 10 g de cada tipo de zeolita activada (400°C, 4 h, aire estático) junto con 60 mL de 2-propanol (Sigma-Aldrich, Ref. 19,076, 95%) y 6.14 mL de isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich, Ref. 20.527-3, 97%) correspondientes a 20 mmol de Ti (1.6 g de TiO₂ conducentes a un 14% en peso final de TiO₂ en el fotocatalizador). La mezcla se calienta a 90°C en sistema reflujo durante 14 h para favorecer la difusión a través de los canales de la zeolita. Posteriormente se añaden 3.9 mmol de H⁺ procedentes de una disolución de ácido dipiconílico (322.5 mg + 20 mL 2-propanol + 2.25 mL H₂O), que empleamos para precipitar el TiO₂ y después mantenemos el reflujo durante 24 h adicionales en una etapa de envejecimiento. A continuación, el gel obtenido es filtrado y lavado 3 veces con un volumen de 10 mL de alcohol isopropílico, secado y calcinado a 550°C durante 4 h en mufla con aire estático.

II.2.A.2 CATALIZADORES DE VANADIO

Se procede de la misma forma que en el caso anterior, pero ahora añadiendo 5.58 g de acetilacetato de vanadio (IV) (Sigma-Aldrich, Ref. 21.287-3, 95%) correspondientes a 20 mmol de V (1.92 g de V_2O_5 conducentes a un 16% en peso final de V_2O_5 en el fotocatalizador). El precursor se disuelve en 80 mL de alcohol isopropílico y 2 mL de HNO_3 al 30% para alcanzar un $pH < 3.5$ en el cual la especie estable es el VO^{2+} [43], y la mezcla se coloca a reflujo a $90^\circ C$ durante 14 h en la etapa de difusión. Seguidamente, se añaden 6 mL de amoníaco 6.65 M para precipitar el $(VO)(OH)_3$ a $pH = 11$ (color verde). Se mantiene el reflujo 24 h adicionales en la etapa de envejecimiento. Filtramos el gel formado y lavamos 3 veces con un volumen de 10 mL de alcohol isopropílico, secamos y calcinamos hasta $550^\circ C$ durante 4 h en aire estático para transformarlo en V_2O_5 (color naranja).

II.2.A.3 CATALIZADORES DE ZINC

De igual manera, se introducen 10 g de zeolita activada y 5.27 g de acetilacetato de zinc hidrato (Sigma-Aldrich, Ref. 132306) correspondientes a 20mmol de Zn (1.62 g de ZnO conducentes a un 14% en peso final de ZnO en el fotocatalizador). El precursor se añade disuelto en 80 mL de alcohol isopropílico y la mezcla se coloca a reflujo ($90^\circ C$) durante 14 h en la etapa de difusión. Seguidamente se añaden 2.5 mL de amoníaco 6.65 M para precipitar el $Zn(OH)_2$ a $pH = 11$ (color blanco) y se mantiene el reflujo durante 24 h adicionales en la etapa de envejecimiento. Por último, filtramos y lavamos 3 veces con un volumen de 10 mL de 2-propanol, secamos y calcinamos a $550^\circ C$ durante 4 h en aire estático para transformarlo en ZnO (color blanco).

II.2.A.4 NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES

La nomenclatura de los catalizadores se basa en las diferencias de síntesis de los mismos. En primer lugar y de derecha a izquierda, viene indicada la relación Si/Al de las zeolitas con el número 63, 62, 4.7 y 17.4, respectivamente. A continuación se indica el tipo de

zeolita: ZSM o USY. Seguidamente, se indica el metal incorporado en forma de óxido, mediante el símbolo del metal: Ti, V o Zn (por ejemplo, Ti-USY62).

A efectos comparativos, se procedió a sintetizar los correspondientes semiconductores puros, que se denominaron TiO₂-dip (donde el sufijo “dip” hace referencia al ácido dipicolínico empleado en su síntesis), ZnO y V₂O₅.

Los catalizadores sintetizados, según se ha comentado anteriormente, fueron aplicados a la reacción modelo de fotooxidación de 2-propanol a acetona en fase gaseosa (Véase el capítulo de actividad catalítica) y, como consecuencia, los más activos fueron seleccionados para la deposición de un metal (Au, Ag y Pt). El resultado de este “*screening*” nos llevó a selección de los catalizadores de Titanio y Vanadio de mayor relación Si/Al (Ti-USY62, V-USY62, Ti-ZSM63 y V-ZSM63).

II.2.B SISTEMAS CATALÍTICOS METAL / SEMICONDUCTOR / ZEOLITA

Los catalizadores seleccionados fueron posteriormente modificados con metales nobles (Au, Ag y Pt) para conseguir una relación en peso metal noble / (Ti ó V) de 0.1 (10% w/w). En la Tabla II.1 se muestran las cantidades añadidas de cada uno de los precursores para obtener el porcentaje adecuado. La incorporación del metal noble al sistema semiconductor / zeolita se realizó mediante dos procedimientos distintos: foto-reducción e impregnación.

Tabla II.1.-Cantidad de precursor metálico incorporada al sistema SEMICONDUCTOR / ZEOLITA para obtener un 10% en peso de metal respecto al Titanio o Vanadio (Relación meta/(Ti o V) = 0.1).

PRECURSOR	Casa Comercial / Referencia	Ti-USY62	V-USY62
Ag(acac)	Sigma-Aldrich, Ref. 323489	55.9 mg	46.6 mg
Pt(acac) ₂	Fluka, Ref. 81030	106 mg	88.5 mg
KAuCl ₄	Sigma-Aldrich, Ref. 334545	102 mg	83 mg

II.2.B.1 MÉTODO DE FOTOREDUCCIÓN:

Se parte de 1.5 g de catalizador junto con la cantidad adecuada del precursor metálico (Tabla II.1) disuelta en 200 mL de 2-propanol y la mezcla se introduce en el vaso de reacción de un reactor fotoquímico (*Photochemical Reactors LTD, Modelo 3010*). A continuación, se mantiene la mezcla en la oscuridad con agitación vigorosa (1000 rpm) durante 20 min para alcanzar el equilibrio de adsorción y permitir la difusión del precursor por los canales zeolíticos. A continuación se introduce y enciende la lámpara de Hg de 125 W ($\lambda = 365$ nm) en el reactor fotoquímico. La iluminación de la lámpara calculada mediante actinometría de ferrioxalato potásico [44,45] fue del orden de 1.2×10^{-3} Einstein/s. La iluminación se mantiene durante 2 h, refrigerando a 20°C. El sólido se recupera por filtración y se lava varias veces con volúmenes de 15 mL de alcohol isopropílico. Seguidamente, se calcina a 550°C durante 4 h en aire estático.

II.2.B.2 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN:

En un matraz de fondo redondo se introducen 1.5 g de catalizador junto a la cantidad de precursor metálico adecuada (Tabla II.1) disuelta en 400 mL de 2-propanol. La mezcla se agita vigorosamente (1000 rpm) y seguidamente el matraz se adapta a un refrigerante recto, con el objetivo de destilar el 2-propanol y depositar el metal en la superficie del catalizador. Una vez rotaevaporado el disolvente, se resuspende el sólido en 50 mL de isopropanol, se filtra y lava varias veces con un volumen de 15 mL del mismo disolvente. Finalmente, el sólido se calcina a 550°C durante 4 h aire estático. En el caso del catalizador con Au depositado, el sólido fue lavado hasta 6 veces con el fin de eliminar los cloruros residuales (ensayo del AgNO_3).

II.2.B.3 NOMENCLATURA

La nomenclatura de los sistemas finales incluye un prefijo indicando el método de incorporación (*I* para la impregnación o *F* para fotodeposición) seguido del símbolo químico del metal incorporado. Así, por ejemplo, la nomenclatura FPt-Ti-USY62 corresponde a un sistema catalítico constituido por la zeolita USY con relación Si/Al=62, a la que se le incorporó TiO₂ y posteriormente platino mediante fotodeposición. En la Tabla II.2, se muestra la nomenclatura de todos los catalizadores sintetizados.

Tabla II.2.-Nomenclatura de los Catalizadores.

SOPORTE	SEMICONDUCTOR	SIST.SEMICONDUCTOR /ZEOLITA	METAL	MÉTODO/METAL	SIST.METAL /SEMICONDUCTOR /ZEOLITA
NINGUNO	TiO ₂ -DIP				
	V ₂ O ₅				
	ZnO				
ZSM17	TiO ₂	Ti-ZSM17.4			
	V ₂ O ₅	V-ZSM17.4			
	ZnO	Zn-ZSM17.4			
ZSM63	TiO ₂	Ti-ZSM63	Pt	Impregnación	IPt-Ti-ZSM63
			Pt	Fotodeposición	FPT-Ti-ZSM63
			Ag	Impregnación	IAG-Ti-ZSM63
			Ag	Fotodeposición	FAG-Ti-ZSM63
			Au	Impregnación	IAU-Ti-ZSM63
			Au	Fotodeposición	FAU-Ti-ZSM63
	V ₂ O ₅	V-ZSM63	Pt	Impregnación	IPt-V-ZSM63
			Pt	Fotodeposición	FPT-V-ZSM63
			Ag	Impregnación	IAG-V-ZSM63
			Ag	Fotodeposición	FAG-V-ZSM63
			Au	Impregnación	IAU-V-ZSM63
			Au	Fotodeposición	FAU-V-ZSM63
	ZnO	Zn-ZSM63			
USY4,7	TiO ₂	Ti-USY4.7			
	V ₂ O ₅	V-USY4.7			
	ZnO	Zn-USY4.7			
USY62	TiO ₂	Ti-USY62	Pt	Impregnación	IPt-Ti-USY62
			Pt	Fotodeposición	FPT-Ti-USY62
			Ag	Impregnación	IAG-Ti-USY62
			Ag	Fotodeposición	FAG-Ti-USY62
			Au	Impregnación	IAU-Ti-USY62
			Au	Fotodeposición	FAU-Ti-USY62
	V ₂ O ₅	V-USY62	Pt	Impregnación	IPt-V-USY62
			Pt	Fotodeposición	FPT-V-USY62
			Ag	Impregnación	IAG-V-USY62
			Ag	Fotodeposición	FAG-V-USY62
			Au	Impregnación	IAU-V-USY62
			Au	Fotodeposición	FAU-V-USY62
	ZnO	Zn-USY62			

CAPITULO III.-

**FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DEL 2-PROPANOL EN
FASE GASEOSA SOBRE SISTEMAS ZEOLÍTICOS DE
TITANIO, VANADIO Y ZINC**

III.1 INTRODUCCIÓN

Tal y como se comentó en el Capítulo II, las zeolitas poseen una serie de características que las hacen muy interesantes para su uso en fotocátalisis, como su alta superficie específica, transparencia a la luz UV hasta 240 nm, elevada estabilidad fotoquímica, térmica y química, etc. Por este motivo, se procedió a la síntesis de diversos óxidos semiconductores (V_2O_5 , TiO_2 y ZnO) mediante el procedimiento de deposición-precipitación sobre las zeolitas USY y ZSM-5.

Una vez sintetizados, los diferentes sistemas fueron probados frente a la reacción modelo de fotooxidación selectiva, en fase gas, del 2-propanol a acetona. Los sistemas más activos, fueron seleccionados para la posterior incorporación de fase metálica (Ag, Au o Pt). En los siguientes apartados se describe la actividad catalítica encontrada y se relaciona con los resultados de caracterización. No obstante, sólo se llevó a cabo una caracterización completa de los sistemas que a la vista de ese “screening” mostraron una mayor actividad. Por otro lado, en los anexos 1 y 2 se describen, respectivamente, los métodos empleados para la caracterización y la medida de la actividad frente a la reacción modelo del 2-propanol. Finalmente, el anexo 3 contiene algunos datos complementarios relativos a la caracterización de los sistemas.

III.2 PRIMER “SCREENING” PARA LA SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS MÁS ACTIVOS, BASADOS EN ZEOLITAS USY

La Figura III.2.1 muestra un cromatograma tipo obtenido para la fotooxidación selectiva de 2-propanol. Para todos los sistemas estudiados, los principales productos detectados fueron acetona, acetaldehído, propeno y dióxido de carbono, con trazas de metanol y ácido acético.

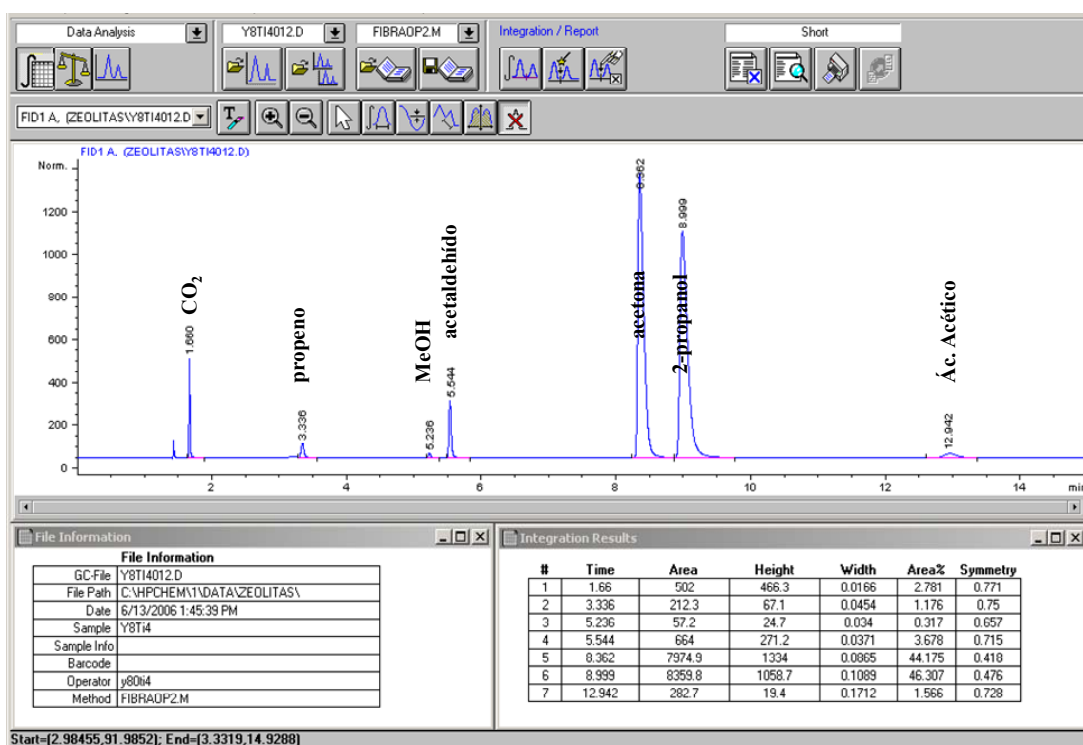
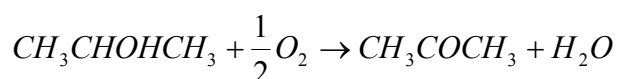


Figura III.2.1. Cromatograma típico de los productos de la fotooxidación de 2-propanol en fase gaseosa borboteando oxígeno y empleando un catalizador con TiO_2

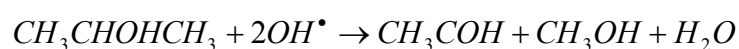
Los mecanismos de reacción sugeridos son los siguientes:



deshidratación



oxidación selectiva a acetona



ruptura oxidativa

El CO_2 podría obtenerse por oxidación total de cualquiera de los compuestos orgánicos. Por otro lado, la espectrometría de masas permitió detectar la existencia de diacetona-alcohol, procedente de la condensación aldólica de la acetona, lo cual estaría de acuerdo con lo descrito en la bibliografía [46]. Finalmente, el hecho de que el acetaldehído se obtenga en mucha mayor proporción que el metanol, sugiere la existencia de otras rutas para su obtención. Algunos autores sugieren que el acetaldehído puede obtenerse mediante fragmentación del óxido de mesitilo obtenido a través de la condensación de la acetona [46]. Por otro lado, el acetaldehído también podría obtenerse por oxidación del

propeno. La oxidación del acetaldehído daría lugar al ácido acético. Una descripción más detallada de los posibles mecanismos de reacción, se muestra en el Anexo 2. Sea como fuere, el mecanismo de reacción requiere de estudios posteriores.

Los resultados encontrados para los sistemas de vanadio, titanio y zinc incorporados a las zeolitas USY frente a la reacción modelo del 2-propanol, aparecen recogidos en la Figura III.2.2 y, de forma numérica, en la Tabla III.1. A efectos comparativos, se han incluido, asimismo, los resultados de los correspondientes sistemas puros de óxido de vanadio, titanio y zinc. Los resultados están representados en términos de conversión inicial (t=19 min) y final (t=5 h) y selectividades inicial y final a CO₂ y final a acetona. Por otro lado, en la Tabla III.2 se recogen, a modo de resumen, algunas características de los sistemas ensayados como catalizadores y que serán comentadas en el apartado siguiente.

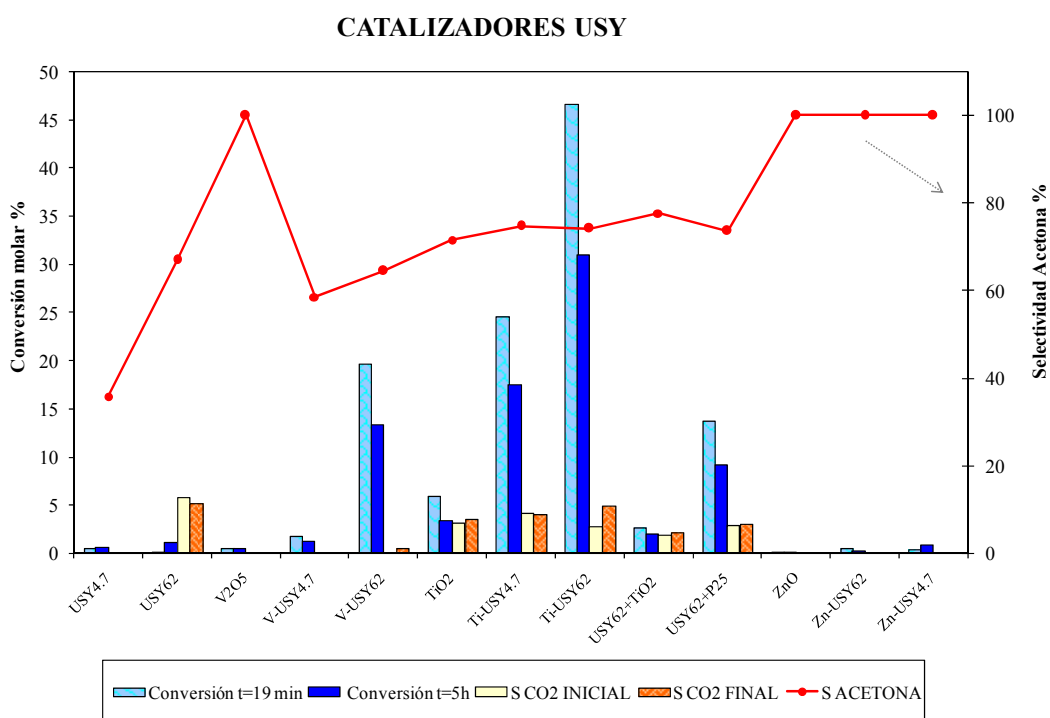


Figura III.2.2. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores basados en la zeolita USY, donde se recoge representada en diagrama de barras la conversión inicial y final, la selectividad a CO₂ inicial y final (como índice de mineralización) y representada en línea la selectividad final a acetona

Una primera conclusión, a la vista de la Figura III.2.2 y la Tabla III.1 es la baja actividad de los sistemas de zinc (conversión menor al 1% en todos los casos), lo que nos llevó a descartarlos en esta primera fase de “screening” o rastreo. Información adicional sobre la caracterización de los sistemas de zinc está recogida en el Anexo 3.

Tabla III.1. Datos de la actividad fotocatalítica de los catalizadores primarios basados en la zeolita USY. Los valores recogidos corresponden al porcentaje de conversión inicial y final, la selectividad a CO₂ inicial y final (mineralización total) y la selectividad final a acetona.

CATALIZADOR	Conversión t=19 min	Conversión t=5h	S CO ₂ INICIAL	S CO ₂ FINAL	S ACETONA FINAL
USY4.7	0.5	0.6	0.0	0.0	36
USY62	0.1	1.1	6	5	67
V₂O₅	0.5	0.5	0.0	0.0	100
V-USY4.7	1.8	1.2	0.0	0.0	59
V-USY62	19.8	13.3	0.0	0.6	64
TiO₂	6.0	3.3	3	4	72
Ti-USY4.7	24.6	17.5	4	4	75
Ti-USY62	46.7	31.0	3	5	74
USY62+TiO₂	2.7	2.1	2	2	78
USY62+P25	13.7	9.2	3	3	74
ZnO	0.1	0.1	0.0	0.0	100
Zn-USY62	0.5	0.2	0.0	0.0	100
Zn-USY4.7	0.5	0.8	0.0	0.0	100

Por otro lado, resulta evidente que el empleo de las zeolitas conduce a un incremento sustancial en la actividad, el cual es especialmente importante en los sistemas con la mayor relación Si/Al. La elevada superficie específica de los sistemas zeolíticos, unido a la mayor incorporación de Ti y V en los sistemas USY62 frente a los USY4.7 (ver Tabla III.2), podrían explicar estas observaciones. En el caso de los sistemas con vanadio, el empleo de zeolitas produce un notable descenso en la selectividad a acetona, mientras que no hay cambio en el caso de los sistemas con titanio, permaneciendo su selectividad a acetona en el intervalo 70-75%. Finalmente, es de destacar que los sistemas zeolíticos presentan una elevada desactivación tras 5 h de reacción (en torno al 30%).

Se podría pensar que, si los datos de actividad están expresados para el mismo peso de catalizador (30 mg), la mayor conversión lograda con los materiales zeolíticos en comparación con los óxidos puros es, simplemente, fruto de su mayor superficie específica. Por ejemplo, el sistema Ti-USY62 tiene un área BET de 589 m²/g mientras que el TiO₂ sólo tiene 6 m²/g (ver Tabla III.2). Para descartar esta posibilidad, una vez se hubo determinado mediante ICP-MS el contenido en titanio en las zeolitas (véase Tabla III.2) se llevó a cabo un experimento partiendo de una mezcla física de USY62 y TiO₂ en la misma relación Ti/zeolita. Como puede observarse en la Figura III.2.2 (ó Tabla III.1), la conversión molar lograda para la mezcla física fue significativamente menor que la obtenida con el sistema Ti-USY62 (2.1% y 31.0%, respectivamente, tras 5 h de reacción). Ni siquiera una mezcla física de P25 de Degussa y USY62 dió unos resultados tan buenos como el catalizador Ti-USY62. En este caso, la conversión molar fue de 9.2% tras 5 h de reacción.

Los resultados encontrados en este estudio preliminar, nos llevaron a seleccionar los sistemas Ti-USY62 y V-USY62 para la posterior incorporación de platino, oro y plata, con vistas a mejorar su actividad catalítica.

No obstante, previamente se llevó a cabo una caracterización completa de los sistemas zeolíticos con el fin de buscar la causa de su mayor actividad en comparación a los óxidos puros.

III.2.A CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE TITANIO BASADOS EN LA ZEOLITA USY

En la Tabla III.2 aparecen recogidas, a modo de resumen, las principales características de los sistemas de titanio y vanadio. Para una caracterización más exhaustiva consúltese el Anexo 3. Comenzando con los análisis de ICP-MS es de destacar que el contenido real en titanio y vanadio es inferior al contenido nominal (2 mmol Ti o V/g catalizador). Además, la incorporación de la fase fotoactiva es mayor para los sistemas con una mayor relación Si/Al, lo que podría explicar, en parte, su mayor actividad catalítica. Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno ponen de manifiesto el espectacular aumento del área superficial en los sistemas zeolíticos de titanio y vanadio frente a los correspondientes TiO_2 y V_2O_5 de referencia, salvo en el caso del sistema V-USY4.7 en el que la baja superficie específica lograda en comparación con la del sistema USY4.7 de partida (22 y 663 m^2/g , respectivamente) parece sugerir un colapso de la estructura zeolítica o un bloqueo de los poros con la incorporación del vanadio. Sin embargo, como se demostró con anterioridad, el aumento de la actividad de los sistemas de titanio y vanadio al sintetizarse sobre las zeolitas no se debe, exclusivamente, al aumento de la superficie específica, debiéndose de encontrar otras posibles causas. En este sentido, una primera pregunta es conocer cómo se encuentra incorporada la fase fotoactiva (titanio o vanadio) en el catalizador. Para ello se recurrió a los diagramas de difracción de Rayos X y a las espectroscopias FT-IR, FT-Raman y UV-Visible. Los resultados más relevantes serán comentados a continuación.

Tabla III.2. Tabla resumen de la caracterización de los catalizadores primarios basados en la zeolita USY.
 (*)Umbral de Absorción del semiconductor.

CATALIZADOR	UV-Vis	Abs* (nm)	ICP-MS	ISOTERMAS N ₂
	E _g (eV)		mmol Ti o V/gCAT	S _{BET} , m ² /g
USY62	---	---	---	691
USY4.7	---	---	---	663
P25	3.19	389	---	---
TiO ₂ -Dip	3.15	394	12.5	6
Ti-USY62	3.45	360	1.8	589
Ti-USY4.7	3.39	366	1.4	476
V ₂ O ₅	2.23	556	11	5
V-USY62	2.26	549	1.5	427
V-USY4.7	2.16	574	0.9	22

La Figura III.2.3 muestra los difractogramas de Rayos X de los sistemas P25 de Degussa y TiO₂-dip. En el primer caso, el sistema está constituido por una mezcla de anatasa/rutilo (80/20) mientras que en el segundo, la única fase presente es anatasa, con un tamaño medio del cristal de unos 20 nm (tomando la reflexión 101 a $2\theta=25.3^\circ$). Los picos característicos de la anatasa se observan a $2\theta=25.3^\circ$, 38° , 48° , 55° y 62.5° . Por otro lado, en la Figura III.2.4 se presentan los espectros los sistemas zeolíticos USY con titanio.

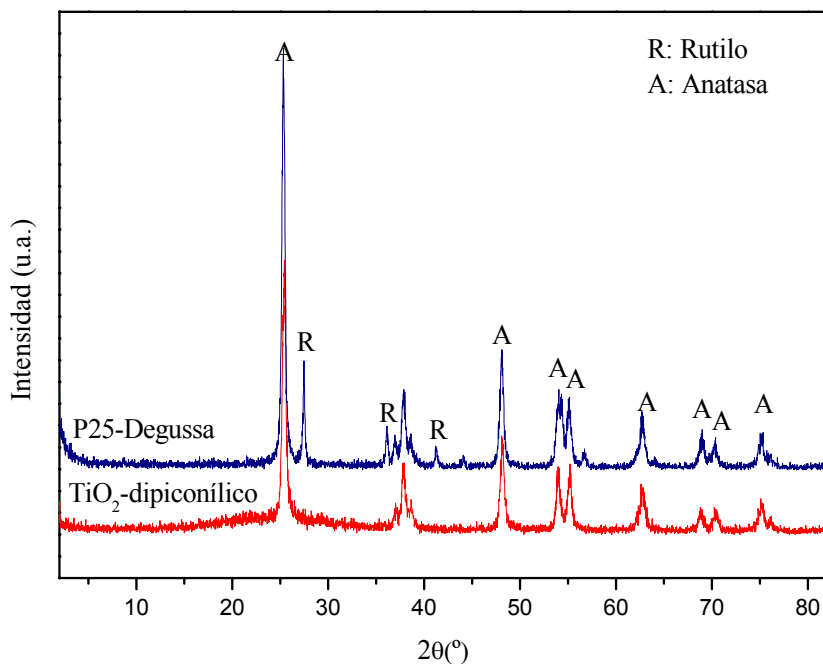


Figura III.2.3. Comparación del diagrama de difracción de Rayos X del P25-Degussa y el TiO₂(dipiconílico)

A efectos comparativos, se han incluido los de las zeolitas puras y el sistema TiO₂-dip. En los difractogramas de Rayos X se observa débilmente la banda característica del TiO₂ a $2\theta=25.3^\circ$ lo que sugiere que el contenido en TiO₂ es muy bajo o el tamaño del cristalito pequeño. Los resultados de ICP-MS nos permiten descartar la primera posibilidad ya que, por ejemplo, el porcentaje en peso del titanio para la Ti-USY62 es del 8.5% (14% expresado como óxido de titanio).

Respecto al difractograma del sistema Ti-USY4.7 se observa una pérdida parcial de la estructura zeolítica. Finalmente, el ensanchamiento de la banda localizada a $2\theta=25.3^\circ$ correspondiente a la difracción 101 del TiO₂ (anatasa) apunta a una elevada dispersión del TiO₂ sobre el soporte zeolítico.

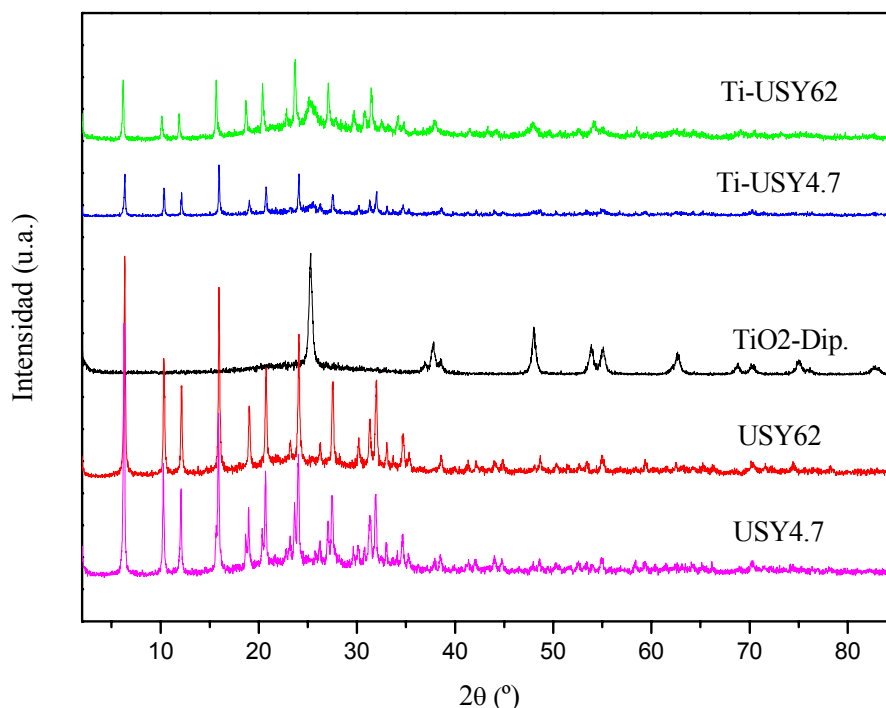


Figura III.2.4. Diagramas de difracción de Rayos X para catalizadores Ti-USY

La espectroscopia FT-Raman confirmó la existencia de TiO₂ en su variedad anatasa tanto en el sistema TiO₂-dip de referencia como en las zeolitas Ti-USY62 y Ti-USY4.7. El espectro Raman del TiO₂-dip representado en la Figura III.2.5 exhibe tres principales bandas centradas a 399, 518 y 640 cm⁻¹, atribuidas a los modos de vibración fundamental de la anatasa B1g, A1g+B1g y Eg, respectivamente. En el caso de los catalizadores Ti-USY, los modos B1g y Eg correspondientes a la vibración fundamental de la anatasa se observan claramente, mientras que la banda correspondiente al modo A1g+B1g coincide con la banda de la USY a 520 cm⁻¹. De hecho, en el espectro del catalizador Ti-USY62 se ve claramente la banda central debido a la vibración de A1g+B1g con un hombro debido a la zeolita [47-49]. Estos resultados combinados con los de XRD sugieren que el titanio se ha incorporado en forma de pequeños cristales de anatasa.

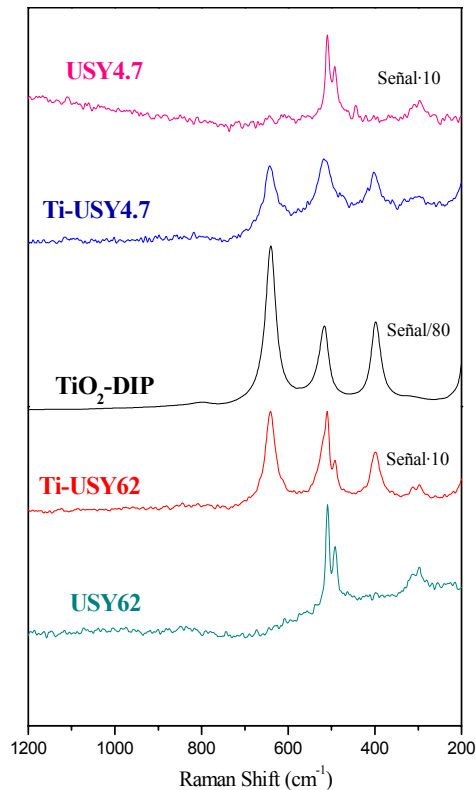


Figura III.2.5. Espectros Raman de los catalizadores primarios USY con Titanio

Los espectros FT-IR de las zeolitas USY puras y con titanio incorporado aparecen en la Figura III.2.6. En todos los materiales zeolíticos aparece una banda ancha a 3500 cm^{-1} debida a los grupos hidroxilo de los centros ácidos de Brönsted de la zeolita. A 1600 cm^{-1} aparece una banda características de las moléculas de agua en el interior de la zeolita. Las siguientes bandas de la zeolita están asociadas a la estructura de los aluminosilicatos. Es característico de los materiales zeolíticos la presencia de una banda ancha localizada a $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ asignada a los modos de vibración de los enlaces de los tetraedros TO_4 , a la tensión del enlace Al-O-Si y la vibración de la estructura del doble anillo de cinco miembros (D5R) [50].

Las zeolitas también presentan bandas de tensión tetraédrica interna simétrica a $650\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ y de flexión del enlace T-O a $420\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. El enlace interno entre anillos zeolíticos produce una banda en el IR a $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y la tensión simétrica entre anillos

zeolíticos a $750\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ [48]. Así, las zeolitas USY presentan varias bandas a 837 , 793 , 620 , 530 , 460 y 400 cm^{-1} .

En el espectro FT-IR de la USY62 se puede ver un pequeño del hombro localizado a 970 cm^{-1} , que interfiere con la vibración de tensión del enlace Ti-O-Si y Ti-O-Al descrita en la misma región del espectro IR ($945\text{-}905\text{ cm}^{-1}$), por lo que no se puede determinar si el titanio se ha incorporado a la estructura zeolítica o simplemente depositado como TiO_2 [48,49,51].

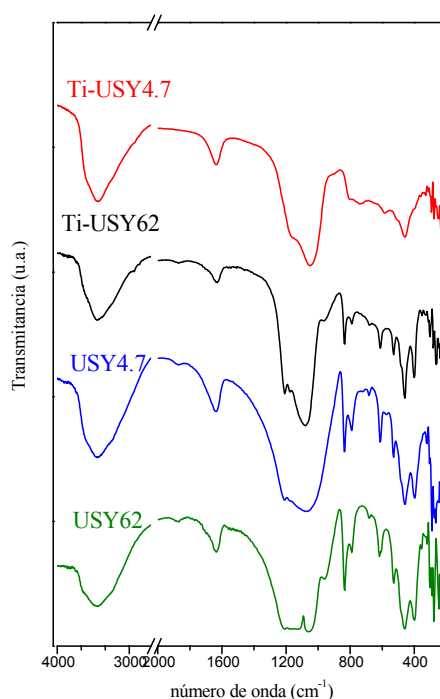


Figura III.2.6. Espectros Infrarrojo de los catalizadores primarios USY con Titanio

Así, las espectroscopias XRD, FT-Raman y FT-IR nos han permitido comprobar la presencia de TiO_2 como pequeñas partículas de anatasa en los sistemas zeolíticos Ti-USY62 y Ti-USY4.7 lo cual, de alguna manera, repercute en una mejora de la fotoactividad con respecto a la simple mezcla física de TiO_2 y zeolita USY. Queda por determinar la causa de esa mejora de actividad. Para ello, recurrimos a la espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia UV-Vis es una herramienta idónea para distinguir la presencia de Ti en el interior de la estructura de las zeolitas. En la bibliografía aparece descrito que el espectro UV-Vis del TiO_2 tiene 3 bandas características: una primera banda a 210-220 nm que se asigna al Ti^{4+} en entorno tetraédrico [52] y otras dos bandas de Ti^{4+} en entorno octaédrico debidas a grupos titanoles (titanio unido a grupos OH, alrededor de 250 nm) [53] o especies poliméricas de titanio (hacia 289 nm pero que al aumentar el tamaño de los clúster o agregados se desplaza hacia mayores longitudes de onda, por encima de los 300 nm) [54].

Todas estas bandas se pueden observar claramente en el espectro de los sistemas P25 y TiO_2 -dip representados en la Figura III.2.7.

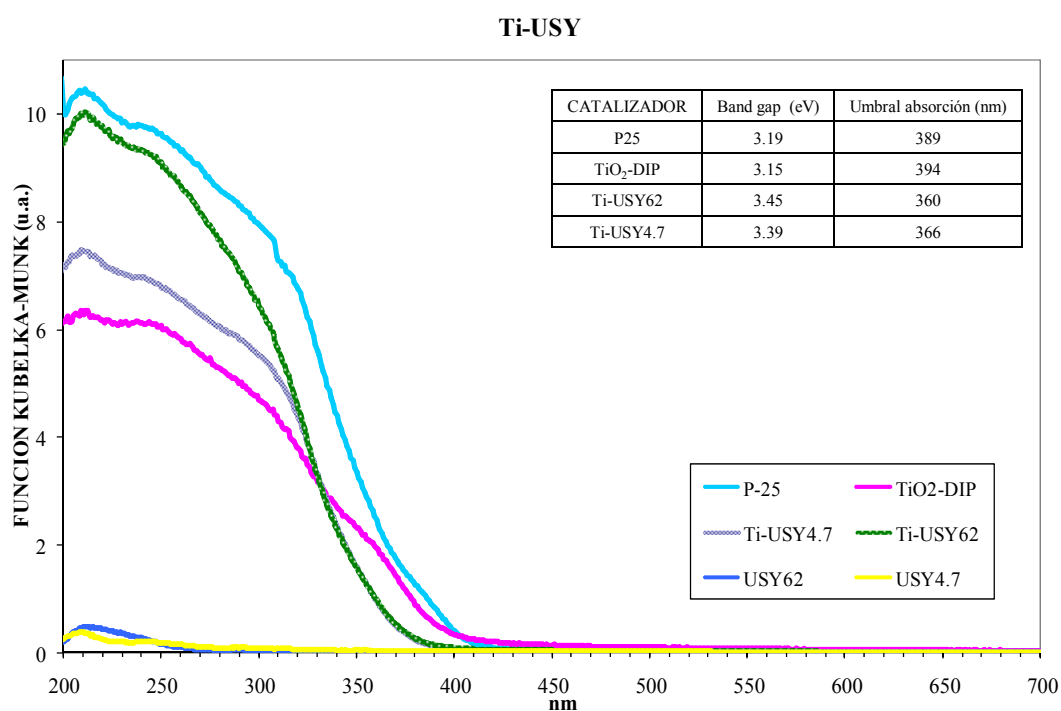


Figura III.2.7. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores primarios USY con TiO_2

Asimismo, en esta figura puede apreciarse el desplazamiento de la banda de absorción del dióxido de titanio hacia menores longitudes de onda al sintetizarse sobre los sistemas zeolíticos (véase sistemas Ti-USY4.7 y Ti-USY62). Esto parece indicar que el tamaño de

las partículas de TiO_2 es menor para los sistemas zeolíticos, produciéndose el llamado *Efecto de Tamaño Cuántico* descrito en la bibliografía para partículas de óxido de titanio de un tamaño menor de 10 nm [27], lo cual explicaría la elevada fotoactividad de los sistemas zeolíticos de titanio. El desplazamiento de la banda de absorción hacia el ultravioleta viene corroborado por la mayor energía del gap de los sistemas Ti-USY4.7 y Ti-USY62 respecto al TiO_2 -dip (véase inserto de la Figura III.2.7.).

III.2.B CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE VANADIO BASADOS EN LA ZEOLITA USY

En lo que se refiere a la “familia” de catalizadores V-USY, los espectros XRD están representados en la Figura III.2.8. En ella, se puede ver que las bandas más intensas del V_2O_5 están localizadas a $2\theta = 15.4^\circ$, 20.3° , 21.7° , 26° y 31° . El espectro XRD del V-USY4.7 presenta bandas localizadas a 15.35° , 20.3° , 26° , y 31° de escasa intensidad pero claramente definidas, de lo que se deduce que el vanadio se encuentra formando cristales de tamaño considerable. Además, las bandas de la zeolita apenas se aprecian, lo que está de acuerdo con el colapso de la estructura zeolítica al incorporar el vanadio a la USY4.7 lo que explicaría su baja superficie específica ($22 \text{ m}^2/\text{g}$). Por otro lado, en el difractograma del V-USY62 las bandas del V_2O_5 están muy atenuadas y ensanchadas posiblemente debido a que la incorporación del V_2O_5 es escasa o que el óxido presenta un pequeño tamaño de cristalito. Según los resultados de ICP-MS (ver la Tabla III.2.) podemos descartar un bajo contenido en vanadio y concluir que en ese sistema el tamaño de cristalito es pequeño. Para el V_2O_5 puro, el tamaño de cristalito determinado por la reflexión (001) a $2\theta = 20.29^\circ$ fue de 83 nm. Sin embargo, para los catalizadores V-USY62 y V-USY4.7 esta línea coincide con una de las múltiples señales de la zeolita, por lo que no se ha determinado el tamaño del cristal.

En la Figura III.2.9 se representan los espectros Raman de los catalizadores con vanadio comparados con el espectro del óxido de vanadio, diluido en proporción (1/10) en la zeolita ZSM17, ya que al no poseer ésta prácticamente señales en Raman, la apreciación de las bandas del vanadio es mejor.

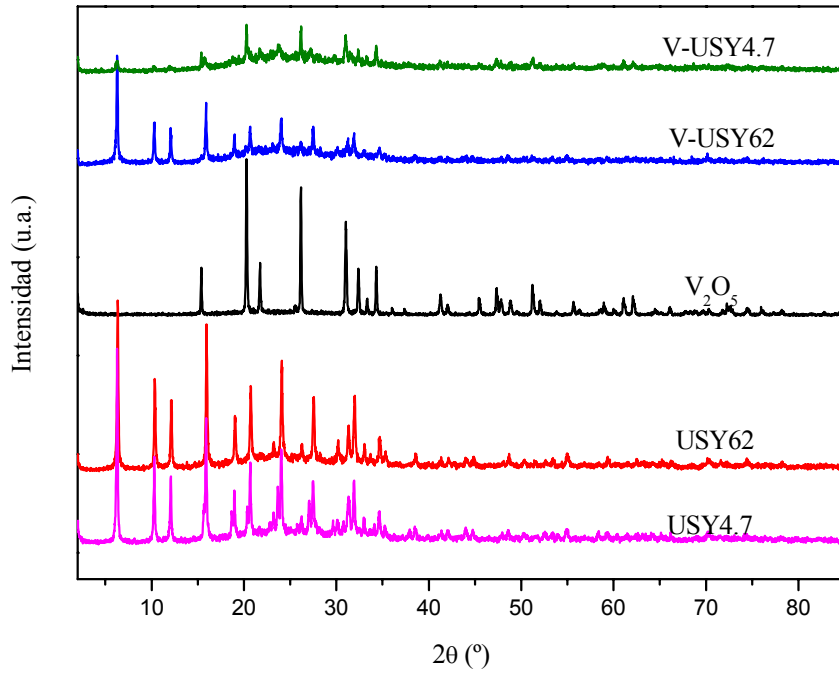


Figura III.2.8. Diagramas de difracción de Rayos X para catalizadores V-USY

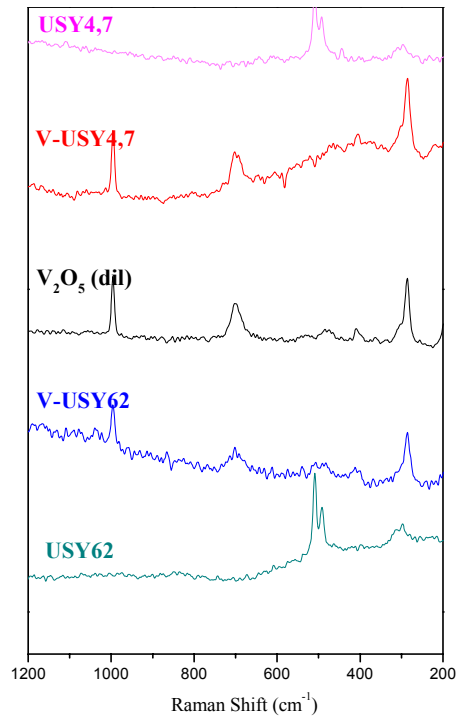


Figura III.2.9. Espectros Raman de los catalizadores primarios USY con Vanadio

En el espectro Raman del V_2O_5 , aparecen tres bandas a 993, 700 y 285 cm^{-1} . En el espectro los catalizadores de V-USY aparecen esas mismas tres bandas lo que confirma la presencia de V_2O_5 cristalino en nuestros catalizadores [55-57]. No obstante, la ausencia de banda a 1039 cm^{-1} característica de la tensión vibracional del enlace terminal V=O en especies monoméricas, especies de vanadio tetraédrico superficial con tres enlaces con la superficie del soporte ((SiO)₃ V=O), sugiere que el vanadio no se encuentra incorporado a la estructura de la zeolita.

En lo que respecta a los espectros FT-IR representados en la Figura III.2.10, como ocurriera con las zeolitas de titanio, la banda correspondiente a la vibración por enlace Si-O-V, que aparecería a 950-960 cm^{-1} [55,58], no puede apreciarse por solapamiento con las bandas de las zeolitas.

Por otra parte, la espectroscopia UV-Vis es una técnica muy útil para conocer la coordinación del vanadio, pues la banda de transferencia de carga del oxígeno al vanadio es dependiente del número de oxígenos que rodean a éste. De esta manera, al aumentar el número de coordinación la banda de absorción se desplaza hacia mayor longitud de onda.

Los espectros de absorción del vanadio son generalmente de una naturaleza muy compleja debido a la presencia de tres estados de valencia del vanadio (V^{3+} , V^{4+} y V^{5+}) que dependen principalmente del tipo del soporte catalítico, el proceso síntesis y la concentración de vanadio en el cristal.

El óxido de vanadio (Figura III.2.11) presenta bandas de absorción alrededor de 210 nm, 250 nm, 310 nm, 370 nm y 480 nm. En primer lugar, la banda a 210 nm del V_2O_5 coincide con la banda característica de la zeolita. La banda localizada a 370 nm se atribuye a la presencia de las cadenas tetraédricas de VO_x formando clúster unidos entre sí con puentes V-O-V. La banda presente a 480 nm indica la presencia de cadenas poliméricas y microcristales de V_2O_5 [55].

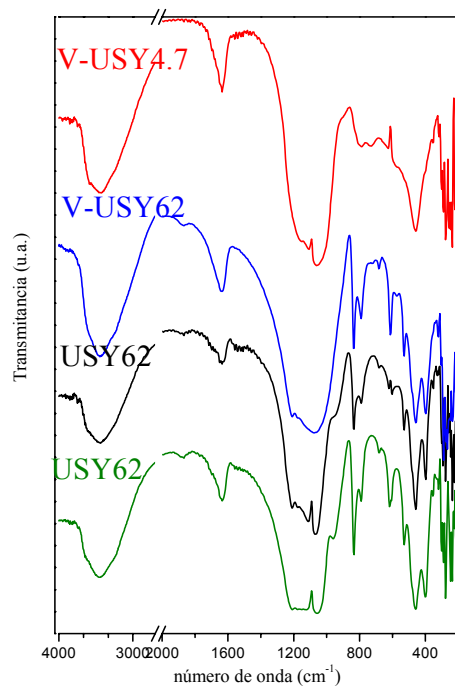


Figura III.2.10. Espectros Infrarrojo de los catalizadores primarios USY con Vanadio

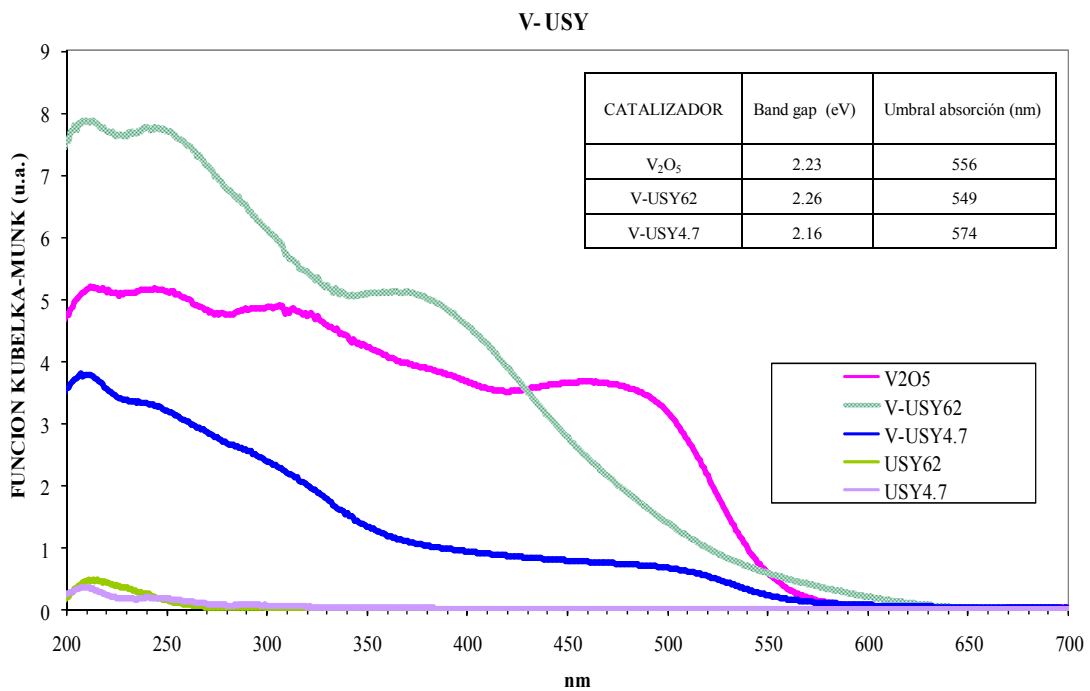


Figura III.2.11. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores primarios USY con V₂O₅

Los espectros UV-Vis de los sistemas de vanadio en zeolitas tipo USY mostrados en la Figura III.2.11 difieren del espectro del V_2O_5 en la proporción relativa de dichas bandas. Así, es de destacar, fundamentalmente, la menor proporción de la banda a 480 nm en los sistemas zeolíticos, lo que sugiere, al igual que ocurriese con los sistemas de titanio, que el vanadio se encuentra más disperso en las zeolitas que en el óxido de referencia (V_2O_5), formando, mayoritariamente, pequeños clúster con especies V^{4+} ó VO_x en cadenas tetraédricas y no cristales de V_2O_5 de gran tamaño. Además, de los dos sistemas zeolíticos de vanadio, el de mayor relación Si/Al parecen conducir a la formación de partículas de vanadio más dispersas, como sugiere la mayor energía del gap y la mayor proporción relativa de la banda localizada alrededor de 250 nm (ver Tabla III.2 e insertos de la Figura III.2.11). Esto podría explicar, asimismo, su mayor actividad catalítica.

III.2.C INCORPORACIÓN DE UNA FASE METÁLICA A LOS SISTEMAS BASADOS EN LA ZEOLITA USY62

Los sistemas zeolíticos más activos en la reacción modelo del 2-propanol, se seleccionaron para la posterior incorporación de plata, oro o platino, mediante los métodos de impregnación o fotodeposición.

III.2.C.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN Ti-USY62

La Figura III.2.12 muestra los resultados logrados con los sistemas Ti-USY62 con fase metálica incorporada, en la reacción modelo. Los resultados numéricos figuran, asimismo, en la Tabla III.3.

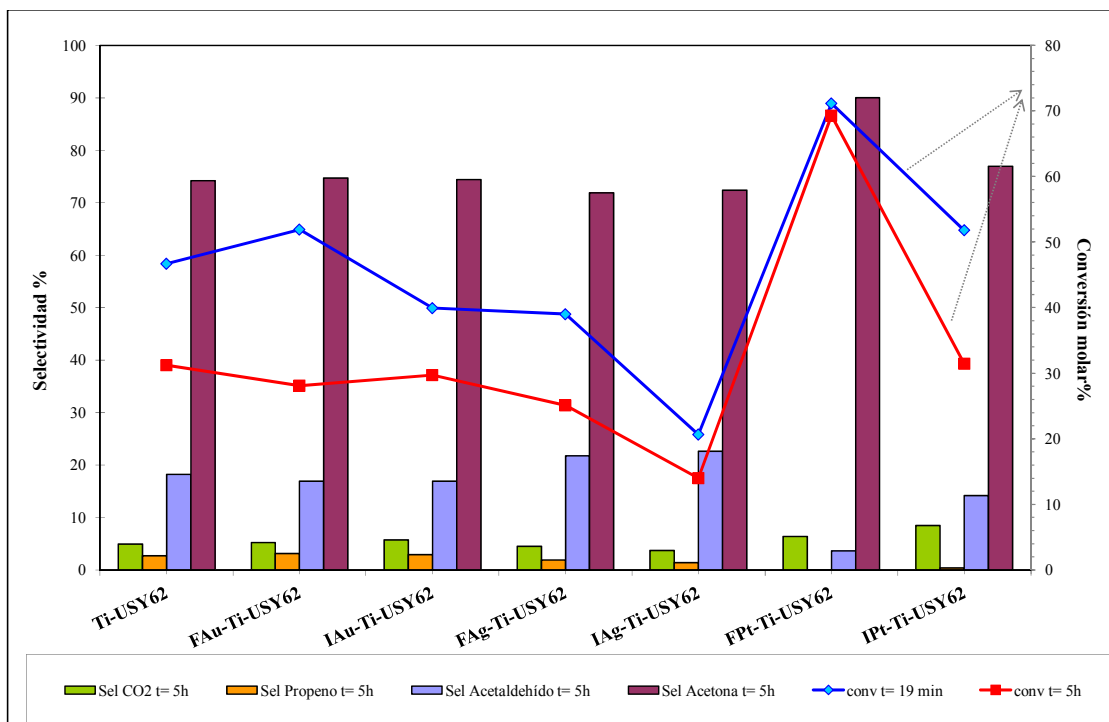


Figura III.2.12. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios basados en Ti-USY62, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final

En todos los casos, la incorporación del metal por el método de fotodeposición ha dado lugar a mejores resultados que el método de impregnación. En el caso de los sistemas de oro y plata, la actividad se ha mantenido o incluso descendido respecto al sistema sin fase metálica. Sin embargo, en los catalizadores modificados con platino se observa cómo la incorporación del metal produce un aumento de la conversión molar y la selectividad hacia acetona, especialmente en el sistema FPt-Ti-USY62. Este último sistema se muestra, además, especialmente resistente a la desactivación, siendo la conversión tras 5 h de reacción prácticamente idéntica a la inicial.

Así, comparando los sistemas Ti-USY62 y FPt-TiUSY62, la fotodeposición de platino sobre Ti-USY62 aumenta la conversión inicial de un 47% a un 71%, mientras que el porcentaje de desactivación después de 5 h baja del 34% para el Ti-USY62 al 3% para el FPt-Ti-USY62.

Tabla III.3. Datos de la actividad fotocatalítica de los catalizadores secundarios basados en los catalizadores Ti-USY62 y V-USY62 para la reacción de fotooxidación de 2-propanol. Los valores recogidos corresponden a la conversión inicial y final, junto con la selectividad a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona.

CATALIZADOR	Conv %	Conv %	Sel CO ₂	Sel Propeno	Sel Acetald.	Sel Acetona
	INICIAL	FINAL	FINAL	FINAL	FINAL	FINAL
Ti-USY62	47	31	5	3	18	74
FAu-Ti-USY62	52	28	5	3	17	75
IAu-Ti-USY62	40	30	6	3	17	74
FAg-Ti-USY62	39	25	4	2	22	72
IAG-Ti-USY62	21	14	4	1	23	72
FPt-Ti-USY62	71	69	6	0	4	90
IPt-Ti-USY62	52	31	8	0	14	77
V-USY62	20	13	1	5	31	64
FAu-V-USY62	12	11	0	1	26	72
IAu-V-USY62	12	10	1	2	27	70
FAG-V-USY62	11	9	1	1	34	64
IAG-V-USY62	11	9	1	1	32	66
FPt-V-USY62	44	46	2	0	2	96
IPt-V-USY62	52	32	8	0	17	75

Para tratar de explicar estos resultados, se ha recurrido a la caracterización de los sistemas. Los resultados más relevantes aparecen resumidos en la Tabla III.4. (Información adicional recogida en el Anexo 3).

Por lo general, un aspecto a destacar en la caracterización, es que la incorporación del metal ha dado lugar a un ligero descenso de la superficie específica del sistema Ti-USY62, como ya ocurriera al incorporar titanio al sistema USY62. Además, atendiendo a los resultados de ICP-MS, el tratamiento para depositar el metal no ha dado lugar a excesiva lixiviación del titanio que permanece, en todos los casos, en torno a 1.5 mmol Ti/g catalizador. Por otro lado, el único metal que se ha incorporado de modo cuantitativo es la plata. La facilidad de fotorreducción de los iones Ag^+ es bien conocida, reducción que probablemente vino favorecida por el disolvente, el 2-propanol. En cambio, la incorporación de platino y, sobre todo, de oro ha sido muy inferior. Este hecho está de acuerdo con los potenciales de reducción de los iones ($\text{Au}^+/\text{Au}=1.69$ eV, $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}=+1.2$ eV y $\text{Ag}^+/\text{Ag}=0.80$ eV). Centrándonos en los sistemas de platino, la fotodeposición ha dado lugar a una mayor incorporación del metal que el método de impregnación. A nivel cualitativo, la incorporación de metal ha dado lugar a sólidos coloreados, lo que indica la absorción de los sistemas en la zona del visible, uno de los objetivos perseguidos con la incorporación del metal.

Tabla III.4. Tabla resumen de la caracterización de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY. (*)Umbral de Absorción del semiconductor

CATALIZADOR	UV-Vis		ICP-MS			EDX	ISOTERMAS N ₂
	E _g (eV)	Abs* (nm)	mmol Ti o V/gCAT	% atómico Metal/ (Ti o V)	%Metal/CAT(w/w)	% atómicoMetal/ (Ti ó V)	S _{BET} , m ² /g
USY62	---	---	---	---	---	---	691
USY4.7	---	---	---	---	---	---	663
P25	3.19	389	---	---	---	---	---
TiO ₂ -Dip	3.15	394	12.5	---	---	---	6
Ti-USY62	3.45	360	1.8	---	---	---	589
Ti-USY4.7	3.39	366	1.4	---	---	---	476
V ₂ O ₅	2.23	556	11	---	---	---	5
V-USY62	2.26	549	1.5	---	---	---	427
V-USY4.7	2.16	574	0.9	---	---	---	22
FPt-Ti-USY62	3.48	356	1.5	2.5	0.71	6.5	580
IPt-Ti-USY62	3.49	355	1.5	0.1	0.04	4.6	609
FPt-V-USY62	2.29	541	0.7	0.8	0.11	11.6	437
IPt-V-USY62	2.35	528	0.5	0.13	0.01	1.8	477
FAg-Ti-USY62	3.39	366	1.5	9.60	1.56	10.3	565
IAG-Ti-USY62	3.41	364	1.5	11.5	1.90	14.8	581
FAg-V-USY62	2.20	564	0.9	36.8	3.40	41.5	533
IAG-V-USY62	2.17	571	0.6	30.3	1.92	31.3	533
FAu-Ti-USY62	3.54	350	1.5	---	---	12.3	462
IAu-Ti-USY62	3.44	360	1.6	0.01	0.002	2.1	561
FAu-V-USY62	2.21	561	0.9	---	---	8.4	394
IAu-V-USY62	2.14	579	0.3	0.02	0.001	18.7	447

En cuanto a la composición metálica superficial, obtenida mediante análisis EDX, se observa una mayor incorporación de platino y oro en los sistemas fotodepositados en comparación a los impregnados. Por otro lado, los valores de contenido metálico en oro, unido al color rosáceo de los sistemas obtenidos sugiere la posibilidad de algún error en la medida por ICP-MS, probablemente como resultado de una baja estabilidad del ión Au^+ en disoluciones diluidas ó la difícil digestión del sólido al preparar la muestra para ICP-MS. Esta circunstancia es corroborada por los difractogramas de Rayos X representados en la Figura III.2.13. Así, en los diagramas de difracción de los sistemas secundarios Au-Ti-USY62 y, sobre todo, en el FAu-Ti-USY62 se observan claramente las reflexiones características del Au a $2\theta=38.2^\circ$ (111) y, en menor medida, a $2\theta=44.4^\circ$ (200). La diferente intensidad de las líneas de reflexión (mucho mayores en el caso del sistema fotodepositado), suponiendo un grado de cristalinidad y tamaño de cristalito semejantes, estaría de acuerdo con un contenido en oro muy superior en éste sistema, tal y como apuntó el análisis EDX (ver la Tabla III.4). En el caso de los sistemas de plata representados en la Figura III.2.14, apenas se aprecia la reflexión (111) a $2\theta=38.1^\circ$ lo que, a la vista de los datos de ICP-MS, sugiere un tamaño del cristalito de plata pequeño. En lo que se refiere a los sistemas de platino, sus difractogramas mostrados en la Figura III.2.15 presentan una tendencia similar a los de oro: presencia de la reflexión (111) y (200) a $2\theta=39.8^\circ$ y 46.3° , respectivamente, más evidente en el caso del sistema fotodepositado sugiriendo, en concordancia con los análisis de ICP-MS y EDX, un mayor contenido en platino en estos sistemas.

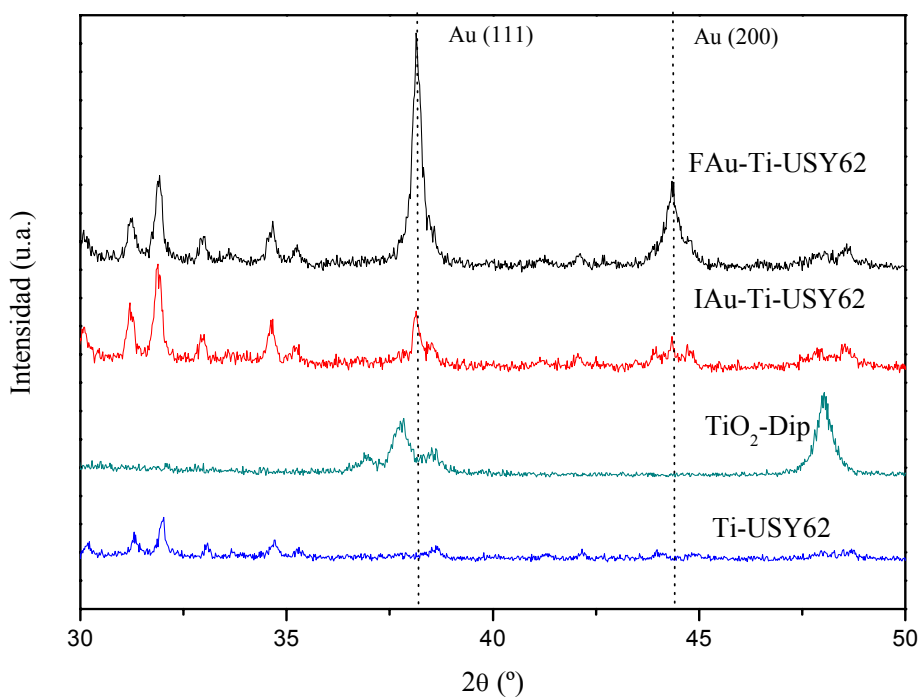


Figura III.2.13. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Oro (FAu-Ti-USY62, I Au-Ti-USY62) comparados con sus precursores Ti-USY62 y TiO₂ (dipiconílico)

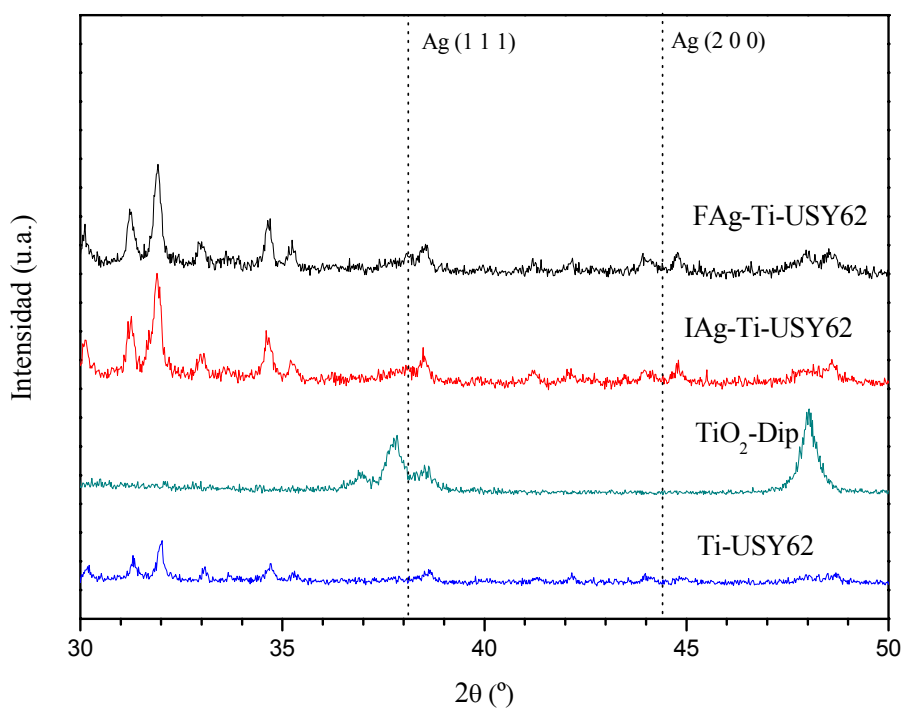


Figura III.2.14. Diagrama de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Plata (F Ag-Ti-USY62, I Ag-Ti-USY62) comparados con sus precursores Ti-USY62 y TiO₂ (dipiconílico)

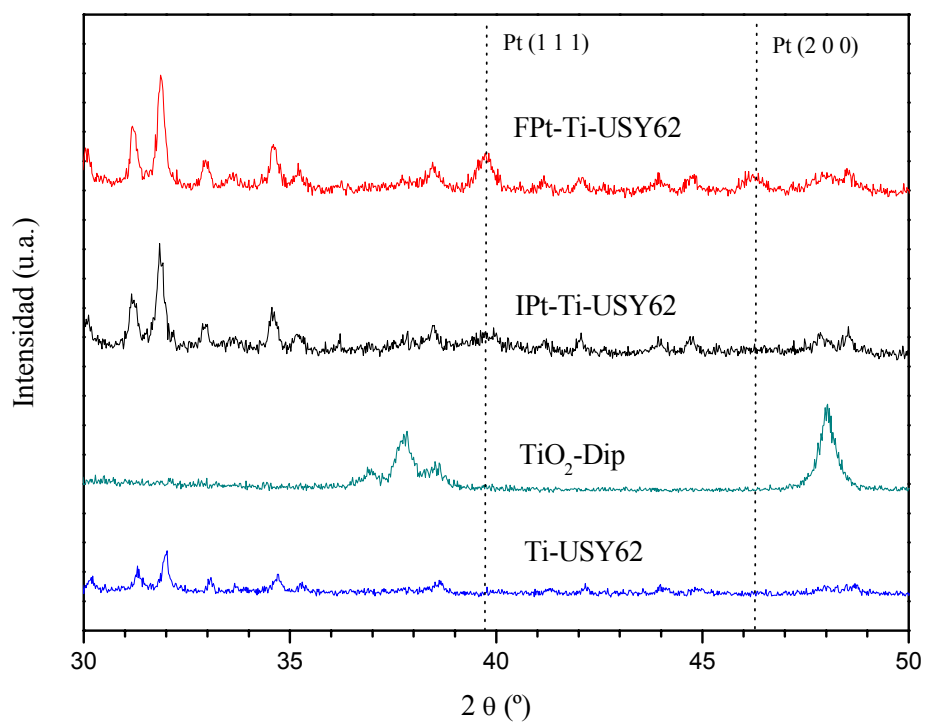


Figura III.2.15. Diagrama de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Platino (FPt-Ti-USY62, IPt-Ti-USY62) comparados con sus precursores Ti-USY62 y TiO₂ (dipiconilico)

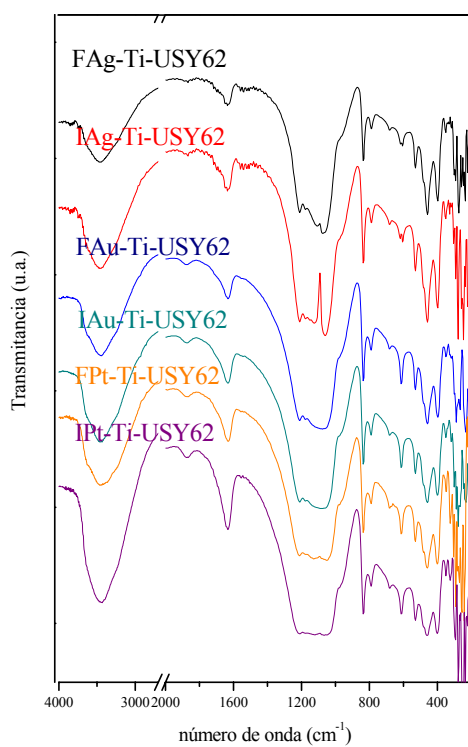


Figura III.2.16. Espectro Infrarrojo de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con Platino, Plata y Oro

Los espectros Raman de los sistemas con metal incorporado no pudieron ser determinados debido a la saturación del detector. Los espectros FT-IR aparecen recogidos en la Figura III.2.16, no apreciándose cambio en los mismos con la introducción del metal. Esto, unido a que el área superficial continúa en valores altos ($394\text{-}609\text{ m}^2/\text{g}$), a que la forma de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se mantiene y que en XRD se siguen observando las bandas características de la zeolita, sugiere que la estructura de ésta se mantiene tras los tratamientos para la introducción del metal.

Como ya se indicó con anterioridad, los sistemas con metal incorporado presentaron una cierta coloración (rosácea-violeta en el caso del oro, grisácea para el platino y plata) lo que indica la existencia de absorción por parte del catalizador en la zona del visible. Por otro lado, el metal también puede haber dado lugar a algún tipo de modificación en la energía del gap, con la consiguiente repercusión en la actividad catalítica. Para comprobar este extremo, se procedió al análisis de las muestras mediante espectroscopia UV-Vis (Figuras III.2.17 a III.2.19.). En todos los casos de los sistemas con metal, se aprecia la presencia de una pequeña banda de absorción por encima de 400 nm debida al metal, lo que explica la coloración de las muestras. En lo que respecta a la plata (Figura III.2.18), la energía del gap disminuye ligeramente con respecto al sistema Ti-USY62 (de 3.45 eV a $3.39\text{-}3.41\text{ eV}$). En la Figura III.2.17 se observa cómo el catalizador de oro obtenido por impregnación, con un contenido superficial en metal (determinado por EDX) mucho menor, no sufre modificación, mientras que en el caso de la fotodeposición se produce un aumento de la energía del gap desde 3.45 a 3.54 eV . Finalmente, en lo que respecta a los sistemas de platino (Figura III.2.19), la incorporación de platino trae consigo un ligero aumento de la energía del gap, lo que podría sugerir que se ha producido un ligero descenso en el tamaño del cristal de titanio.

Resumiendo, el hecho de que al incorporar el metal sobre el sistema Ti-USY62 cambia el valor de E_g y el umbral de absorción, indica una cierta interacción entre éste y el Ti. De manera que, al menos en parte, el metal se incorpora en los alrededores del TiO_2 modificando sus propiedades de absorción de radiación. Esta modificación puede conducir a aumento de E_g en el caso de (Au, Pt) o a una disminución (Ag). Además, al menos para el Au y Pt, en los catalizadores fotodepositados se observa más la influencia del metal ya que desplaza más la curva de absorción hacia menores longitudes de onda.

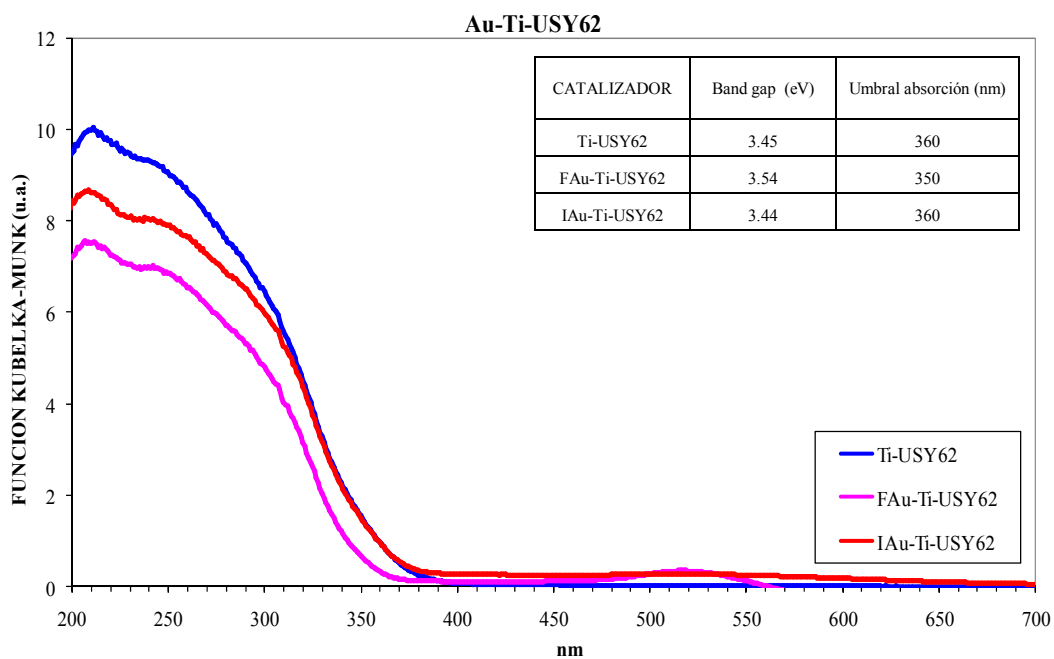


Figura III.2.17. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con Oro: FAu-Ti-USY y I Au-Ti-USY

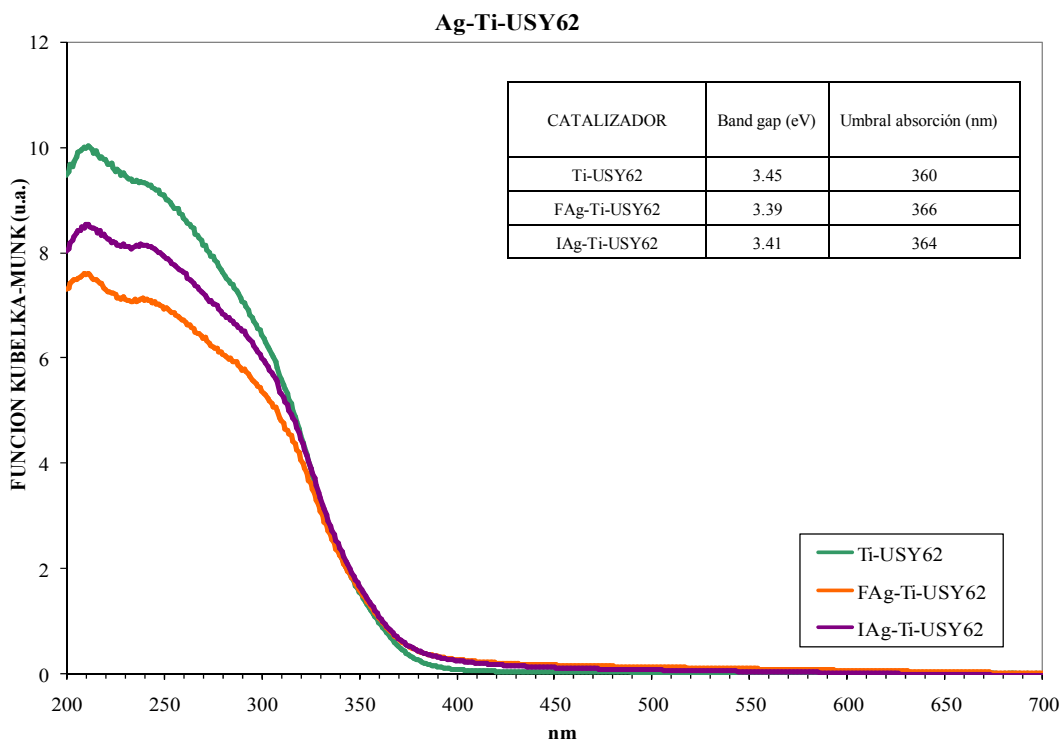


Figura III.2.18. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY62 dopados con Plata: FAg-Ti-USY e I Ag-Ti-USY

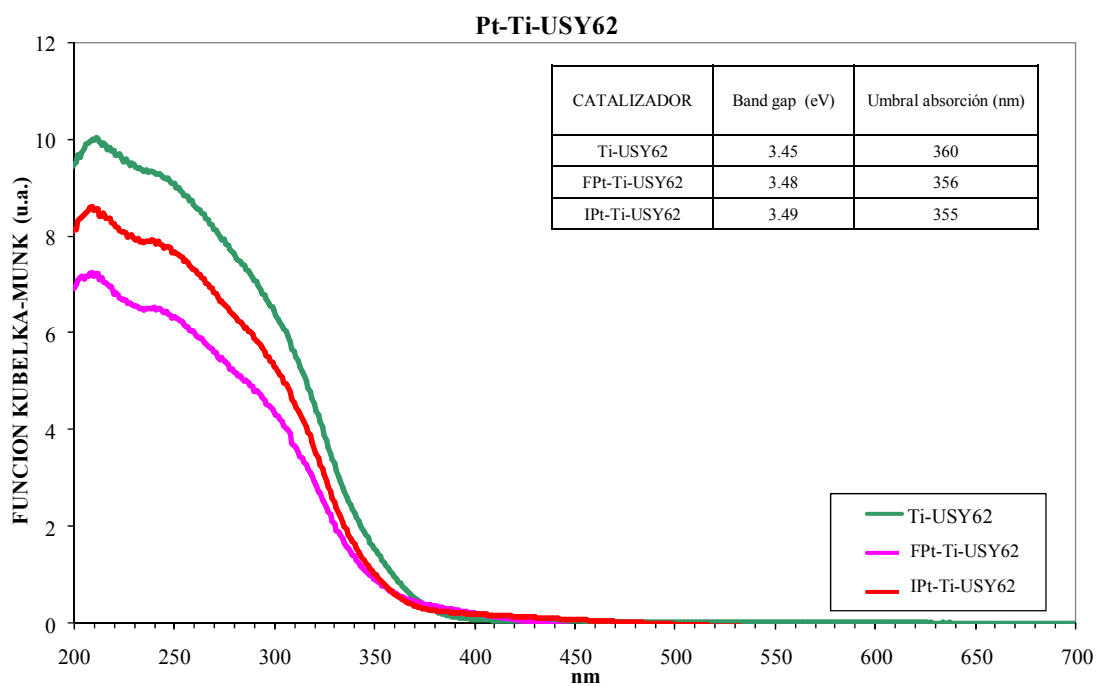


Figura III.2.19. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con platino: FPt-Ti-USY e IPt-Ti-USY

III.2.C.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN V-USY62

La Figura III.2.20 muestra los resultados logrados con los sistemas V-USY62 con fase metálica incorporada, en la reacción modelo. Los resultados numéricos figuran, asimismo, en la Tabla III.3.

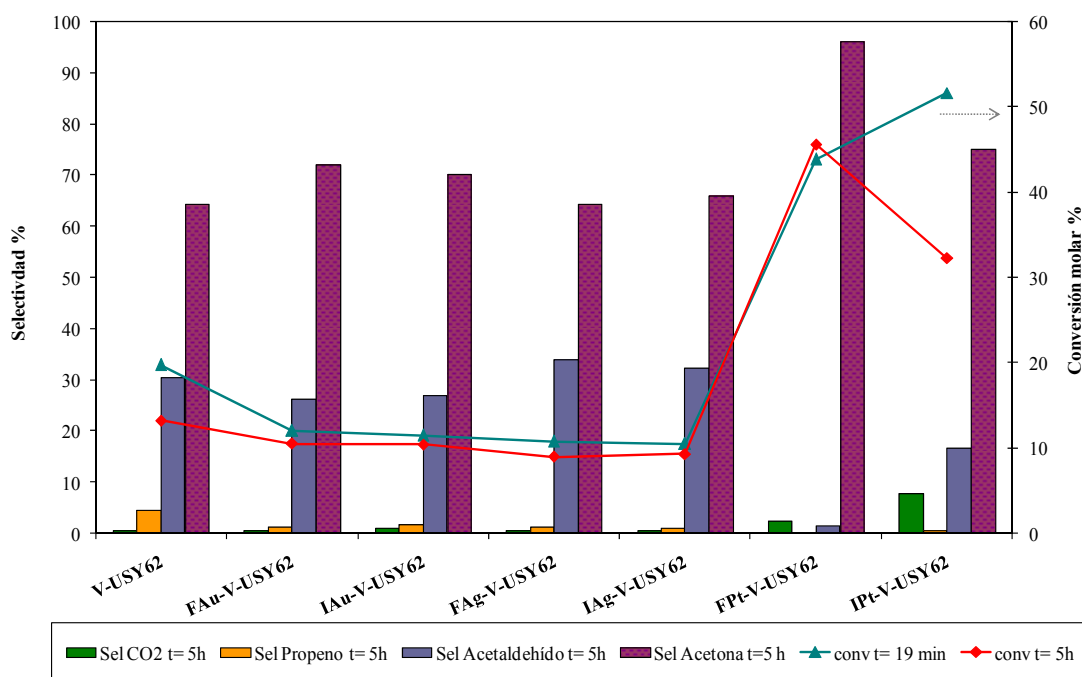


Figura III.2.20. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios basados en V-USY62, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final

El comportamiento catalítico de estos sistemas muestra la misma tendencia que los de titanio (compárense las Figuras III.2.20 y III.2.12), si bien los sistemas de vanadio son menos activos. Así, al igual que ocurría en las zeolitas de titanio, los sistemas de oro y plata presentan una menor conversión molar que el sistema sin metal, mientras que la incorporación de platino da lugar a una mejora en la actividad catalítica y en la selectividad a acetona. Por otro lado, el sistema en el que el platino se ha fotodepositado además de mostrar una elevada conversión molar no presenta desactivación tras 5 h de reacción.

Nuevamente, para tratar de explicar estos resultados, se ha recurrido a la caracterización de los sistemas. Los resultados más relevantes aparecen resumidos en la Tabla III.4. (Información adicional en el Anexo 3).

La incorporación de metal en los sistemas de vanadio da lugar a una marcada lixiviación de esta especie, bajando el contenido en esta especie de 1.5 mmol V/g catalizador a valores inferiores a 1 mmol V/g de catalizador (ver Tabla III.4). Curiosamente, los sistemas para los que dicho descenso es más acusado son los obtenidos por el método de impregnación y en todos ellos se produce un incremento de la superficie específica con la incorporación del metal. Esto parece sugerir que la incorporación de vanadio no dio lugar a partículas tan pequeñas como las de titanio, lo que trajo consigo un bloqueo de los poros de la zeolita. El tratamiento para la incorporación del metal condujo a una lixiviación de parte de este vanadio, desbloqueando, de este modo, los poros.

Por otro lado, al igual que se apreciase en los sistemas de titanio, el metal más fácilmente incorporado es la plata y el oro, no apreciado por ICP-MS, sí se observa claramente mediante análisis EDX. Las causas de estas observaciones son las mismas que las indicadas en el punto anterior: bajo potencial de reducción de la plata en comparación con los otros metales y posible baja estabilidad de la disolución diluida o no disolución de la muestra de oro en los análisis por ICP-MS. La aparición de las señales de Au en el difractograma de Rayos X representado en la Figura III.2.21 estaría de acuerdo con esta hipótesis.

En el caso de los sistemas de plata, pese al alto contenido en este metal (reflejado tanto por ICP-MS como por EDX, véase Tabla III.4) no se aprecian líneas de plata en el difractograma de rayos X (Figura III.2.22), lo que sugiere un tamaño metálico pequeño. Análogamente, no se aprecian señales de platino en los diagramas de difracción de rayos X de los sistemas FPt-V-USY62 e IPt-V-USY62 (Figura III.2.23), si bien en este caso el contenido metálico es mucho menor.

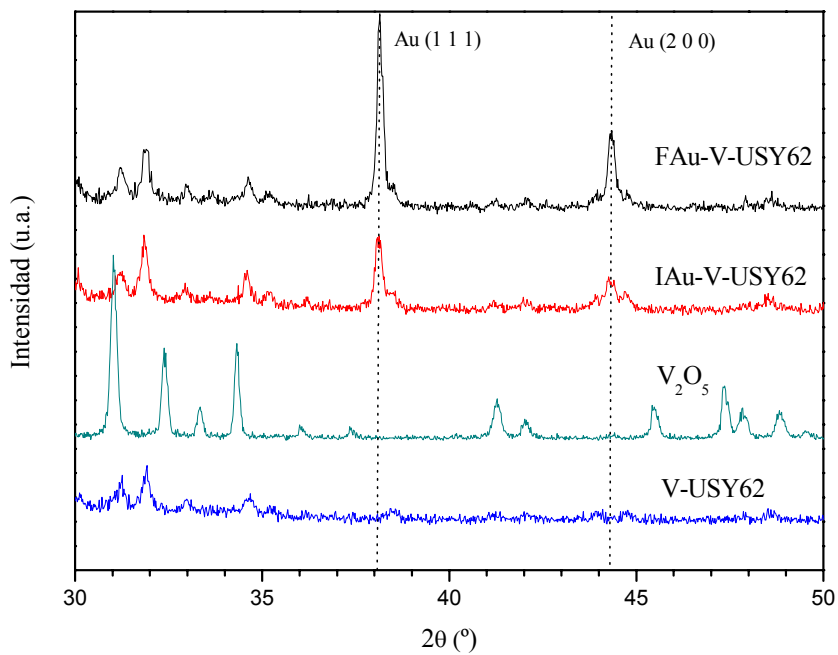


Figura III.2.21. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Oro (FAu-V-USY62, I Au-V-USY62) comparados con sus precursores V-USY62 y V₂O₅

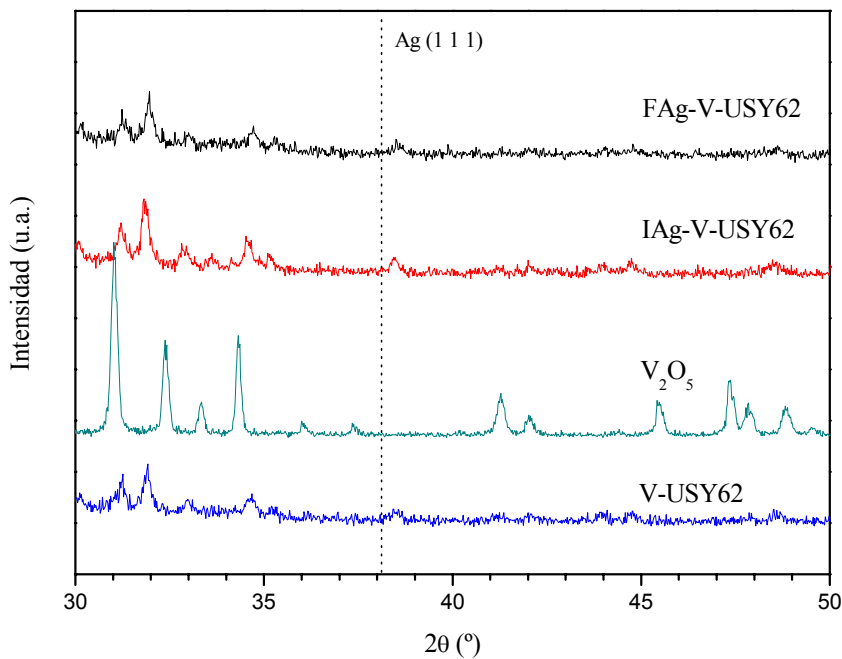


Figura III.2.22. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Plata (F Ag-V-USY62, I Ag-V-USY62) comparados con sus precursores V-USY62 y V₂O₅

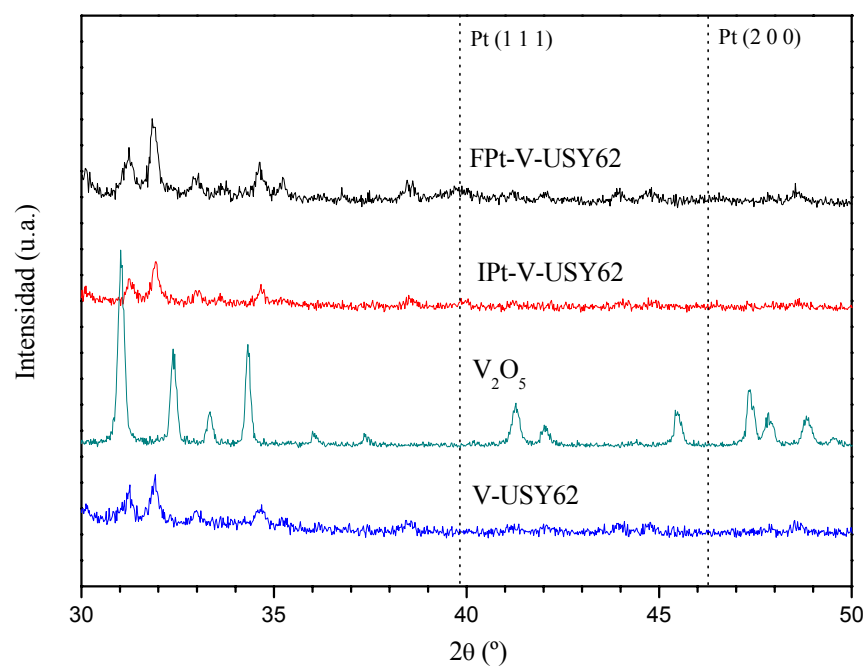


Figura III.2.23. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Platino (FPt-V-USY62, IPt-V-USY62) comparados con sus precursores V-USY62 y V₂O₅

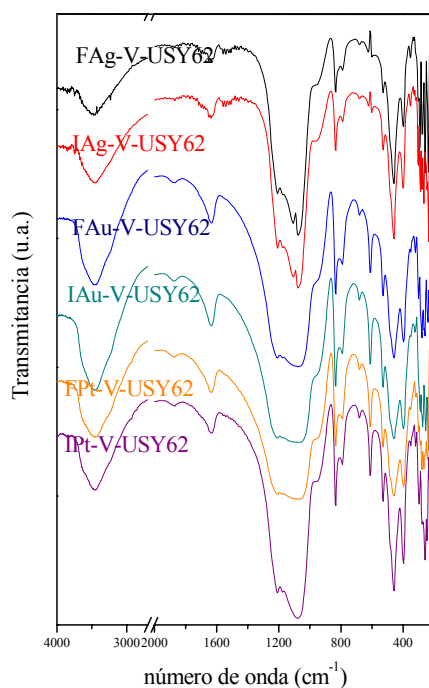


Figura III.2.24. Espectros Infrarrojo de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con Platino, Plata y Oro

Los espectros FT-IR de los sólidos con metal incorporado, son prácticamente idénticos a los del sistema V-USY62 de referencia (Figura III.2.24).

Finalmente, los espectros UV-Vis, aparecen recogidos en las Figuras III.2.25 a III.2.27. La incorporación de oro y plata da lugar a una disminución de la energía del gap, más acusada en los sistemas impregnados, como muestran las Figuras III.2.25 y III.2.26. En el caso de los sistemas de platino (Figura III.2.27), la energía del gap aumenta al añadir el metal.

De nuevo, el Au depositado atenúa la banda del V_2O_5 , pero en este caso podría deberse al lixiviado durante el proceso de síntesis (la cantidad de vanadio desciende de 1.5 a 0.9 y 0.3 mmol V/g para FAu-V-USY62 y IAu-V-USY62, respectivamente), ya que no sólo se desplaza sino que también disminuye la intensidad de la banda.

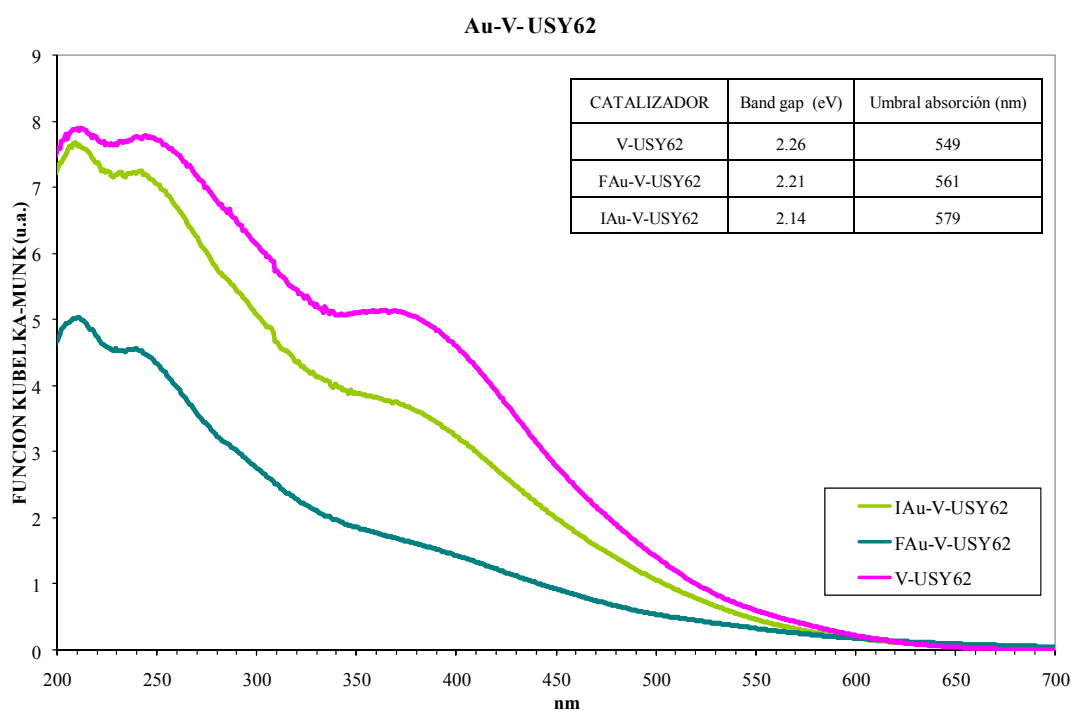


Figura III.2.25. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con Oro: FAu-V-USY e IAu-V-USY

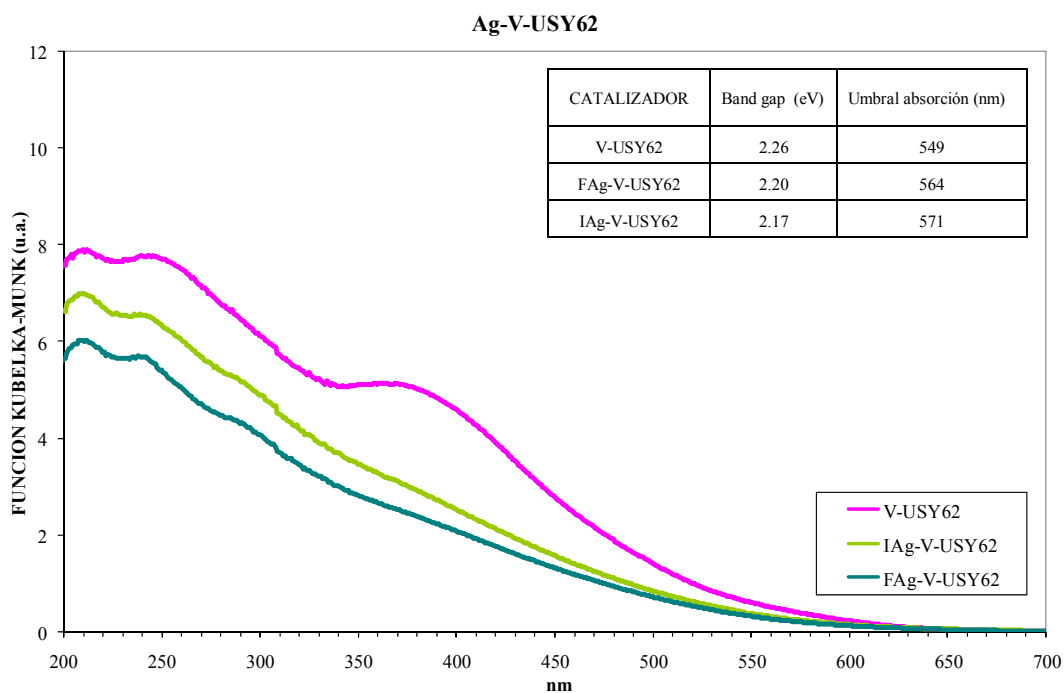


Figura III.2.26. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con plata: FAg-V-USY e IAg-V-USY

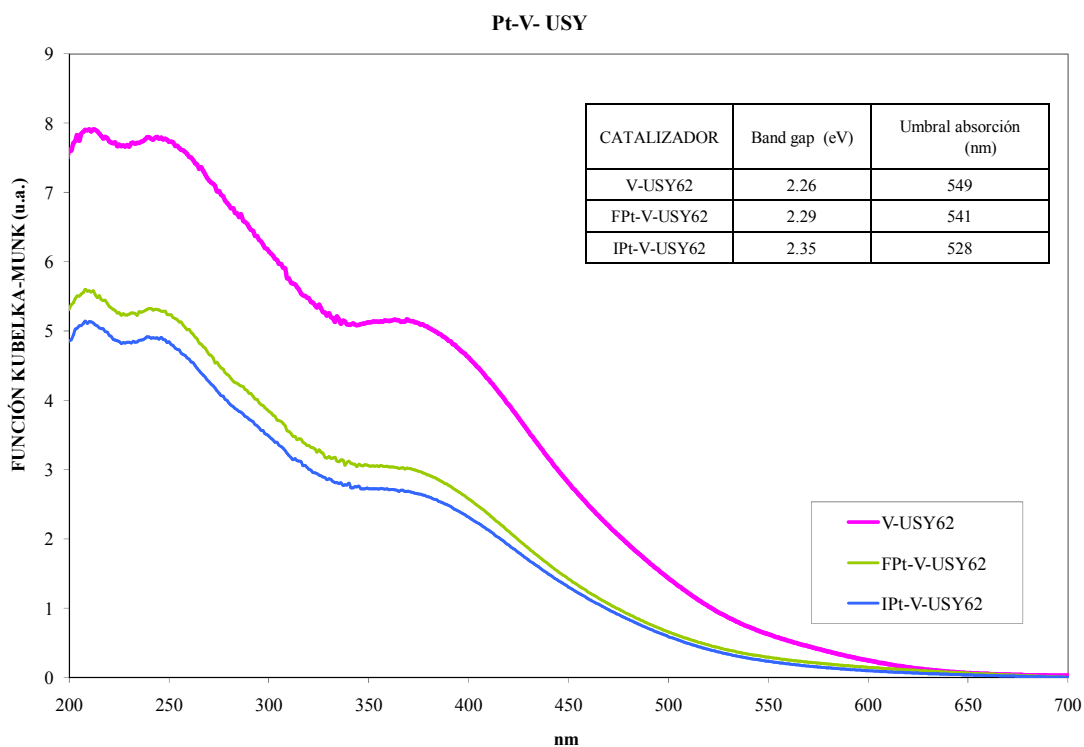


Figura III.2.27. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita USY dopados con platino: FPt-V-USY e IPt-V-USY

Sea como fuere, de los diferentes sistemas con metal incorporado, los mejores resultados corresponden a las zeolitas de platino. En términos de selectividad a acetona los sistemas fotodepositados son los más selectivos que, además, apenas se desactivan y entre ellos, el FPt-Ti-USY62.

Se llevaron a cabo estudios FT-IR de todos los sistemas de Ti y V tras 5 h de reacción. Especialmente en los sistemas de titanio, se observaron bandas alrededor de 2983, 1458 y 1378 cm^{-1} (Figura III.2.28), que pueden atribuirse a $\nu(\text{C-H})$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, respectivamente, de especies isopropóxido [59]. En el caso del sistema FPt-Ti-USY62 se observa una banda adicional a 1717 cm^{-1} . Comparando estos resultados con el espectro la acetona pura, asignamos dicha banda a $\nu(\text{C=O})$. Esa misma banda, aunque menos intensa, se observa sólo en el sistema IPt-Ti-USY62. Así, podría atribuirse a algún tipo de interacción de la acetona con el platino que podría, a su vez, estar relacionada con la alta selectividad alcanzada a dicho producto con el sistema FPt-Ti-USY62.

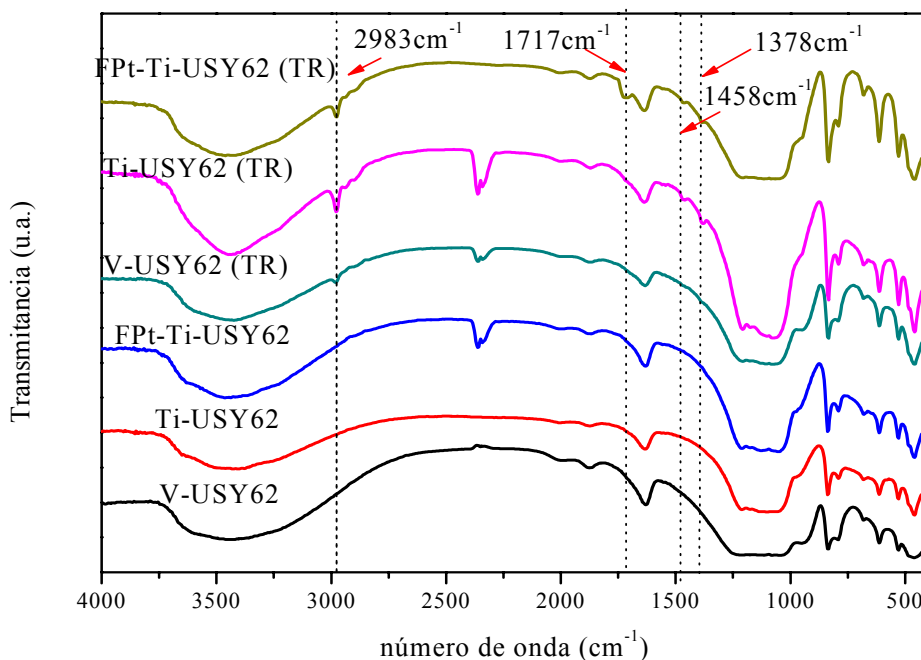


Figura III.2.28. Espectros de FT-IR de los sistemas Ti-USY62, V-USY62 y FPt-Ti-USY62 tras reacción (TR) comparados con los catalizadores correspondientes antes de reacción

Para terminar este apartado, se seleccionó el catalizador más activo FPt-Ti-USY62 para realizar una serie de experimentos con el objetivo de descartar la posibilidad de actividad térmica (Figura III.2.29). Tras 15 h de reacción sin que el catalizador se desactivase, se apagó la lámpara (punto 1) lo que dio lugar a un gran descenso de la conversión molar, que se volvió a recuperar al encender de nuevo la lámpara (punto 2). Por otro lado, si se ajusta la intensidad de la luz al 82% del total (punto 3), la conversión molar, lógicamente desciende, pero lo hace hasta los mismos valores que si se emplea un filtro térmico que provoca un descenso del 18% en la intensidad (punto 4).

Además, se llevó a cabo la transformación del 2-propanol en otro reactor bajo condiciones térmicas (sin luz, Figura III.2.30), obteniéndose altas selectividades (cercanas al 90%) a propeno+diisopropil éter, en todo el intervalo de temperaturas 125-425°C, siendo la acetona un producto minoritario.

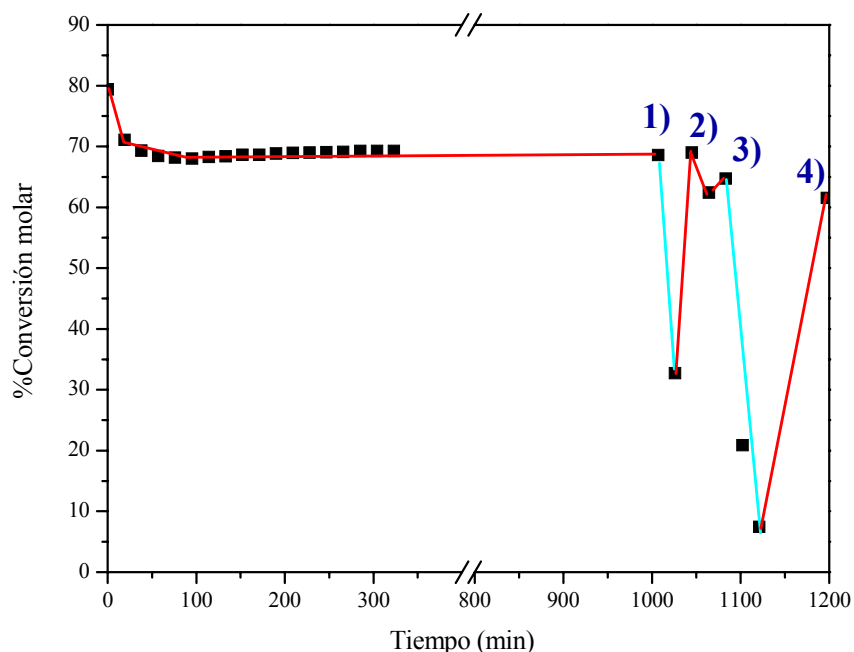


Figura III.2.29. Diferentes tests llevados a cabo para evidenciar el insignificante efecto térmico en la fotooxidación selectiva de 2-propanol sobre FPt-Ti-USY62. En el Punto1, se apaga la lámpara resultando un descenso de la conversión molar. En el Punto2 se enciende la lámpara, recuperando la conversión inicial. En el Punto3, se ajustó la intensidad de la luz a un 82% de la total y entonces la conversión bajó a valores similares al Punto4, obtenidos usando un filtro que disminuye un 18% de transmitancia (Hamamatsu Re: A7028-03, cut wavelength 400-700 nm).

Así, podemos asegurar que, en nuestras condiciones experimentales, no se aprecia efecto térmico y que, por lo tanto, los resultados encontrados en la transformación del 2-propanol se deben a la actividad fotocatalítica.

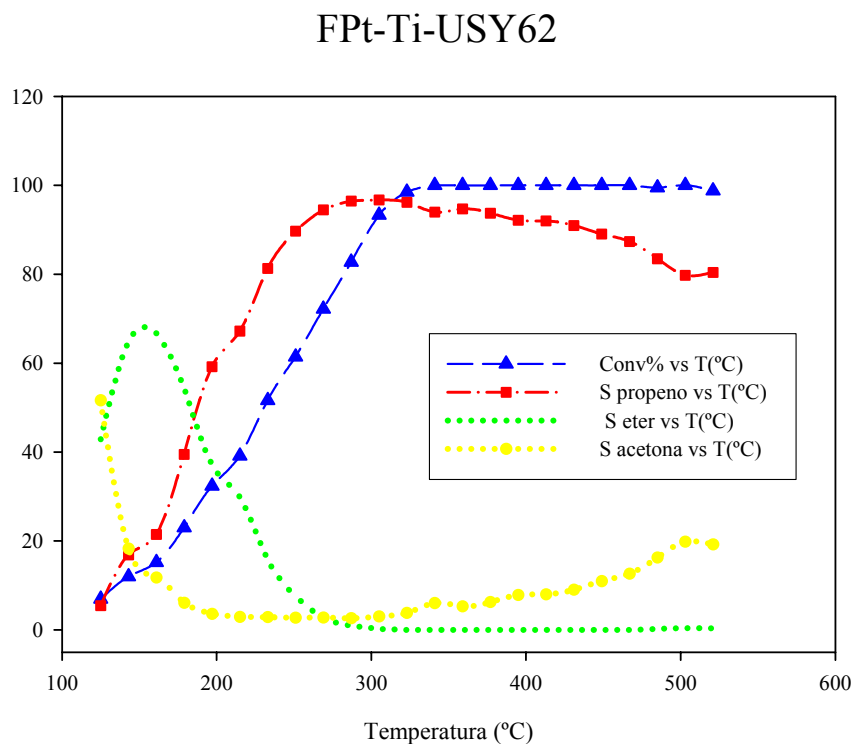


Figura III.2.30. Evolución de la actividad catalítica en un reactor térmico para el sistema FPt-Ti-USY62

Pichat y col. [60] estudiaron el efecto del dopado con platino en la actividad fotocatalítica de la anatasa, llegando a la conclusión de que existe un contenido en platino por debajo del cual este metal reduce la recombinación electrón-hueco en el TiO_2 mientras que por encima de ese valor, la recombinación en las partículas metálicas produce un efecto negativo sobre la actividad catalítica. En nuestro caso, el contenido en platino en el sistema FPt-Ti-USY62 (0.71%) parece ser lo suficientemente bajo para tener un efecto beneficioso sobre la actividad catalítica, mientras que, por ejemplo, los altos contenidos en plata en todos los sistemas podrían favorecer la recombinación electrón-hueco.

III.3 SEGUNDO "SCREENING" PARA LA SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS MÁS ACTIVOS BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5.

Animados por los resultados encontrados con los sistemas USY, se amplió el estudio a las zeolitas ZSM-5, con un tamaño de poro menor. De modo análogo a como se hiciera con los sistemas USY, se emplearon dos relaciones Si/Al diferentes (17 y 63) y se les incorporó titanio, vanadio y zinc.

Los resultados encontrados en la reacción modelo de fotooxidación selectiva de 2-propanol a acetona, aparecen en la Figura III.3.1 y de modo numérico en la Tabla III.5. De modo semejante a como se hiciera con las zeolitas USY, los resultados aparecen expresados como conversión a tiempo inicial ($t=19$ min) y final ($t=5$ h) y selectividad hacia acetona y CO_2 tras 5 h de reacción para cada familia de catalizadores con titanio, vanadio o zinc incorporado. La actividad de los materiales zeolíticos se comparó con los correspondientes óxidos de vanadio, de titanio y zinc, en condiciones iguales de peso (30 mg). Por otro lado, en la Tabla III.6 se resumen las características más relevantes de los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5. Para una caracterización más exhaustiva de los sistemas, consúltese el Anexo 3.

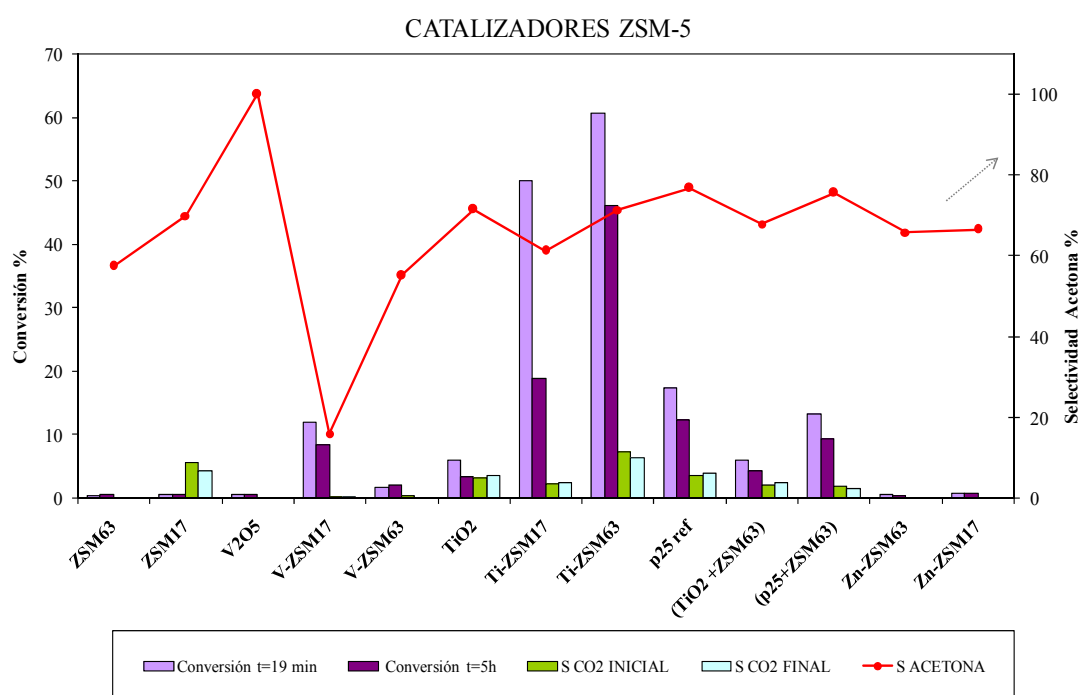


Figura III.3.1. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5, donde se recoge representada en diagrama de barras la conversión inicial y final, la selectividad a CO_2 inicial y final (como índice de mineralización) y representada en línea la selectividad final a acetona.

Tabla III.5. Datos de la actividad fotocatalítica de los catalizadores primarios basados en la zeolita ZSM-5. Los valores recogidos corresponden al porcentaje de conversión inicial y final, la selectividad a CO₂ inicial y final (mineralización total) y la selectividad final a acetona.

CATALIZADOR	Conversión t=19 min	Conversión t=5h	S CO ₂ INICIAL	S CO ₂ FINAL	S ACETONA FINAL
ZSM63	0.4	0.6	0.0	0.0	57
ZSM17	0.6	0.5	6	4	70
V ₂ O ₅	0.5	0.5	0.0	0.0	100
V-ZSM63	1.7	2.0	0.3	0.1	55
V-ZSM17	11.9	8.4	0.2	0.1	16
TiO ₂ -Dip	6.0	3.3	3	4	72
Ti-ZSM63	60.7	46.1	7	6	71
Ti-ZSM17	50.0	18.7	2	2	61
P25 ref	17.3	12.3	3	4	77
ZSM63+TiO ₂	5.9	4.3	2	2	68
ZSM63+P25	13.2	9.3	2	1	76
Zn-ZSM63	0.6	0.5	0.0	0.0	66
Zn-ZSM17	0.7	0.7	0.0	0.0	67

Tabla III.6. Tabla resumen de la caracterización de los catalizadores primarios basados en la zeolita ZSM-5. (*)Umbral de Absorción del semiconductor.

CATALIZADOR	UV-Vis		ICP	ISOTERMAS N ₂
	E _g (eV)	Abs* (nm)	mmol Ti o V/gCAT	S _{BET} , m ² /g
ZSM 63	---	---	---	391
ZSM 17	---	---	---	348
P25	3.19	389	---	---
TiO ₂ -Dip	3.15	394	12.5	6
Ti-ZSM63	3.25	382	1.5	338
Ti-ZSM17	3.21	386	--	311
V ₂ O ₅	2.23	556	11	5
V-ZSM63	2.21	561	1.5	320
V-ZSM17	2.07	599	--	267

A la vista de la Figura III.3.1 y la Tabla III.5, se pueden extraer las siguientes conclusiones, algunas de ellas comunes a los sistemas USY: a) La incorporación de Zn a las zeolitas ZSM-5 no conduce a la mejora de actividad deseada, por lo que las zeolitas con zinc fueron descartadas en esta fase de “screening”; b) en cambio, al igual que ocurriera con las zeolitas USY, la incorporación de titanio y vanadio a los sistemas ZSM-5 aumenta notablemente la actividad frente a los sistemas puros TiO_2 o V_2O_5 e incluso la simple mezcla física de las zeolitas y los óxidos TiO_2 (tanto TiO_2 -dip como P25 de Degussa); c) en el caso del vanadio, el sistema de menor relación Si/Al conduce a mejores conversiones (aunque mucho menor selectividad a acetona), mientras que para el titanio la tendencia es la inversa: el sistema Ti-ZSM63 presenta mejores conversiones y selectividades que el Ti-ZSM17. En cualquier caso, dado que los mejores resultados de entre los sistemas zeolíticos se obtuvieron con la Ti-ZSM63, y a efectos de emplear en todos los casos el mismo soporte, se seleccionaron en este “screening” los sistemas Ti-ZSM63 y V-ZSM63 para ser caracterizados con profundidad e incorporarles con posterioridad oro, platino o plata.

III.3.A CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZSM-5 CON TITANIO Y VANADIO

En la Tabla III.6 aparecen recogidas las características más relevantes de los sistemas ZSM-5. Como puede apreciarse, la incorporación del Ti y V a la zeolita ZSM-5 trae consigo un ligero descenso de la superficie específica (más acusado para el vanadio que para el titanio) al tiempo que la cantidad incorporada tanto de Ti como V, determinada por ICP-MS, es ligeramente inferior a la esperada (1.5 mmol Ti ó V/g catalizador en lugar de 2 mmol/g). De los difractogramas de rayos X (Figuras III.3.2 y III.3.3) puede concluirse que las partículas de titanio tienen un tamaño inferior que las de vanadio en los sistemas zeolíticos, a juzgar por la clara identificación de señales de V_2O_5 pero no de TiO_2 en los mismos. Por otro lado, la incorporación de TiO_2 (en su variedad anatasa) y V_2O_5 en los sistemas, queda claramente puesto de manifiesto en los espectros Raman representados en las Figuras III.3.4 y III.3.5.

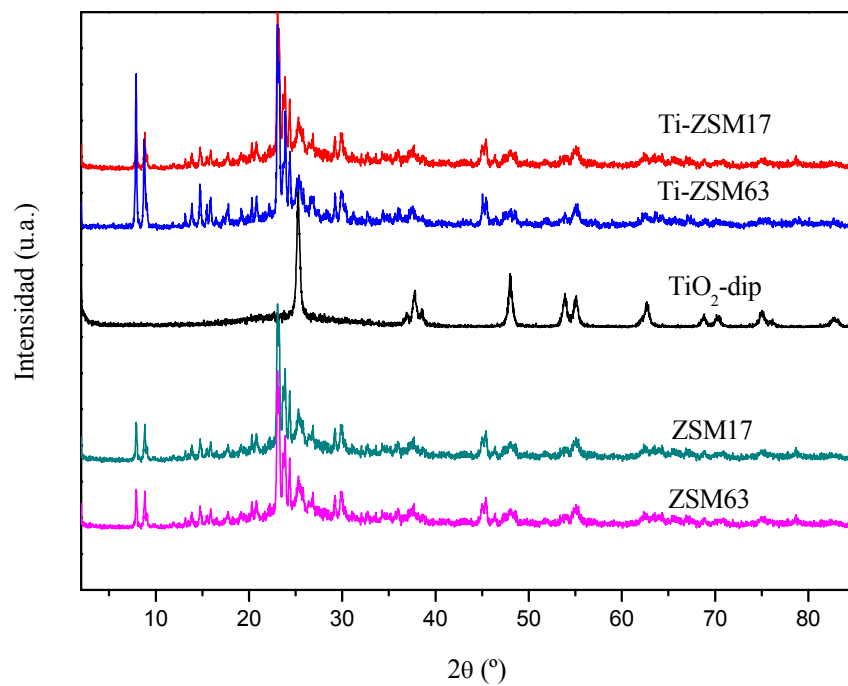


Figura III.3.2. Diagramas de difracción de rayos X para los catalizadores de ZSM-5 con Titanio

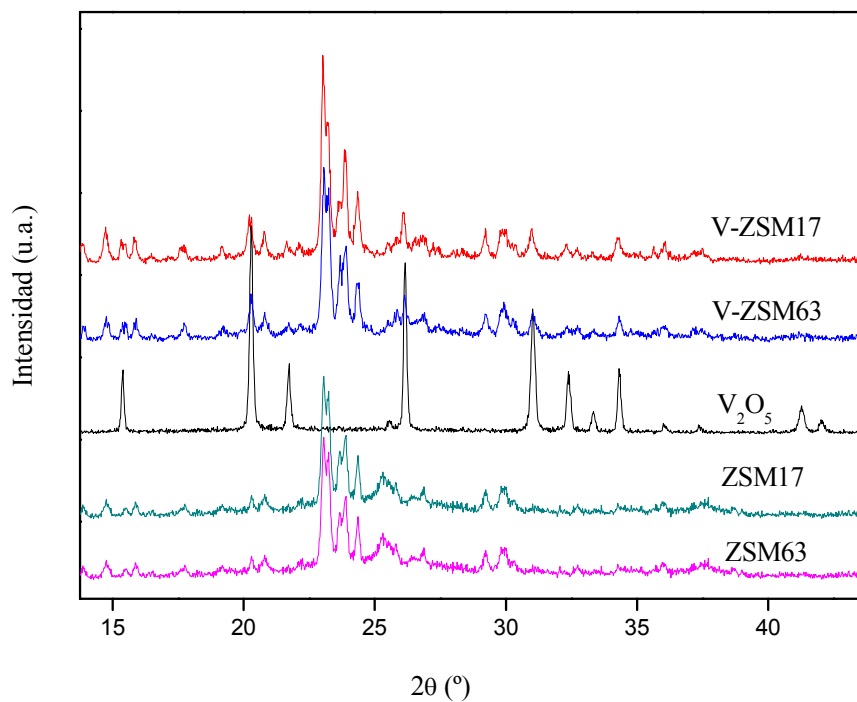


Figura III.3.3. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores de ZSM-5 con Vanadio

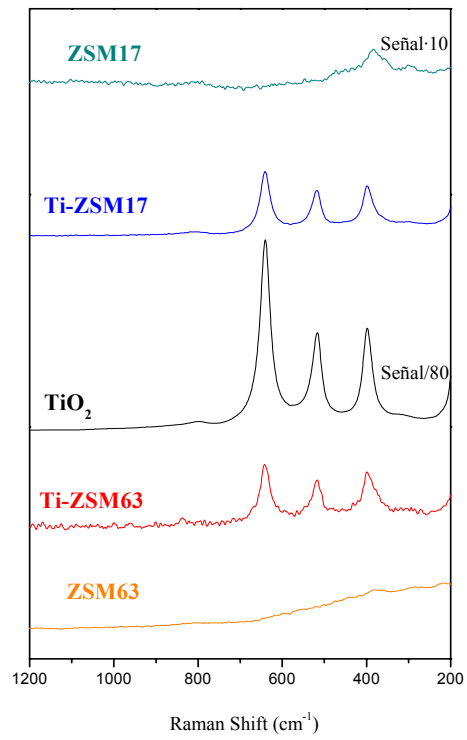


Figura III.3.4. Espectros Raman de los catalizadores primarios de ZSM-5 con Titanio

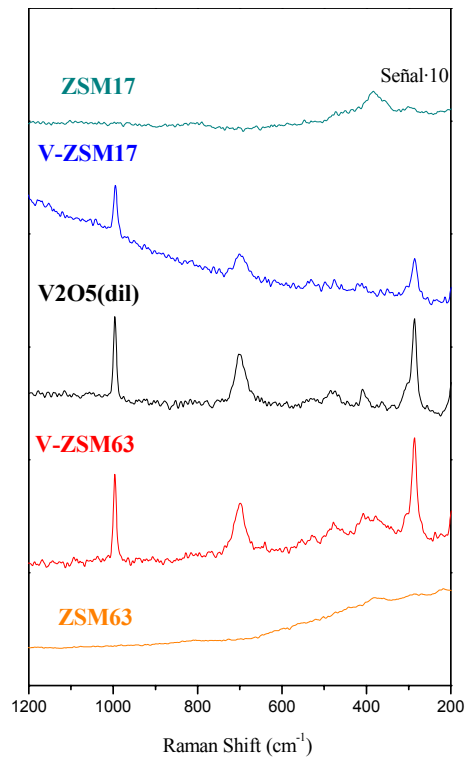


Figura III.3.5. Espectros Raman de los catalizadores primarios de ZSM-5 con Vanadio

Así, las zeolitas de titanio muestran claramente señales a 399, 518 y 640 cm^{-1} , atribuidas a los modos de vibración fundamental de la anatasa B1g, A1g+B1g y Eg, respectivamente. En lo que se refiere a los sistemas de vanadio, las señales a 285, 993 y 699 cm^{-1} muestran la presencia de V_2O_5 .

En lo que respecta a la posible incorporación de vanadio y titanio a la estructura zeolítica, al igual que ocurriera en los sistemas USY, los espectros infrarrojos (Figuras III.3.6 y III.3.7), no son concluyentes, debido al solapamiento de bandas. Sea como fuere, todas estas técnicas han puesto de manifiesto la incorporación de Ti y V como TiO_2 anatasa y V_2O_5 a unos sistemas zeolíticos que no han experimentado colapso en su estructura con el tratamiento de incorporación [véase la alta superficie específica, la forma de las isothermas (Anexo 3) y las señales de zeolita en XRD y Raman] si bien en el caso del vanadio las partículas parecen ser de mayor tamaño.

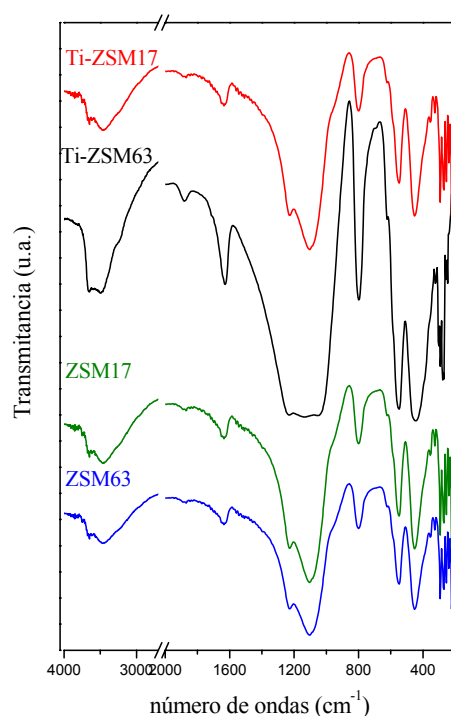


Figura III.3.6. Espectros infrarrojos de los catalizadores primarios ZSM-5 con Titanio

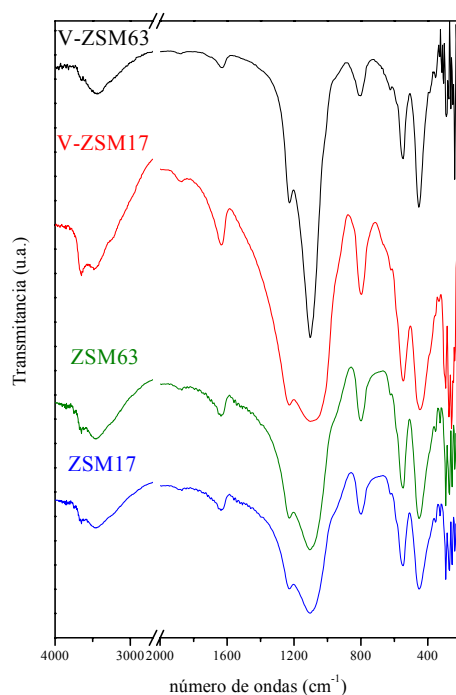


Figura III.3.7. Espectros infrarrojos de los catalizadores primarios ZSM-5 con Vanadio

La espectroscopia UV-Vis de los sistemas de titanio (Figura III.3.8) permite comprobar la existencia del llamado “efecto del tamaño cuántico” en las zeolitas Ti-ZSM63 y Ti-ZSM17, lo que se manifiesta por el desplazamiento del espectro absorción hacia el ultravioleta [27]. Además, este efecto es más acusado en el sistema más activo (véase que la energía del gap es de 3.25 eV y 3.21 eV para Ti-ZSM63 y Ti-ZSM17, respectivamente), lo que podría explicar su mejor actividad catalítica, al ser el tamaño del cristalito de TiO_2 más pequeño.

En el caso de los sistemas de vanadio, al ser el tamaño de los cristalitos de V_2O_5 bastante mayores que los de TiO_2 (recuérdese la aparición de señales en el difractograma de rayos X en el primer caso y no en el segundo), probablemente no nos encontramos en el intervalo de tamaños (menor de 10 nm) en el que se produce el llamado efecto de tamaño cuántico. En vez de eso, la incorporación de vanadio conduce a un descenso de la energía del gap, lo que provocaría un mayor aprovechamiento de la luz (en especial de la pequeña fracción de emisión de la lámpara en la zona del visible).

Este descenso es más acusado para el V-ZSM17 que para el V-ZSM63, lo que podría explicar su mayor actividad. En cualquier caso, esto requiere de estudios posteriores.

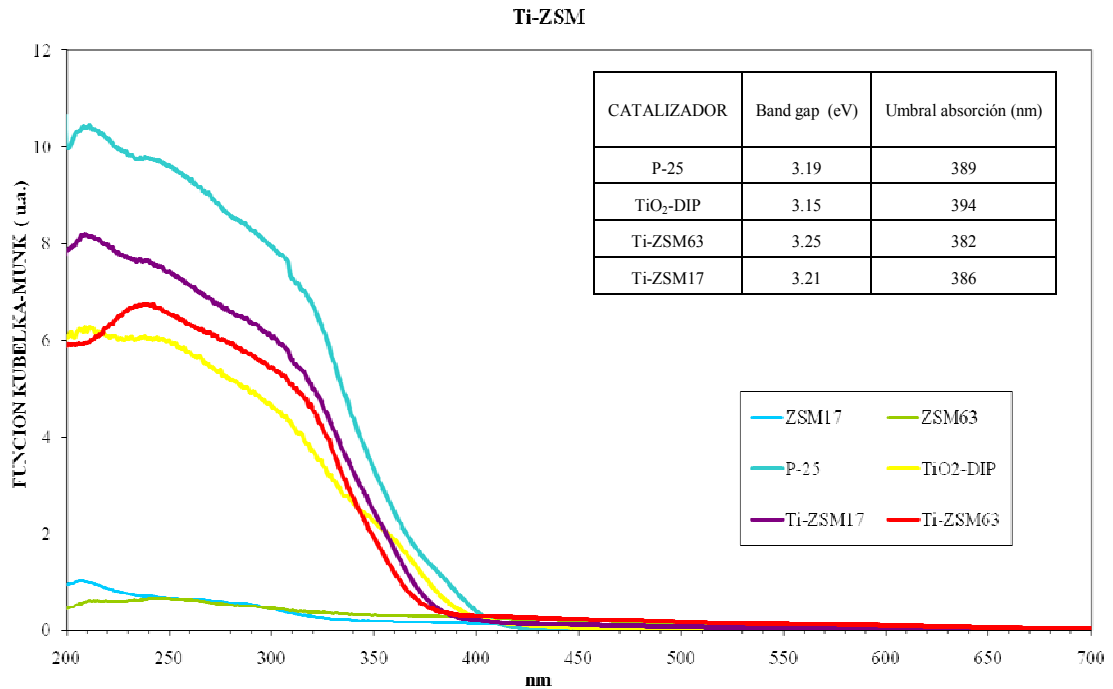


Figura III.3.8. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores primarios ZSM-5 con TiO₂

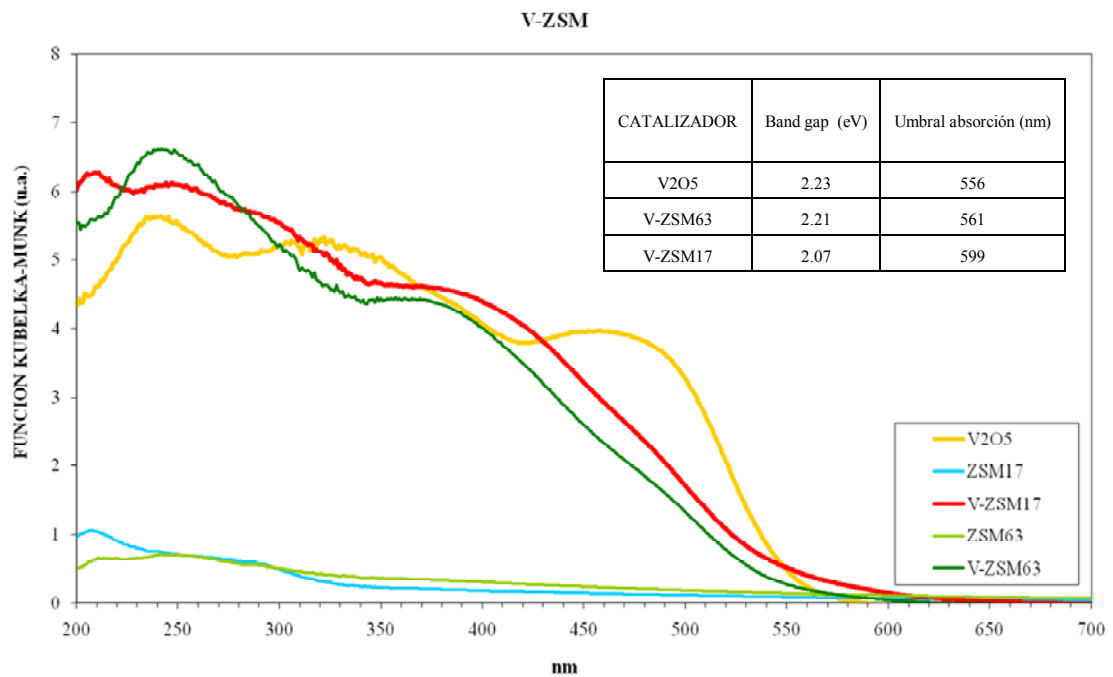


Figura III.3.9. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores primarios ZSM-5 con V₂O₅

III.3.B INCORPORACIÓN DE UNA FASE METÁLICA A LOS SISTEMAS BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5.

Los sistemas zeolíticos más activos en la reacción modelo del 2-propanol, se seleccionaron para la posterior incorporación de plata, oro o platino, mediante los métodos de impregnación o fotodeposición.

III.3.B.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN Ti-ZSM63

La actividad fotocatalítica de los catalizadores secundarios basados en Ti-ZSM63, (Figura III.3.10 y Tabla III.7) muestra cómo el catalizador más activo es el FPt-Ti-ZSM63 con una conversión final del 67% y una selectividad a acetona del 89%. De manera que la incorporación de platino por el método de fotodeposición produce un aumento cercano al 20% tanto en la conversión final (tras 5 h de reacción) como en la selectividad a acetona, respecto al Ti-ZSM63. Sin embargo, la incorporación de plata y oro (por cualesquiera de los métodos) y de platino por impregnación, conduce a peores resultados que el sistema Ti-ZSM63.

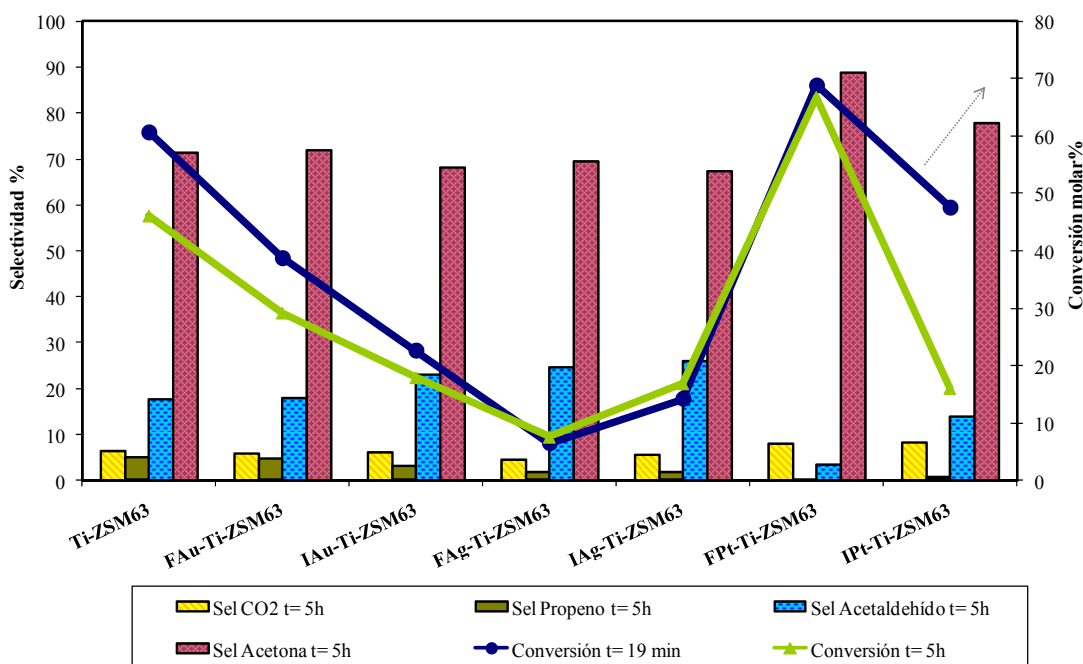


Figura III.3.10. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios basados en Ti-ZSM63, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final.

Tabla III.7. Datos de la actividad fotocatalítica de los catalizadores secundarios basados en los catalizadores Ti-ZSM63 y V-ZSM63 para la reacción de fotooxidación de 2-propanol. Los valores recogidos corresponden a la conversión inicial y final, junto con la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona

CATALIZADOR	Conv %	Conv %	Sel CO ₂	Sel Propeno	Sel Acetald.	Sel Acetona
	INICIAL	FINAL	FINAL	FINAL	FINAL	FINAL
Ti-ZSM63	61	46	6	5	18	71
FAu-Ti-ZSM63	39	29	6	5	18	72
IAu-Ti-ZSM63	23	18	6	3	23	68
FAG-Ti-ZSM63	6	8	4	2	25	69
IAG-Ti-ZSM63	14	17	5	2	26	67
IPt-Ti-ZSM63	48	16	8	1	14	78
FPT-Ti-ZSM63	69	67	8	0	3	89
V-ZSM63	3	2	0	10	35	55
FAu-V-ZSM63	2	5	4	4	40	52
IAu-V-ZSM63	3	3	2	4	35	58
FAG-V-ZSM63	3	3	3	4	32	62
IAG-V-ZSM63	0	1	3	9	26	62
IPt-V-ZSM63	80	75	11	0	3	86

Tabla III.8. Tabla resumen de la caracterización de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5. (*)Umbral de Absorción del semiconductor.

CATALIZADOR	UV-Vis		ICP-MS		EDX	ISOTERMA N ₂	
	E _g (eV)	Abs* (nm)	mmol Ti o V/gCAT	% atómico Metal/ Ti o V	%Metal/CAT(w/w)	% atómicoMetal/ (Ti ó V)	S _{BET} , m ² /g
ZSM 63	---	---	---	---	---	---	391
ZSM 17	---	---	---	---	---	---	348
P25	3.19	389	---	---	---	---	---
TiO ₂ -Dip	3.15	394	12.5	---	---	---	6
Ti-ZSM63	3.25	382	1.5	--	--	--	338
Ti-ZSM17	3.21	386	--	--	--	--	311
V ₂ O ₅	2.23	556	11	--	--	--	5
V-ZSM63	2.21	561	1.5	--	--	--	320
V-ZSM17	2.07	599	--	--	--	--	267
FPt-Ti-ZSM63	3.08	403	1.3	0.13	0.04	4.3	356
IPt-Ti-ZSM63	3.07	404	1.4	0.17	0.05	2.6	394
FPt-V-ZSM63	2.23	556	1.3	0.06	0.01	0.3	292
IPt-V-ZSM63	2.31	537	0.8	0.04	0.01	1.1	322
FAg-Ti-ZSM63	3.28	378	1.5	9.98	1.57	7.7	367
IAg-Ti-ZSM63	3.28	378	1.4	10.10	1.50	7.8	369
FAg-V-ZSM63	2.08	596	1.4	11.33	1.68	8.3	266
IAg-V-ZSM63	2.15	577	0.9	18.7	1.80	20.4	337
FAu-Ti-ZSM63	3.23	384	1.4	0.015	0.004	7.1	356
IAu-Ti-ZSM63	3.28	378	1.4	0.006	0.001	0.9	225
FAu-V-ZSM63	2.15	577	1.5	0.013	0.004	7.2	355
IAu-V-ZSM63	2.31	537	0.4	0.08	0.006	5.8	359

En la Tabla III.8 se recogen de modo resumido las principales características de los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5, conteniendo fase metálica. En primer lugar, es de destacar que todos los sistemas con metal incorporado poseen superficies específicas altas, por encima de los $200 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que unido al mantenimiento de la forma de las isothermas (véase Anexo 3) sugiere que los sistemas no han perdido la estructura zeolítica. Centrándonos en los sistemas de titanio, en todos los casos la incorporación del metal (salvo en el caso de la impregnación de oro) viene acompañada de un aumento del área superficial, lo que sugiere un desbloqueo de los poros, probablemente como resultado de un descenso del tamaño de las partículas de TiO_2 ya que el contenido en titanio no disminuye considerablemente (se mantiene alrededor de 1.3-1.4 mmol Ti/g catalizador). Por otro lado, la plata es el metal que se ha incorporado en mayor cantidad, lo que se debe (como se indicase para las zeolitas USY) a que es el metal de entre los tres incorporados (Au, Pt, Ag) con un potencial de reducción más bajo. Nuevamente destaca la discrepancia entre los datos de ICP-MS y EDX para el caso del oro, lo que podría deberse a una baja estabilidad del ión metálico en disoluciones diluidas para su análisis por ICP. Esto queda corroborado por los difractogramas de rayos X (Figura III.3.11) que muestran claramente la existencia de partículas de oro, con lo que el contenido en este metal ha de ser mayor que el indicado por ICP-MS.

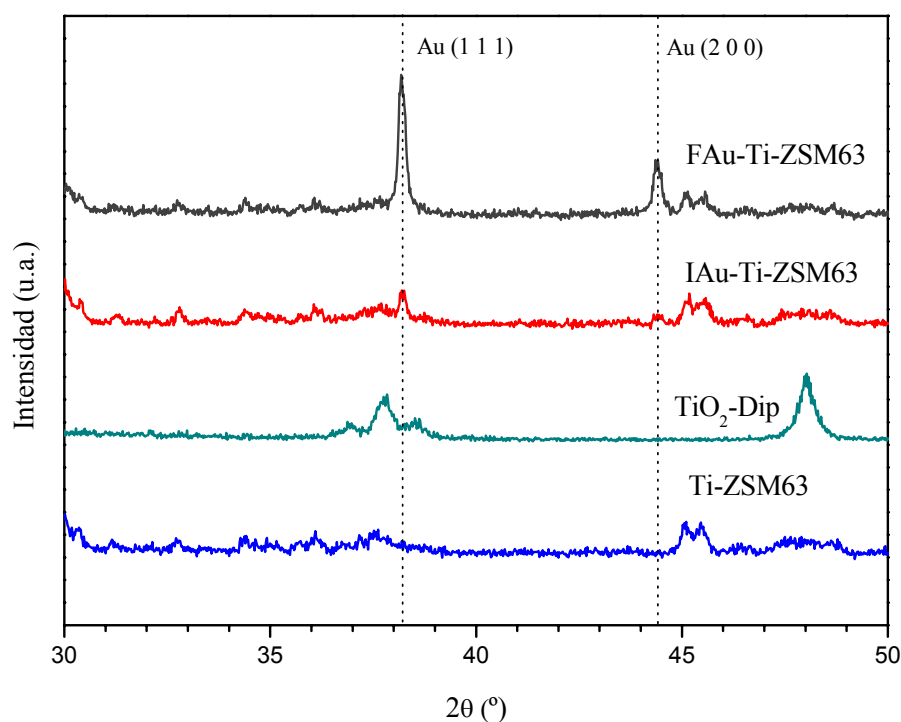


Figura III.3.11. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Oro (FAu-Ti-ZSM63, I Au-Ti-ZSM63) comparados con sus precursores Ti-ZSM63 y TiO_2 (dipiconílico)

Además, el mayor área de la reflexión (111) del oro en el sistema fotodepositado que en el impregnado, estaría de acuerdo con el mayor contenido en este metal en el primer caso sugerido por EDX (ver Tabla III.8).

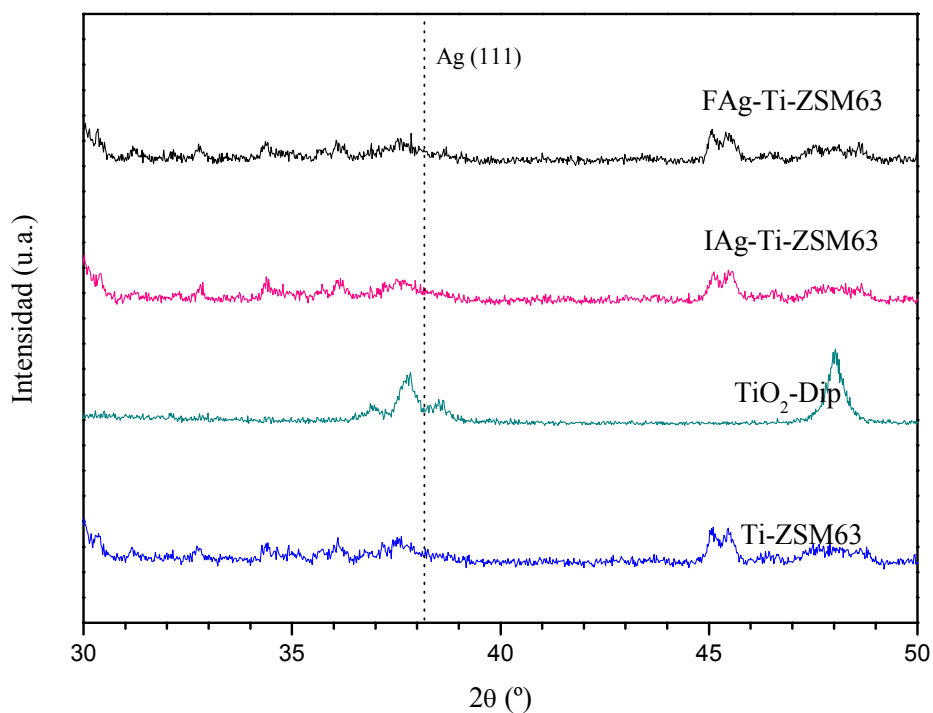


Figura III.3.12. Diagramas de difracción de rayos X para los catalizadores dopados con plata (FAg-Ti-ZSM63, IAg-Ti-ZSM63) comparados con sus precursores Ti-ZSM63 y TiO₂(dipiconílico)

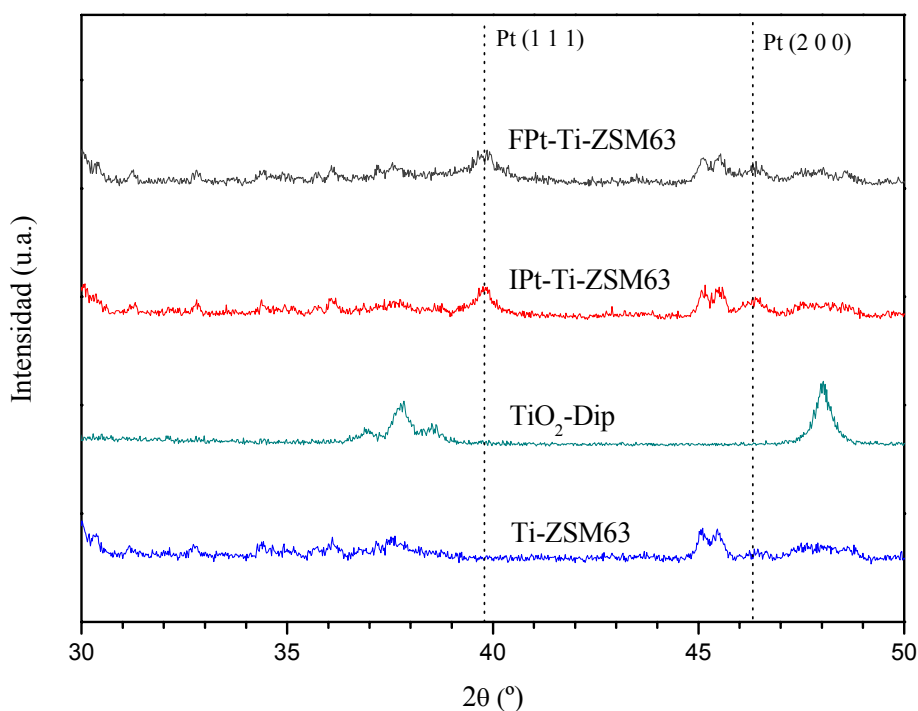


Figura III.3.13. Diagramas de difracción de rayos X para los catalizadores dopados con Platino (FPt-Ti-ZSM63, IPt-Ti-ZSM63) comparados con sus precursores Ti-ZSM63 y TiO₂(dipiconílico)

En lo que respecta a los difractogramas de rayos X de los sistemas de titanio con platino y plata incorporados (Figuras III.3.12 y III.3.13), muestran, en el primer caso, las líneas del Pt, sin embargo el metal se encuentra disperso puesto que las líneas no son tan estrechas como en el caso de los sistemas con Au fotodepositado. En el caso de los sistemas con plata debe de estar muy dispersa puesto que no se aprecia su típica línea a $2\theta=38.4^\circ$ propia de la reflexión (111) [61,62].

Los espectros FT-IR de los sistemas (Figura III.3.14) no muestran cambios significativos con la introducción de los metales, mientras que los espectros Raman no pudieron ser realizados con nuestro equipo porque, al ser las muestras coloreadas, se saturó el detector.

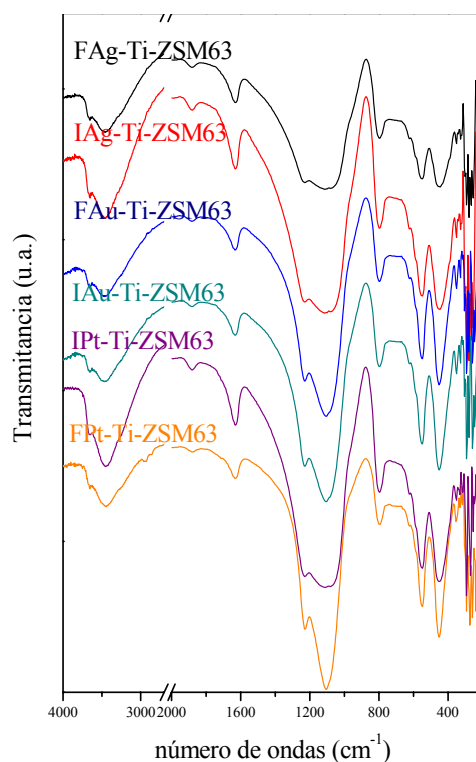


Figura III.3.14. Espectros Infrarrojo de los catalizadores secundarios ZSM-5 dopados con Platino, Plata y Oro

Finalmente, los espectros UV-Vis de los sistemas de titanio aparecen en las Figuras III.2.15 a III.2.17. En todos los casos se aprecia la aparición de un máximo de absorción por encima de 400 nm con la introducción del metal, lo que estaría de acuerdo con la aparición de coloración.

Por otro lado, en los sistemas de oro (Figura III.3.15) se observa claramente la aparición de una pequeña banda ancha centrada entorno a 500-550 nm característica del oro en el sistema de mayor contenido en este metal, el FAuTi-ZSM63.

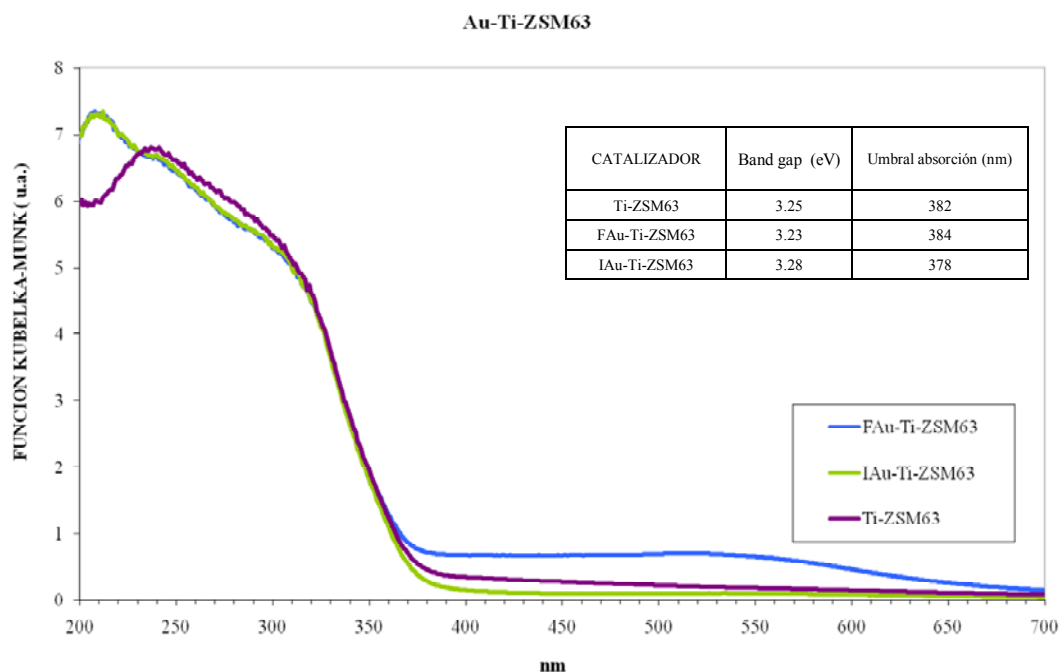


Figura III.3.15. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 dopados con Oro: FAu-Ti-ZSM63 e IAu-Ti-ZSM63

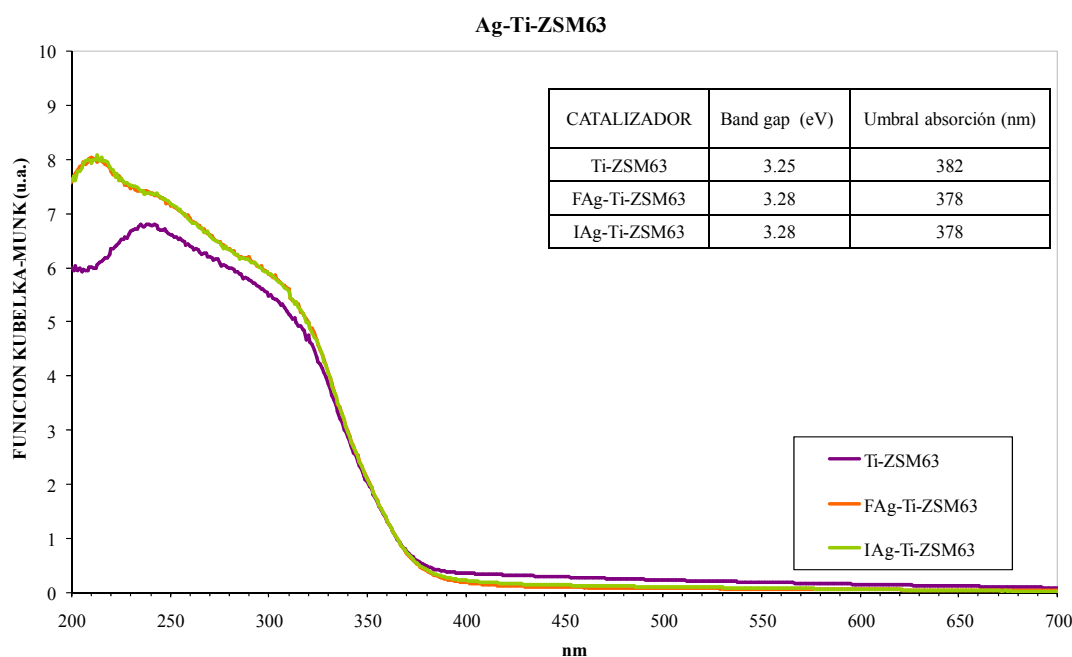


Figura III.3.16. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 dopados con Plata: FAg-Ti-ZSM63 e IAg-Ti-ZSM63

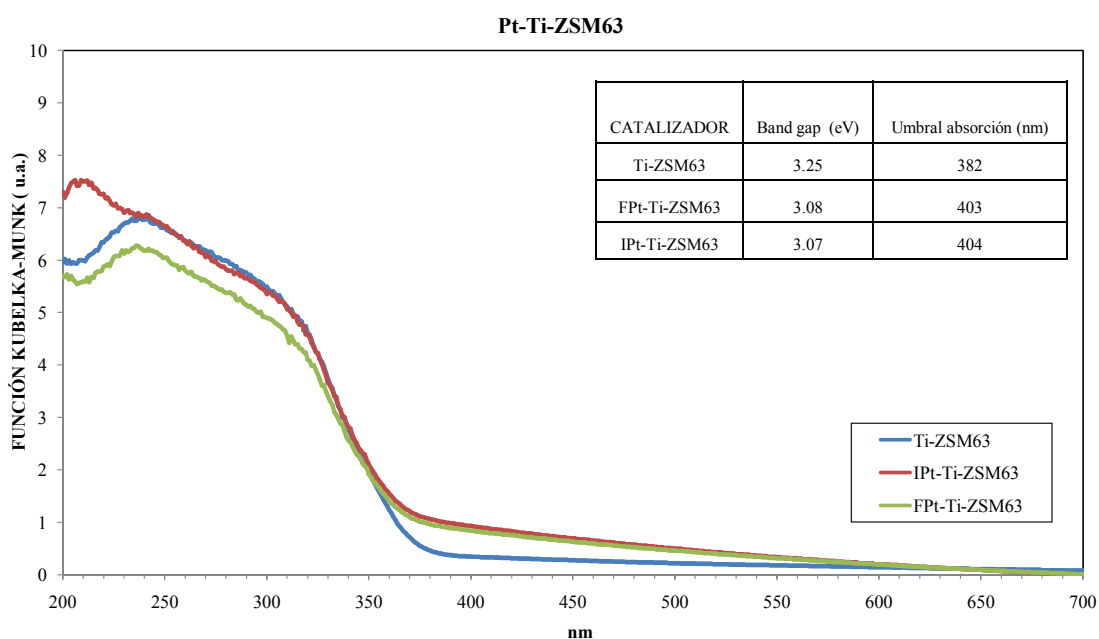


Figura III.3.17. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 y dopados con Platino: FPt-Ti-ZSM63 e IPt-Ti-ZSM63

Observando los valores de energía del gap y comparándolos con el sistema Ti-ZSM63 de referencia, apenas se aprecia cambio con la introducción de plata y oro, mientras que al incorporar platino el valor disminuye notablemente, desde 3.25 eV a 3.07-3.08 eV (véase Tabla III.8. e inserto de la Figura III.3.17). De manera análoga a lo descrito en las zeolitas USY, este hecho podría estar relacionado con la mejora de actividad observada en los sistemas de platino respecto a los de oro y plata, unido a un contenido óptimo en este metal, que podría impedir la recombinación electrón-hueco [27]. No obstante, este supuesto requiere de estudios posteriores, en particular el diferente comportamiento de los sistemas fotodepositado e impregnado.

III.3.B.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS SECUNDARIOS BASADOS EN V-ZSM63

En la Figura III.3.18 (y de modo numérico en la Tabla III.7) se recogen los resultados experimentales de los catalizadores basados en el V-ZSM63. Se observa una actividad fotocatalítica prácticamente nula, con una conversión menor al 5% en todos los casos, salvo para el IPt-V-ZSM63 que es el sistema que presenta los mejores resultados de todos los sólidos sintetizados, con un 80% de conversión inicial y 86% de selectividad a acetona.

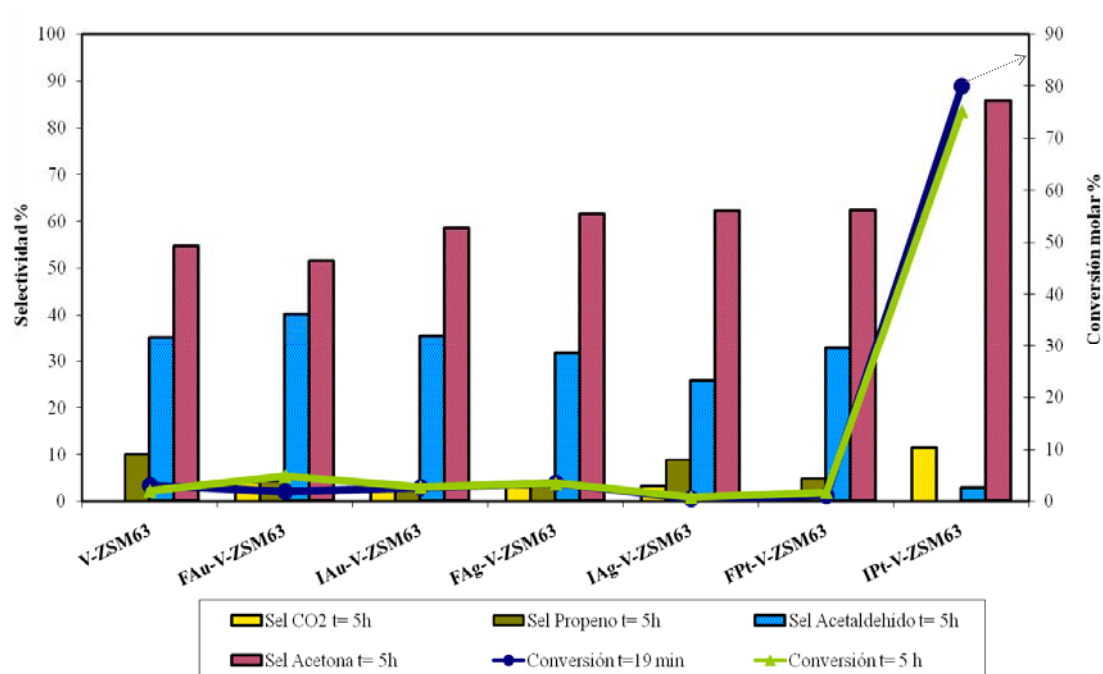


Figura. III.3.18. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios basados en V-ZSM63, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final

En la Tabla III.8 se muestran los resultados más relevantes relativos a la caracterización de los sistemas de vanadio. En primer lugar destaca que el método de impregnación produce en todos los casos una notable lixiviación de vanadio, bajando notablemente el contenido en éste (que pasa a ser inferior a 1 mmol V/g catalizador), lo que probablemente produce un desbloqueo de los poros y hace que los sistemas en los que el metal se ha incorporado por impregnación tengan mayor superficie que aquéllos en los que se ha recurrido al método de fotodeposición.

Por otro lado, y de modo análogo a los sistemas de titanio, la plata es el metal más fácilmente incorporado, seguido del platino y oro. Los mismos razonamientos en cuanto a los extraños resultados de ICP-MS para el oro, se aplican a este caso. En cuanto a los difractogramas de rayos X (Figuras III.3.19 a III.3.21) sugieren un mayor tamaño de los cristales de oro, siendo este el único metal que presenta líneas de difracción en rayos X.

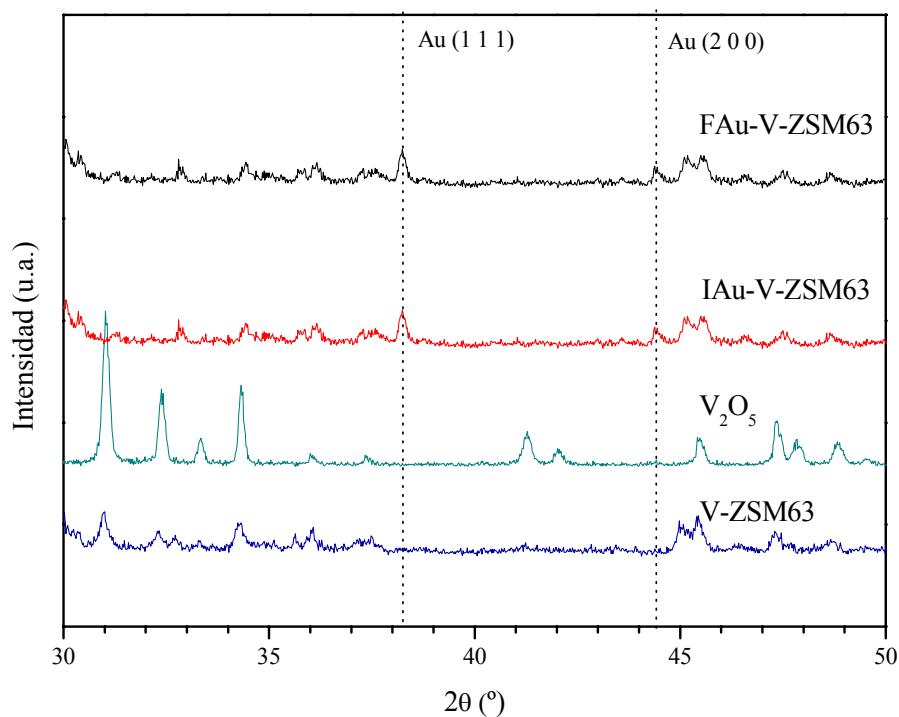


Figura III.3.19. Diagramas de difracción de rayos X para los catalizadores dopados con Oro (FAu-V-ZSM63, IAu-V-ZSM63) comparados con sus precursores V-ZSM63 y V₂O₅

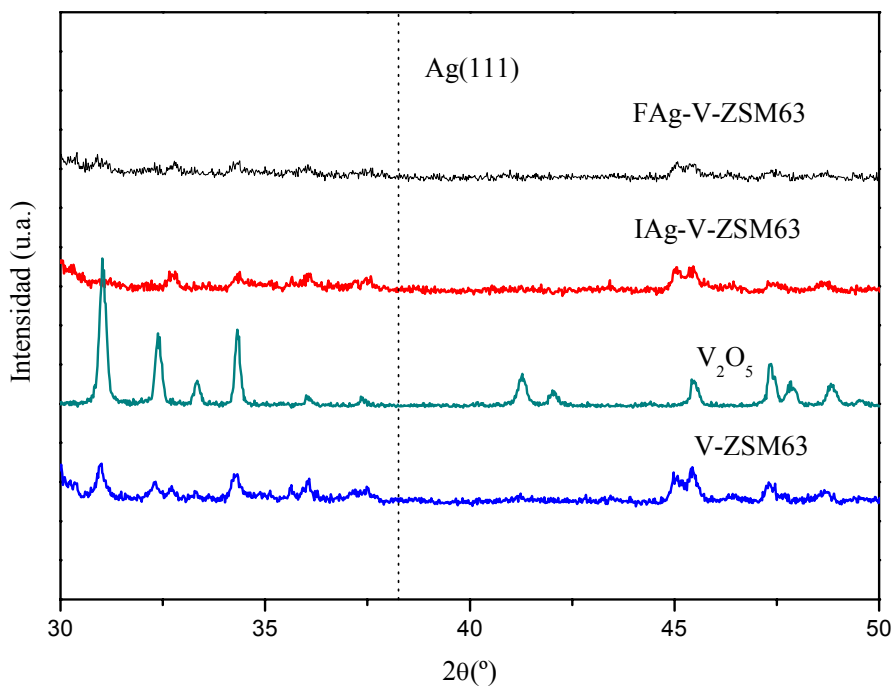


Figura III.3.20. Diagramas de difracción de rayos X para los catalizadores dopados con Plata (FAg-V-ZSM63, IAg-V-ZSM63) comparados con sus precursores V-ZSM63 y V₂O₅

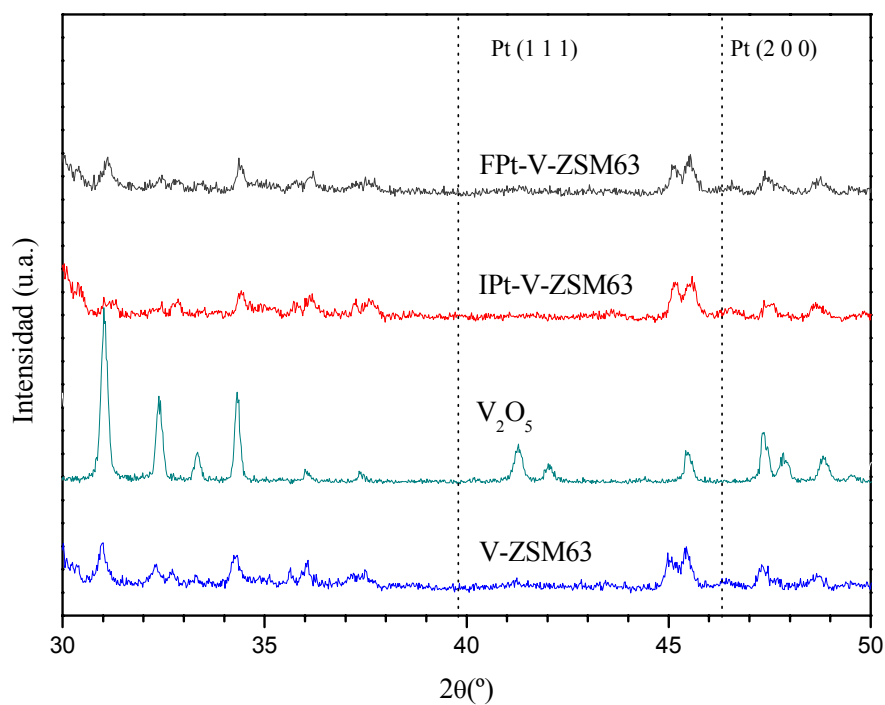


Figura III.3.21. Diagramas de difracción de Rayos X para los catalizadores dopados con Platino (FPt-V-ZSM63, IPt-V-ZSM63) comparados con sus precursores V-ZSM63 y V₂O₅

Los espectros FT-IR (Figura III.3.22) no muestran cambios significativos atribuibles a la presencia de los metales.

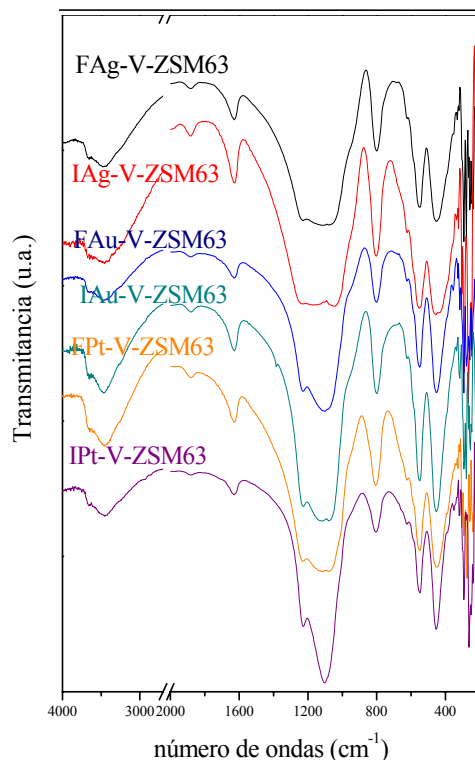


Figura III.3.22. Espectros Infrarrojo de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 dopados con Platino, Plata y Oro

Finalmente, los espectros UV-Vis (Figuras III.3.23 a III.3.25) permiten apreciar una menor energía del gap en los sistemas fotodepositados que en los impregnados, siendo en los sistemas IPt-V-ZSM63 e I Au-V-ZSM63 en los que el valor de esa energía es mayor. Curiosamente, el primero de los sistemas es el que presentó los mejores resultados catalíticos, con lo que ese aumento tan acusado de la energía del gap podría estar asociado al efecto del tamaño cuántico. No en vano, a la vista de la Figura III.3.26, la impregnación del platino trae consigo, ligado a la lixiviación de vanadio mostrada por ICP-MS (Tabla III.8) un descenso en el tamaño del vanadio. Es posible que, además, en estas circunstancias el contenido en platino sea el óptimo como para que el metal evite la recombinación electrón-hueco mientras que en el sistema I Au-V-ZSM-63, con un contenido en metal aparentemente mayor según los datos de EDX, el oro actúe como centro de recombinación. No obstante, se requieren nuevos estudios para aclarar este punto.

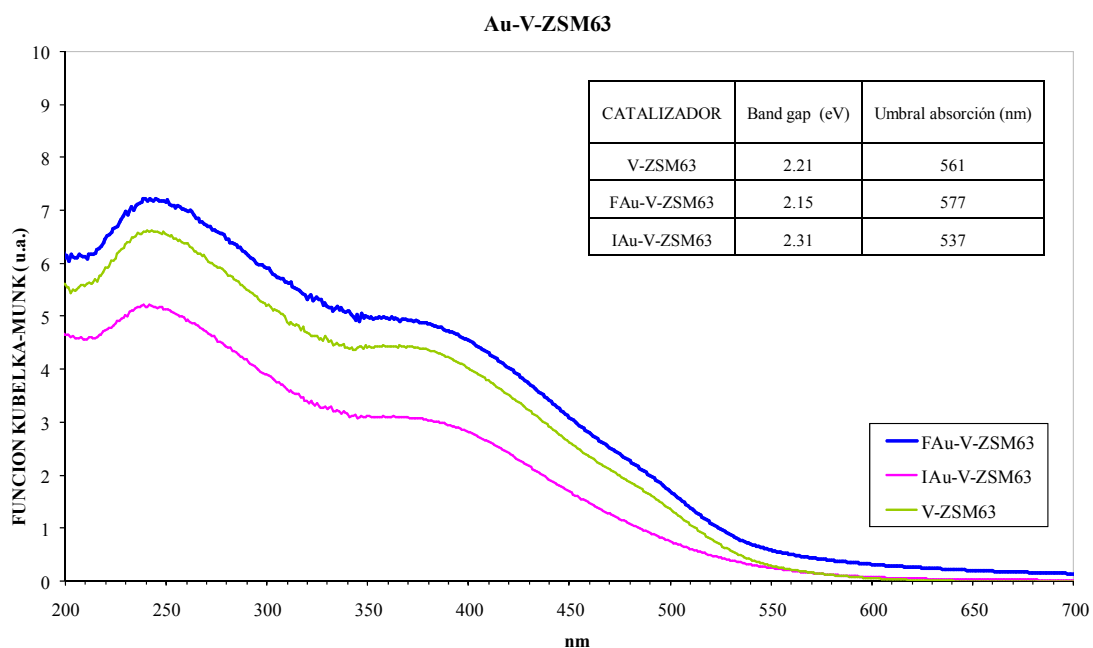


Figura III.3.23. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 dopados con Oro: FAu-V-ZSM63 e IAu-V-ZSM63

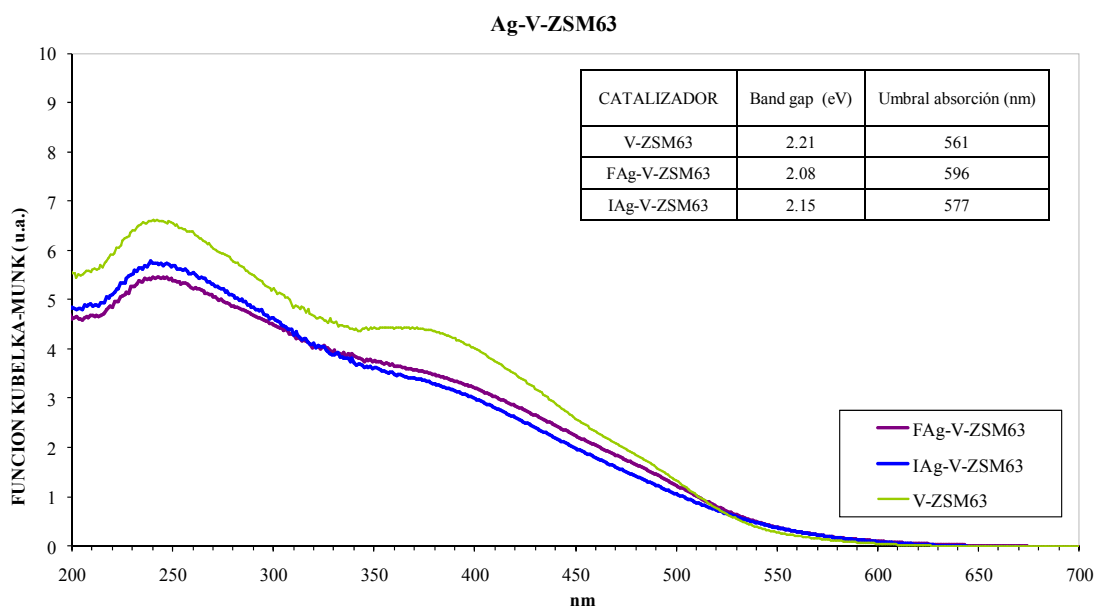


Figura III.3.24. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 dopados con Plata: FAg-V-ZSM63 e IAg-V-ZSM63

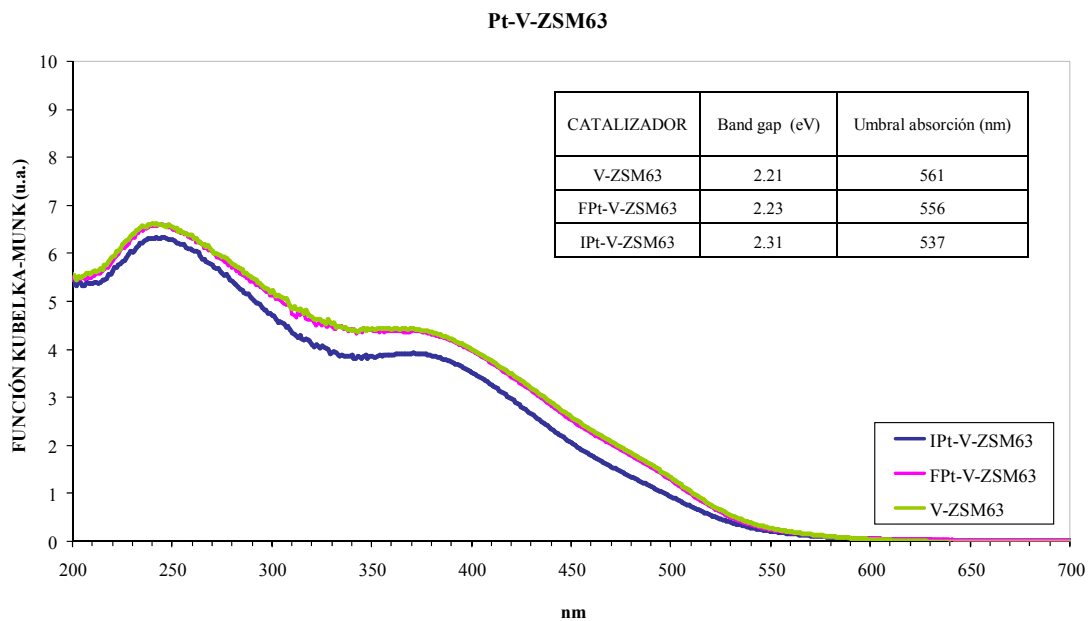


Figura III.3.25. Representación de los espectros UV-Vis de los catalizadores secundarios basados en la zeolita ZSM-5 y dopados con Platino: FPt-V-ZSM63 e IPt-V-ZSM63

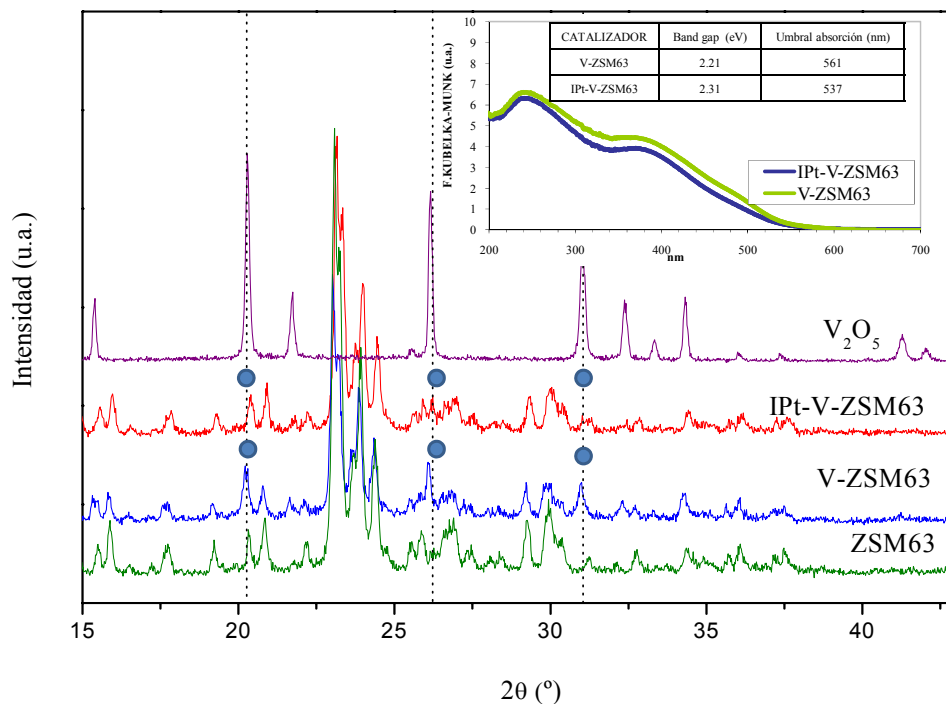


Figura III.3.26. Representación de las líneas de difracción del V_2O_5 en los sistemas V-ZSM63 y IPt-V-ZSM63, junto con el inserto de los espectros UV-Vis de ambos catalizadores y el valor de su E_{gap} (● indica la línea de reflexión de V_2O_5)

III.4 COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CON PLATINO

De los resultados representados en las Figuras anteriores se deduce que los catalizadores más activos son los catalizadores con platino incorporado. De esta manera, para tener una visión generalizada e identificar con claridad los catalizadores más activos de toda la gama de los sólidos sintetizados se muestran las Figuras III.4.1 y III.4.2 donde se representan los resultados de actividad fotocatalítica de los catalizadores modificados con Platino.

Los catalizadores más activos son el FPt-Ti-USY62 y el IPt-V-ZSM63 con una conversión inicial del 71% y 80%, junto con una selectividad a acetona de 90% y 86%, respectivamente. Los resultados experimentales indican que los sólidos más activos son también los más selectivos a acetona. Por otro lado, los catalizadores menos activos muestran mayor selectividad a acetaldehído. Los sistemas con platino fotodepositado como FPt-Ti-USY62, FPt-V-USY62 y FPt-Ti-ZSM63 muestran muy baja desactivación y una alta selectividad a acetona, a excepción del sólido FPt-V-ZSM63 destacable por su baja actividad catalítica.

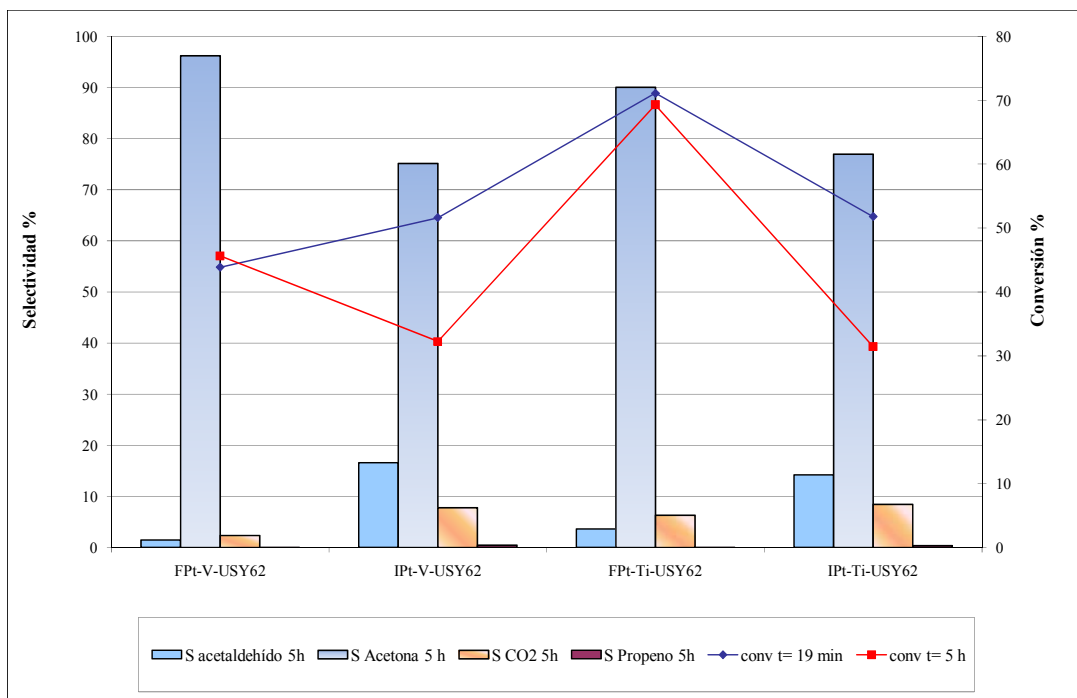


Figura III.4.1 Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios con Platino basados en la zeolita USY62, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final

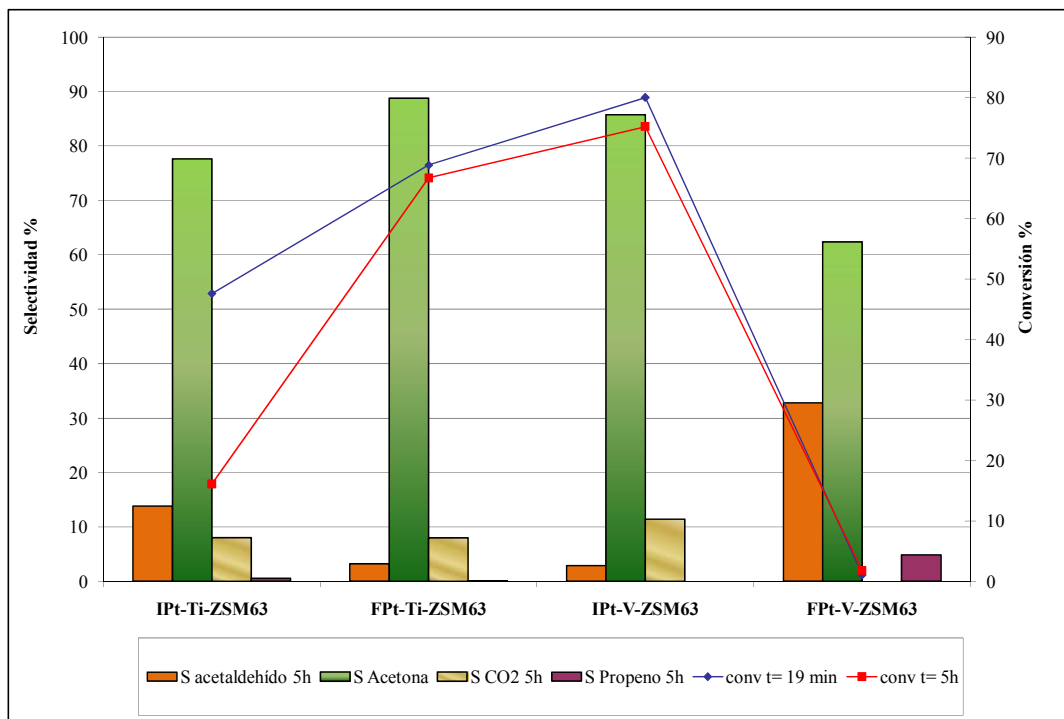


Figura III.4.2. Representación de la actividad catalítica de los catalizadores secundarios con Platino basados en la zeolita ZSM63, donde se recoge representada en diagrama de barras la selectividad final a CO₂, propeno, acetaldehído y acetona junto a la representación en línea de la conversión inicial y final.

Por otro lado, la Figura III.4.3 representa la relación entre los datos de conversión y selectividad a acetona para cada uno de los catalizadores sintetizados en esta Memoria. Se observa una clara relación ascendente entre ambas variables. Esta gráfica indica que nuestros catalizadores son intrínsecamente selectivos a acetona.

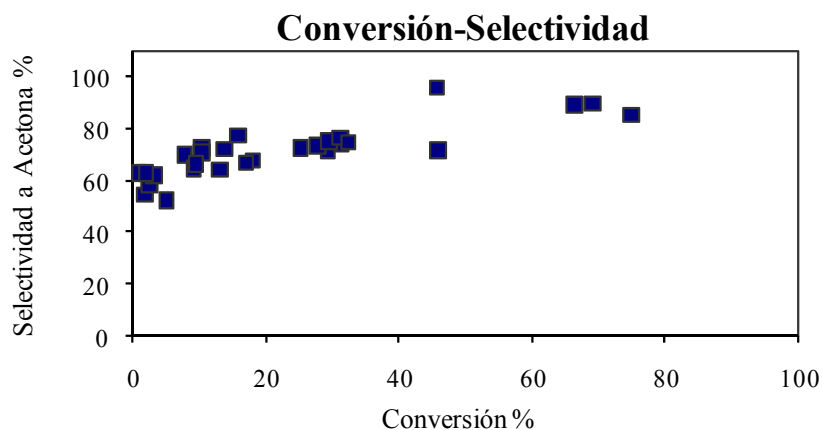


Figura III.4.3. Representación de la selectividad a acetona frente a la conversión molar para todos los catalizadores sintetizados.

III.5 RESUMEN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La síntesis de TiO_2 y V_2O_5 sobre las zeolitas USY y ZSM-5 permite un incremento de la actividad catalítica en la fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gas, ligada a la disminución del tamaño de partícula del semiconductor.

La incorporación de platino a los catalizadores más activos proporciona catalizadores más eficientes que sus precursores. Sin embargo, la presencia de plata u oro, en nuestras condiciones de trabajo, disminuye la actividad catalítica. Un pequeño contenido de metal (en el caso del platino con un porcentaje en peso de 0.7% y 0.01% para FPt-Ti-USY62 y IPT-V-ZSM63, respectivamente), podría retardar la recombinación electrón-hueco, mejorando así la actividad catalítica.

Por otro lado, un alto contenido en metal como en el caso de la plata, $\geq 1.5\%$ en peso, podría disminuir la actividad como resultado de la actuación del metal como centro de combinación electrón-hueco.

Los sistemas con platino fotodepositado como FPt-Ti-USY62 y FPt-V-USY62 muestran muy baja desactivación y una alta selectividad a acetona. En general, los sistemas más activos como FPt-Ti-USY62 e IPt-V-ZSM63 son también los más selectivos a acetona.

ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS

A.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL MEDIANTE ICP-MS

► INTRODUCCIÓN

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en un tiempo mínimo. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte, obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte, presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. En nuestro caso particular, es de gran utilidad para conocer el contenido de semiconductor y de metal en los catalizadores desarrollados en este trabajo.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis elemental se llevó a cabo en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI). Las medidas se realizaron mediante ICP-MS ELANDRC-e (Perkin Elmer), empleando la digestión de las muestras con una mezcla de H₂SO₄: HF: H₂O en relación volumétrica (1:1:1) y una posterior dilución con HNO₃ (1%) a una concentración determinada por la sensibilidad del instrumento. Para la calibración del instrumento se emplearon estándares comerciales de espectroscopia atómica de la casa comercial Inorganic Ventures Inc. (ISO-CAL-28, ISO-CAL-29, ISO-CAL-30 y CGAU1-1).

A.1.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO "SEM" Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION "TEM".

► INTRODUCCIÓN

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope, TEM*) y el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*).

El microscopio electrónico SEM, nos aporta información sobre la morfología de la superficie del objeto y el microscopio electrónico TEM nos informa de la estructura que presenta la muestra. Además, el microanálisis elemental mediante energía dispersiva de Rayos X (EDX) nos informa sobre la composición de la muestra.

Un microscopio TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan, formando una imagen aumentada del objeto. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Las muestras analizables por TEM son muestras muy delgadas (<100 nm), para disminuir las dimensiones de la muestra. Ésta se puede depositar en una rejilla portaobjetos (<3 nm).

El microscopio electrónico de barrido es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficies mediante una imagen a alta resolución, así como determinar a su vez mediante microanálisis EDX la composición multielemental de la muestra. El SEM explora la superficie punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez.

En el microscopio SEM, las muestras conductoras aumentan la resolución de la técnica. Existen algunos procedimientos para aumentar la conductividad de la muestras, como por ejemplo la metalización con oro/ oro-paladio/ carbono.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Microscopio electrónico de barrido: Los análisis SEM-EDX llevados a cabo para los catalizadores, se realizaron en un equipo JEOL JSM-6300 SEM operando con un voltaje de aceleración de 20 KeV y resolución de 65 eV. Las muestras se prepararon soportándolas en cola de carbón y secando en estufa. Posteriormente, se añade una capa de oro para aumentar la resolución de la imagen. Los valores corresponden al valor medio de cuatro medidas tomadas sobre diferentes áreas del sólido con una amplificación de 10000x. En el caso de la determinación de la composición superficial mediante EDX, ésta se llevó a cabo previamente a la adición de película de oro.

Microscopio Electrónico de Transmisión: Las fotografías de nuestros catalizadores fueron tomadas con un equipo PHILIPS CM-10, trabajando con un voltaje de aceleración de 100 kv y con una Cámara DIGITAL Megaview III incorporada. Las muestras de los sólidos se moliden en un mortero y se suspenden en 2-propanol. A continuación, con ayuda de un capilar se deposita una gota de la suspensión sobre una rejilla de Cu especial, recubierta con carbón, secándolas posteriormente bajo el calor de una lámpara incandescente.

A.1.3. FISISORCIÓN DE N_2 A LA TEMPERATURA ABSOLUTA DE EBULLICIÓN

► INTRODUCCIÓN

La estructura superficial de los catalizadores se puede estudiar mediante la evaluación de varios parámetros relacionados con la estructura porosa del sólido: Superficie Específica, Diámetro de poro, Volumen de poro. La porosidad y el área superficial son dos de las características que intervienen en las propiedades fotocatalíticas de los materiales, por lo que es de suma importancia poder determinar ambos parámetros para nuestros catalizadores.

Dependiendo del diámetro de poro podemos clasificar los poros de los sólidos adsorbentes como *i*) Macroporos, con un diámetro superior a 200 Å (>20 nm),

- ii) Mesoporos, con un diámetro comprendido entre 200 y 20 Å (20-2 nm) y
- iii) Microporos, con un tamaño inferior a 20 Å (<2 nm).

CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS

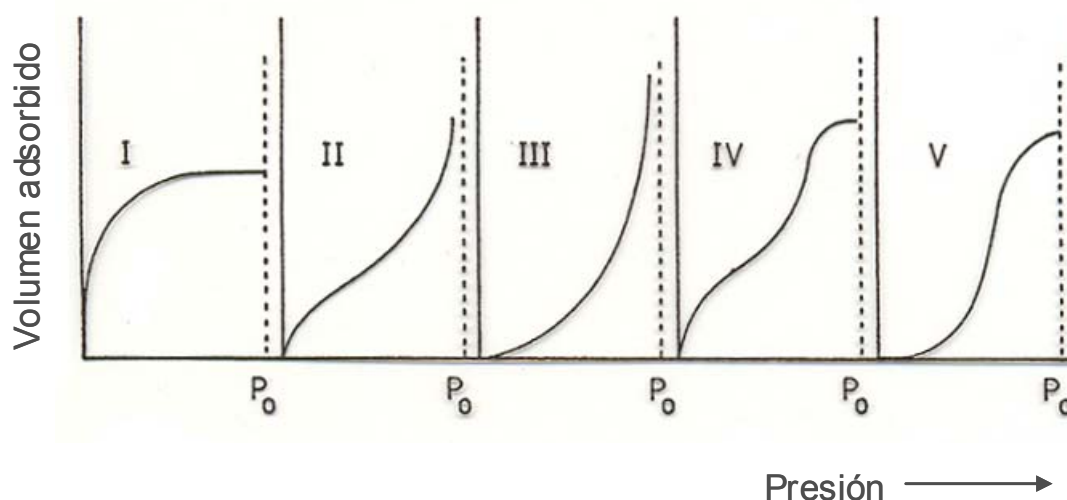


Figura A.1.1. Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción-desorción

El primer paso en la interpretación de una isoterma de adsorción es la identificación del tipo de isoterma y, así, de la naturaleza del proceso de adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o adsorción en microporos. Las isothermas de adsorción-desorción se obtienen al representar el volumen adsorbido frente a la presión relativa y se agrupan en cinco grupos representados en la Figura A.1.1. Los tipos I a V se corresponden con la clasificación original de Brunauer Deming, Deming y Teller (BDDT) [63].

A continuación se resumen las características de cada una de las isothermas: El tipo I corresponde a la adsorción en monocapa, se ajusta a una isoterma tipo Langmuir y es característico de sólidos microporosos. El tipo II es la forma característica de los sólidos no porosos o macroporosos y representa una adsorción monocapa-multicapa sin restricción. La isoterma de tipo III, tiene una forma convexa en todo el intervalo de P/P_0 ,

característica de sistemas en los que las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles. Las isothermas de tipo IV y V corresponden también a la adsorción en multicapa debido a fenómenos de condensación capilar.

CLASIFICACIÓN DE LOS CICLOS DE HISTÉRESIS

La histéresis de la isoterma aparece en el intervalo de adsorción en multicapa y está asociada con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas. Las formas de los tipos de histéresis pueden asociarse con determinados modelos de estructuras de poro según De Boer [64] que pueden representarse según muestra la Figura A.1.2.

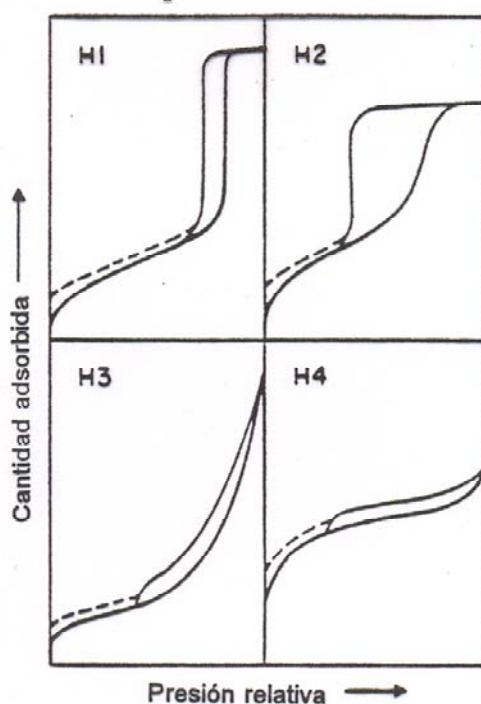


Figura A.1.2. Clasificación de De Boer de los ciclos de histéresis presentados en las isothermas de adsorción-desorción

De los cuatro ciclos de histéresis hay dos extremos, H1 y H4. El tipo H1 se asocia a materiales compactos con ordenaciones regulares de poros en forma de capilares cilíndricos de pequeño diámetro. El tipo H2 es muy común en materiales porosos en los cuales deben existir diferencias entre el mecanismo del proceso de condensación y el de evaporación. El tipo H3 se da en agregados de partículas planas, con poros en forma de

platos y el tipo H4, en materiales con poros muy estrechos, que suelen ir acompañados de microporosidad, dado su carácter de isoterma tipo I.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las propiedades texturales del sólido (superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro) fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción a 77 K empleando un equipo Micromeritics ASAP-2010. El área superficial fue calculada mediante el método BET [63], mientras que la distribución de poro fue determinada mediante el método BJH [65]. Anteriormente al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 200°C y vacío (0.1 Pa) durante 5 h, para asegurar que la superficie de los catalizadores esté libre de sustancias adsorbidas. Por otra parte, se aplicaron las recomendaciones de Johnson et al. [66] para realizar la isoterma de adsorción, dosificando nitrógeno gas en incrementos de 3 mL/g de sólido para puntos adquiridos antes de 0.03 P/P₀.

A.1.4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

► INTRODUCCIÓN

La espectroscopia ultravioleta-visible nos proporciona los espectros absorción de nuestros catalizadores y la aplicación de la ecuación de Kubelka-Munk para muestras sólidas nos permite calcular los valores de *Energía de Banda Prohibida o Energía del Gap* (E_g) de los materiales puros o modificados. Esta *Energía del Gap* (E_g) nos indica la región del espectro electromagnético para la cual el fotocatalizador es activo y puede llevar a cabo las reacciones en las que está implicado.

DEFINICIÓN DE EFECTO DE TAMAÑO CUÁNTICO

La disminución del tamaño de partícula por debajo de un valor umbral, produce un confinamiento electrónico, con la consecuente aparición de un nuevo conjunto de estados cuánticos discretos, llamados *Estados de Pozo Cuántico*. La ocupación secuencial de estos estados por los electrones hace que muchas propiedades físicas y/o químicas se

modifiquen al disminuir el tamaño de partícula. Esto es lo que se conoce como *Efecto de Tamaño Cuántico*.

Las propiedades que dependen del tamaño de partícula son, en particular, la reactividad química y la estabilidad estructural de los clúster o agregados nanométricos. Un ejemplo paradigmático de efecto de tamaño cuántico es la reactividad química de las nanopartículas de oro. Éste es uno de los metales menos reactivos de la tabla periódica, en parte, debido a que las partículas de oro son relativamente grandes. Sin embargo, cuando los cristallitos de oro tienen un tamaño del orden de 3-5 nm se convierten en extraordinariamente reactivos. Es bien sabido que la estructura electrónica de un material depende de su tamaño y estructura cristalina. Puesto que la reactividad química depende crucialmente de la estructura electrónica, es natural suponer que la reactividad de una nanopartícula dependerá de su tamaño y estructura cristalina.

En fotocatalisis, los sólidos con un tamaño de partícula menor a 10 nm, suelen mostrar una alta actividad catalítica atribuible tanto al *Efecto de Tamaño Cuántico* como a una mayor presencia de pares electrón-hueco, puesto que dicho efecto también disminuye la velocidad de recombinación de dichos pares.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las propiedades de absorción de los catalizadores fueron estudiadas mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un instrumento Varian Cary 1E, usando sulfato de bario como material de referencia. Los valores de E_g para cada uno de los catalizadores se obtuvieron a partir de la ecuación de Kubelka-Munk mediante la representación de $[F(R_\infty)E]^{1/2}$ frente a la energía de la luz absorbida E (eV) y una posterior extrapolación de la línea de regresión hacia el eje de abscisas en un intervalo de eV constante para cada tipo de catalizador.

A modo de ejemplo, en la Figura A.1.3 se ilustra, sobre el caso del sistema P25 de Degussa, el modo de calcular la Energía del Gap.

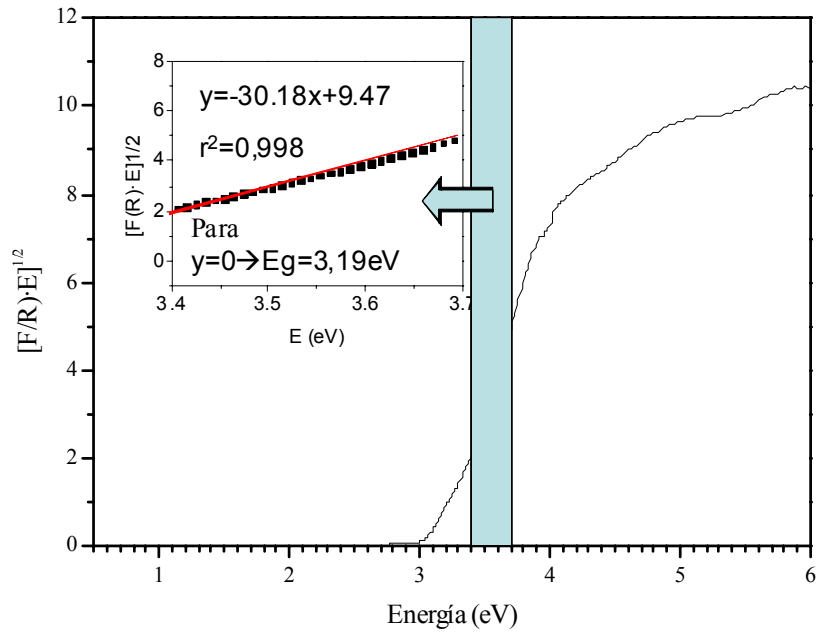


Figura A.1.3. Cálculo de la Energía del Gap sobre el ejemplo del sistema P25 de Degussa

Por otra parte, el valor umbral de absorción se determinó según la fórmula [67,68].

$$\lambda_{E_g} = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g}$$

Este λ_{E_g} es el valor umbral de absorción, lo que significa que la radiación con mayor energía también puede ser absorbida produciendo la consiguiente separación de cargas [69].

A.1.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RAMAN

► INTRODUCCIÓN

La *espectrofotometría de absorción de infrarrojos* es una técnica adecuada para análisis orgánico, pues los enlaces de alquenos, ésteres, alcoholes y otros grupos funcionales tienen fuerzas muy diferentes y absorben la radiación de infrarrojos en una gran variedad de frecuencias o energías.

El espectro infrarrojos se extiende desde 10 hasta 14300 cm^{-1} . Desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) donde se produce la absorción debida a cambios rotacionales de moléculas, IR medio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano ($14300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) donde se producen adsorciones de sobretonos o combinaciones de las bandas fundamentales y proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio.

La *espectroscopia Raman* es una técnica muy útil para analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir las muestras y sin una preparación especial. Además, se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. Otras técnicas de análisis son más restrictivas. Por ejemplo, la difracción de Rayos X sólo permite determinar la composición a nivel atómico de cristales y aleaciones inorgánicas muy bien ordenadas, la espectroscopia de fotoelectrones permite la identificación de compuestos sólidos superficiales y necesita de ultravacío y la espectroscopia de infrarrojo permite analizar la composición química de sólidos orgánicos e inorgánicos pero requiere, por lo general, la preparación de muestras muy delgadas para que sean transparentes al IR. Además, todas estas técnicas mencionadas anteriormente requieren equipos de análisis de valor similar o superior al necesario para llevar a cabo análisis de Raman.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los espectros FTIR se obtuvieron trabajando con un barrido de número de onda entre 4000-200 cm^{-1} en un espectrofotómetro FTIR Bomem MB-100. Las muestras se prepararon mediante una mezcla con KBr en relación 5:95 peso/peso y empleando KBr como señal de compensación (Blanco).

Los espectros FT-Raman fueron obtenidos en un equipo Perkin-Elmer 2000 NIR dotado de un sistema láser Nd:YAG (9394.69 cm^{-1}). Los espectros se obtuvieron en las mismas condiciones, trabajando a una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de 3600–200 cm^{-1} (desplazamiento Raman), con 64 acumulaciones y una potencia del láser fijada en 300 mW.

A.1.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

► INTRODUCCIÓN

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite conocer la cristalinidad de los materiales de partida, determinar las fases presentes en los sólidos preparados, así como los cambios estructurales que puedan experimentar con los tratamientos. La difracción de rayos X es una técnica muy versátil y no destructiva, constituyendo la principal técnica para la determinación de estructuras de sólidos cristalinos. La posición angular de las reflexiones está relacionada con el tamaño y forma de la celda unidad, mientras que la intensidad es consecuencia de la simetría de la red cristalina y densidad electrónica.

► METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis de Rayos X de los sólidos fue llevado a cabo en un Difractómetro de rayos X convencional (Siemens D-5000; 35 kV; 20 mA) con control automático y sistemas de adquisición de datos (DACO-MP).

Se utilizó un filtro de Ni, monocromador de grafito y la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA. En todos los casos, se realizó un barrido $2\leq 2\theta\leq 85$ con

una velocidad de goniómetro de $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$. El tamaño medio de cristal de TiO_2 y V_2O_5 fue determinado mediante la ecuación de Scherrer empleando la anchura a la semialtura máxima (FWHM) de los picos correspondientes a las reflexiones 101 y 001 respectivamente. Empleamos dicha técnica para identificar la presencia de metales en los catalizadores e identificar si se encuentran dispersos o formando partículas de mayor tamaño en estructura cristalina.

ANEXO 2. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS

A.2.1. DEFINICIÓN DE REACCIÓN MODELO

Existen diferentes métodos para determinar y caracterizar los centros activos de los catalizadores, como por ejemplo el uso de moléculas sonda. Estas moléculas se pueden clasificar en dos grandes categorías: una primera, en la cual la molécula sonda se utiliza para estudiar el mecanismo de adsorción de la molécula en la superficie del catalizador y otra segunda donde la molécula sonda es reactiva y las propiedades del sólido son reveladas por el comportamiento de dicha molécula. En este segundo caso se habla de reacción modelo.

En las reacciones modelo, cada molécula sonda da lugar a diferentes productos de reacción en función de los centros activos, de manera que permiten dibujar la huella dactilar de cada catalizador [70]. El uso de reacciones con alcohol posibilita la obtención de diferentes productos de reacción dependiendo de los centros activos del catalizador. Una de las reacciones modelo más ampliamente usadas en catálisis heterogénea ácido-base es la de deshidrogenación/deshidratación del 2-propanol (alcohol isopropílico) [71-73]. De esta manera el empleo de alcoholes secundarios nos proporciona una herramienta para estudiar la actividad ácido-base de los centros del catalizador, así como sus propiedades redox [74-76]. Cuando el proceso tiene lugar sobre un semiconductor, activado por la luz, intervienen, asimismo, las propiedades fotoactivas del fotocatalizador. Esta fotoactividad es fuertemente dependiente de variables como los métodos de preparación de fotocatalizadores, tamaño de partícula, área superficial, relación de fases anatasa/rutilo, etc [77-79].

A.2.2. FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DEL 2-PROPANOL

La degradación de 2-propanol en presencia de luz y oxígeno a temperatura ambiente se emplea como reacción modelo para estudiar los catalizadores de TiO₂. El principal producto de reacción es la acetona, que posteriormente puede oxidarse a CO₂ y H₂O en una mineralización completa [80].

El mecanismo de reacción de la fotooxidación selectiva del 2-propanol ha sido ampliamente estudiado por varios autores. En primer lugar Marci propone un mecanismo de reacción representado en la Figura A.2.1 [78], en el que se presentan varios caminos paralelos para la fotooxidación de 2-propanol:

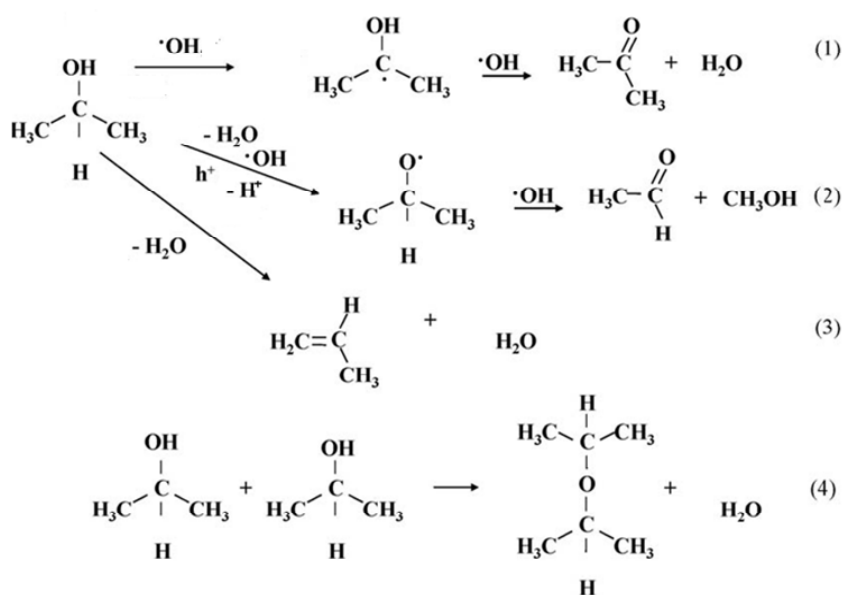
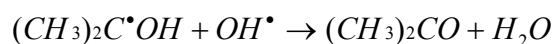
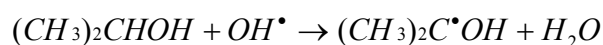


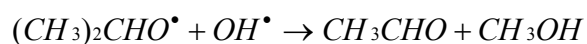
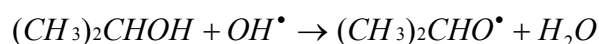
Figura A.1.1. Mecanismo de reacción propuesto por Marci para la fotooxidación de 2-propanol en presencia de TiO₂ (Adaptado de la Ref [78])

La fotooxidación de 2-propanol puede seguir tres rutas diferentes:

La primera ruta consiste en la reacción del radical hidroxilo con el alcohol arrancándole un átomo de hidrogeno y transformando el 2-propanol en el radical 2-hidroxi-2-propilo, que posteriormente reacciona con otro radical hidroxilo para formar acetona.



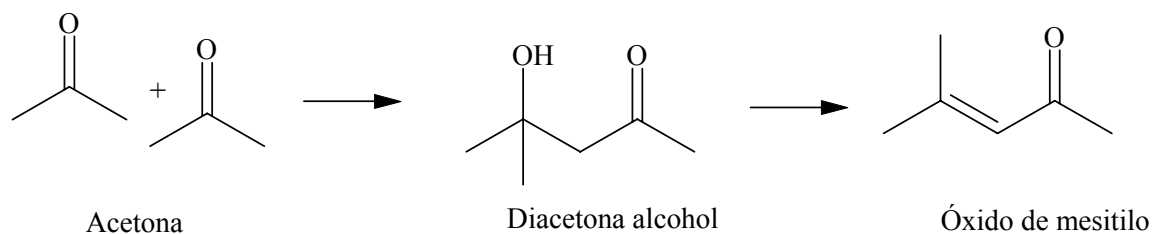
Análogamente, en una segunda ruta se produce la formación de otro radical, el 2-propanoxilo que podría reaccionar con un radical hidroxilo para evolucionar a acetaldehído y metanol.



El acetaldehído se puede encontrar en el medio de reacción en concentraciones mucho más bajas que la acetona, pues esta reacción se da en menor extensión. Sin embargo la presencia de metanol en menores cantidades que acetaldehído, apoya la existencia de distintas rutas de reacción o que este primero se oxida rápidamente a CO_2 y agua.

En tercer lugar, la formación de la molécula de propeno podría estar promovida por la deshidratación de las moléculas de 2-propanol en centros ácidos apropiados (Reacción 3). Otra posible reacción es la formación de isopropileter producida por la deshidratación intramolecular de 2 moléculas de 2-propanol, reacción que también suele transcurrir sobre centros ácidos (Reacción 4) [78,79].

En una segunda propuesta presentada por Xu y Raftery [46], se indica que la fotooxidación del 2-propanol se da en dos rutas paralelas. La primera ocurre con la formación de acetona, seguida con la condensación aldólica para dar óxido de mesitilo.



En otra segunda reacción se produce la oxidación completa del 2-propanol a CO_2 a partir de especies adsorbidas de tipo 2-propóxido.

Estudios anteriores de nuestro Grupo de Investigación pusieron de manifiesto cómo la incorporación de Pt, Pd y Ag a varios óxidos de titanio da lugar a un aumento de la conversión molar de la reacción de fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gaseosa, mientras que la incorporación de Fe o Zr produce una disminución de la actividad [81]. Este hecho junto a la posibilidad de utilizar soportes zeolíticos de alta superficie para diferentes especies fotoactivas (TiO_2 , V_2O_5 , ZnO), posteriormente modificados mediante diferentes metales (Ag, Au, Pt) incorporados mediante distintos métodos (fotodeposición o impregnación), nos proporcionan las herramientas necesarias para ampliar el estudio de comportamiento catalítico de otros catalizadores en la fotooxidación selectiva de 2-propanol.

A.2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El experimento fotocatalítico consiste en borboteo un flujo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de una mezcla $\text{He}:\text{O}_2$ (90:10 v/v), a través de 2-propanol a 0°C . El 2-propanol arrastrado en forma gaseosa llega al reactor, en el que se han introducido 30 mg de fotocatalizador activado previamente a 400°C durante 8 h en corriente de N_2 .

Se ha empleado una lámpara de UV LightningcureTM L8022 de la casa Hamamatsu con una máxima emisión a 365 nm. La radiación fue focalizada sobre la muestra a través de una fibra óptica, alojada en un receptáculo de vidrio (con una ventana de cuarzo). El reactor estaba termostatzado externamente mediante recirculación con agua a 20°C . El flujo radiante que incide en el catalizador (medido con un radiómetro Hamamatsu C6080-03) es de $1.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. La lámpara sólo era encendida cuando el flujo de reactivo en fase gas era constante, después de aproximadamente 1 h en la oscuridad y posteriormente la iluminación del fotorreactor se mantuvo durante 5 h. El reactor estaba conectado en línea a un cromatógrafo de gases equipado con una válvula de seis vías, una columna HP-PLOTU (30 m long, 0.53 mm ID, 20 μm de grosor de película) y un metanizador de Ni (Agilent Part Number G2747A) mediante el cual se puede determinar el CO_2 resultante de

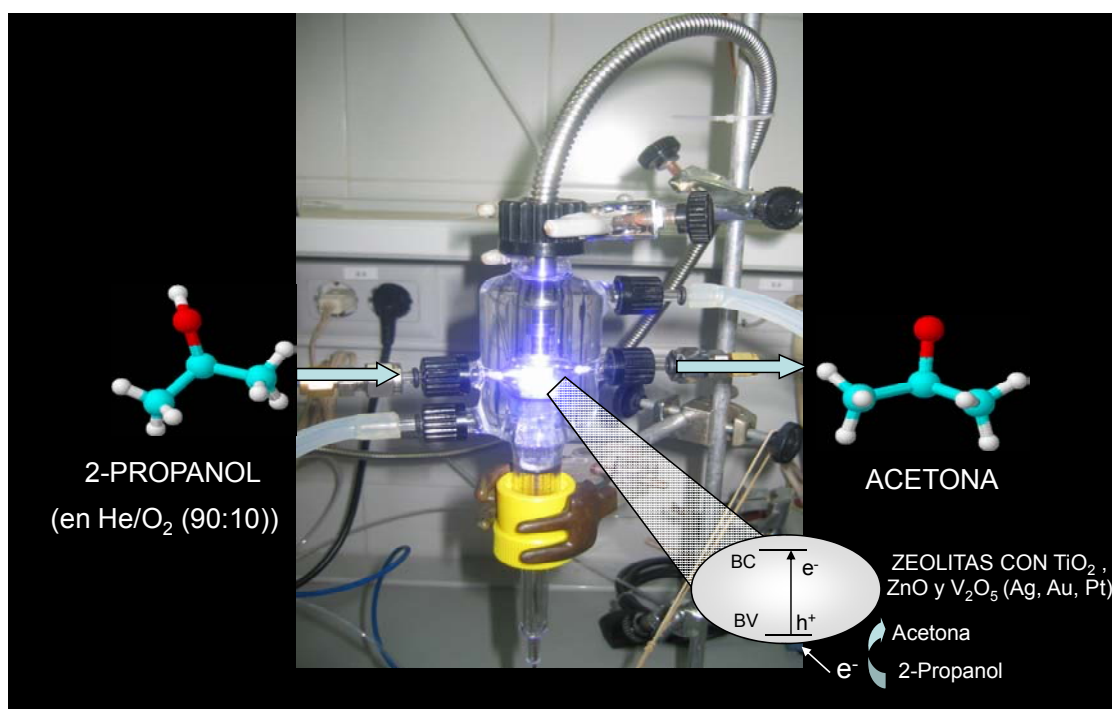


Figura A.2.2. Montaje experimental para la Fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gaseosa a acetona borboteando oxígeno.

la mineralización de 2-propanol mediante transformación en metano. A continuación se muestra la imagen del dispositivo experimental en la Figura A.2.2. Más detalles sobre el dispositivo experimental pueden encontrarse en la referencia [81].

A.2.4. ENSAYOS PREVIOS

Inicialmente, las primeras experiencias se emplearon para optimizar el sistema de reacción. Para ello se realizaron diversos ensayos para determinar la velocidad de flujo más apropiada, permitiendo un tiempo de contacto adecuado entre el reactivo y el catalizador. Asimismo, se estudió la cantidad de catalizador idónea, la disposición del mismo en el reactor y la intensidad lumínica. Además se comprobó que para las zeolitas comerciales la actividad catalítica era menor del 1%, lo que demostraba la práctica ausencia de actividad sin la presencia de semiconductor.

ANEXO 3. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA RELATIVA A LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS

En este anexo se incluyen todos los datos de caracterización complementarios, incluyendo algunas características de los sistemas de zinc que no fueron seleccionados en el “screening”, por su baja actividad.

A.3.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE LOS SISTEMAS CON ZINC

► RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las experiencias de UV-Vis para nuestros catalizadores con óxido de zinc, se muestran en las Figuras A.3.1 y A.3.2, así como en la Tabla A.3.1.

El ZnO (diluido en sulfato de bario en relación 5/100) presenta dos bandas a 250 y 375 nm y un aumento de la absorbancia a partir de una longitud de onda inferior a 200 nm.

El umbral de absorción establecido por la *Energía del Gap* de estos catalizadores está comprendido entre 390-404 nm ($E_g = 3.18-3.07$ eV), lo que coincide con los valores obtenidos para el óxido de zinc másico descritos en la bibliografía [82].

En los espectros de los catalizadores de Zn-USY y Zn-ZSM se observan 3 componentes a 375, 300 y 250 nm. Los espectros UV-Vis de los sólidos Zn-USY4.7, Zn-USY62 y Zn-ZSM17 son similares al del ZnO másico aunque con dos peculiaridades. Por un lado, la componente que aparece a unos 250 nm se muestra muy acentuada en estos sólidos aunque especialmente en el Zn-USY62, y por otro lado, en la zona de 200 nm la absorbancia aumenta de forma continua en ambos catalizadores, aunque de nuevo es más notable en el sistema Zn-USY62. Sin embargo, este aumento no se observa tan claramente en el ZnO másico, por lo que se asocia a la absorción de la propia zeolita.

Zn-USY

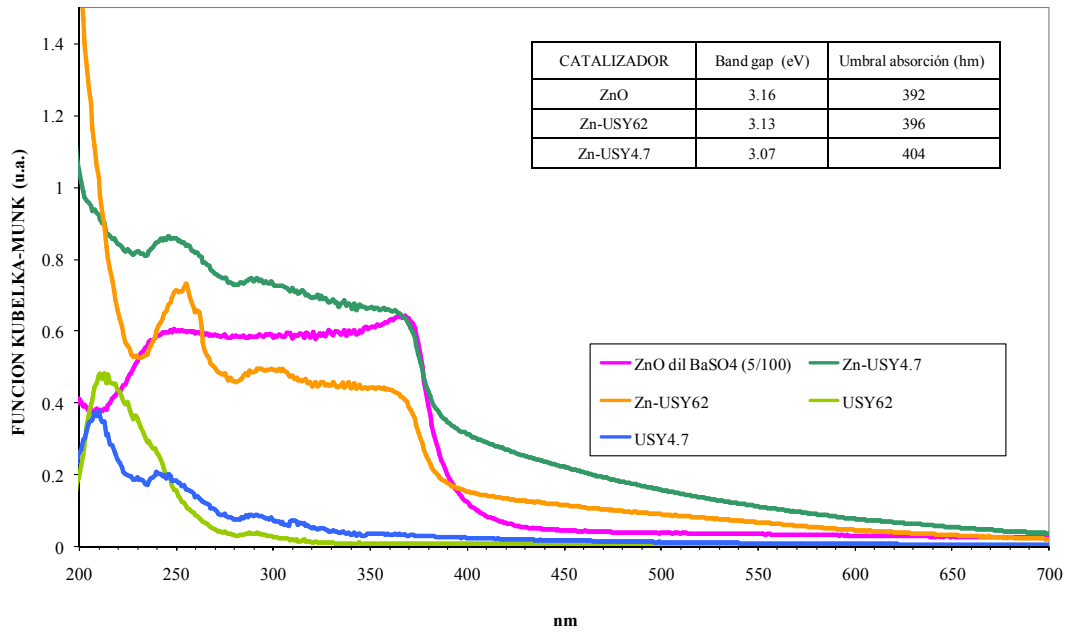


Figura A.3.1. Representación de los espectros de UV-Vis de los catalizadores primarios basados en la zeolita USY con ZnO.

Zn-ZSM

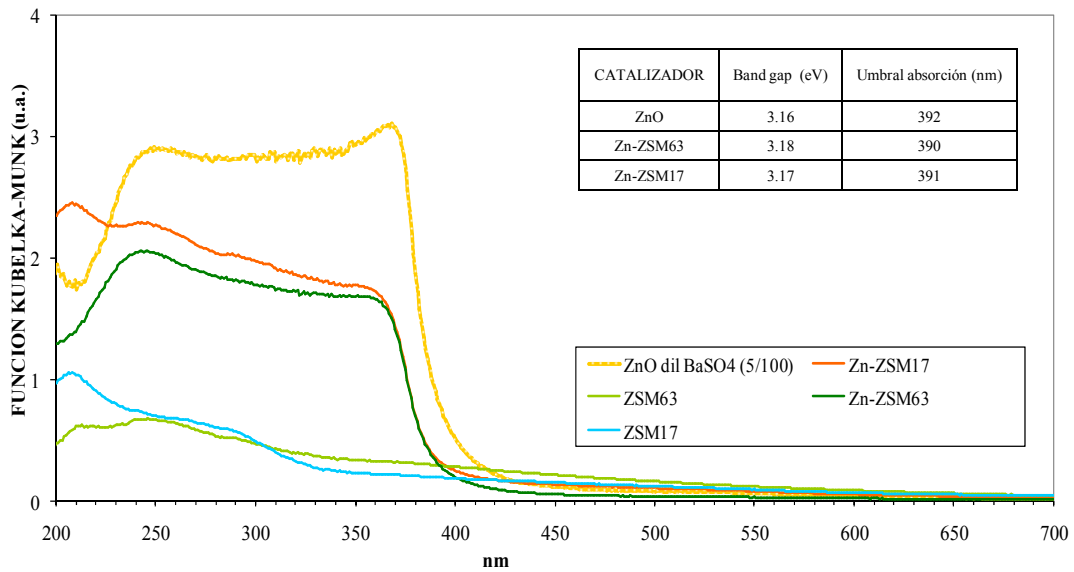


Figura A.3.2. Representación de los espectros de UV-Vis de los catalizadores primarios basados en la zeolita ZSM-5 con ZnO.

Por otro lado, el Zn-ZSM63 tiene un espectro UV-Vis muy similar al del ZnO másico, salvo que la intensidad del máximo de absorción a 250 nm es mayor que a 375 nm.

Tabla A.3.1. Valores de E_g (eV) de los catalizadores con Zn sobre las zeolitas USY y ZSM-5.

CATALIZADOR	Band gap (eV)	Umbral de absorción (nm)	CATALIZADOR	Band gap (eV)	Umbral de absorción (nm)
ZnO	3.16	392	ZnO	3.16	392
Zn-USY62	3.13	396	Zn-ZSM63	3.18	390
Zn-USY4.7	3.07	404	Zn-ZSM17	3.17	391

A.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS SISTEMAS CON ZINC

Para el caso de las familias de catalizadores Zn-USY y Zn-ZSM, está descrito que la banda correspondiente a la vibración del enlace Zn-O se encuentra localizada a 460-500 cm^{-1} [83], pero de manera reiterativa, coincide con una de las bandas de las zeolitas no observándose notables diferencias entre ambos espectros como se observa en la Figura A.3.3. Estos catalizadores no fueron estudiados mediante espectroscopia Raman por haber sido descartados anteriormente.

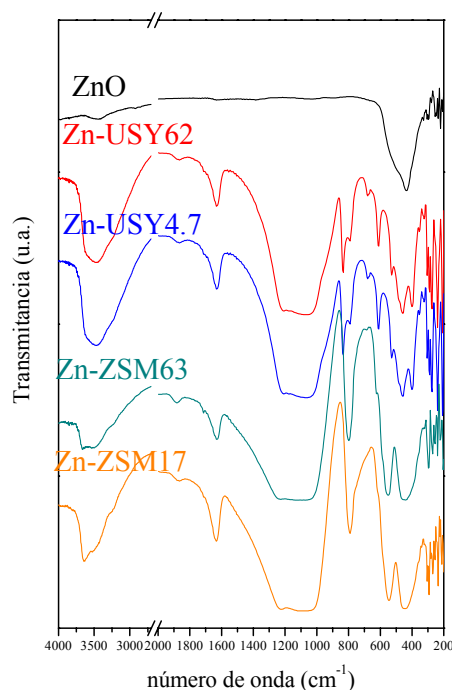


Figura A.3.3. Espectro Infrarrojo de los catalizadores primarios dopados con zinc.

A.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE LOS SISTEMAS CON ZINC

En las Figuras A.3.4 y A.3.5 observamos que el óxido de zinc presenta varias bandas de difracción a $2\theta = 32^\circ$, 34.6° y 36° , las cuales se asignan respectivamente a la reflexión (100) (002) y (101) atribuidas a la estructura hexagonal de la wurzita ZnO [84].

Por otro lado, el ZnO tiene una alta cristalinidad, considerando la intensidad de las bandas. En los catalizadores Zn-USY apenas es perceptible la presencia de ZnO, sólo en el caso de Zn-USY4.7 se observan unas pequeñas bandas localizadas a 34° y 36° correspondientes al ZnO. De ello se deduce, que en el catalizador Zn-USY4.7, el óxido de zinc se encuentra muy disperso o con un tamaño de cristal muy pequeño. En los catalizadores Zn-ZSM, las bandas características de ZnO son más perceptibles que para sus homólogos Zn-USY, posiblemente debido a que el tamaño de poro de ZSM-5 es menor y el ZnO se encuentra en la superficie formando cristales de mayor tamaño.

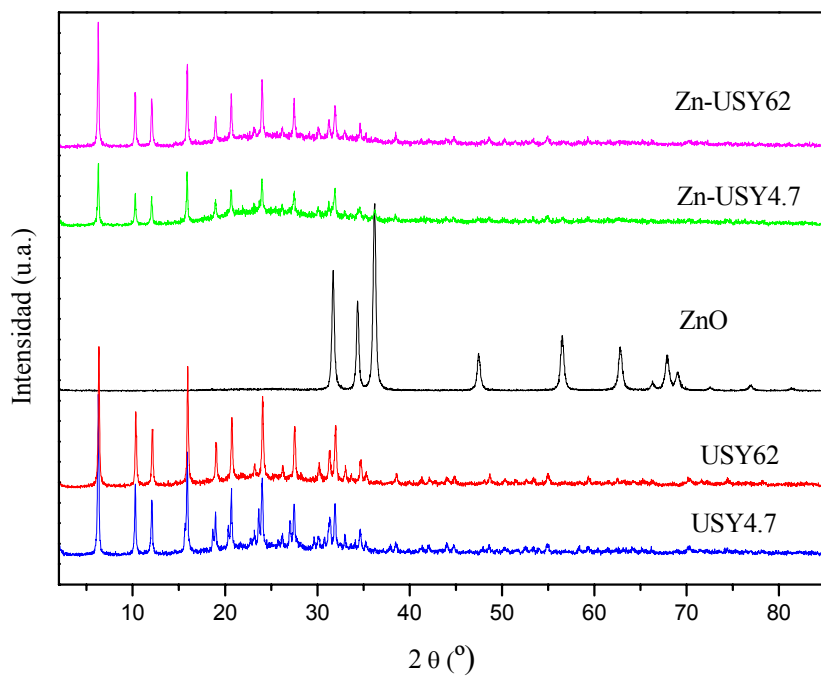


Figura A.3.4. Difracción de Rayos X para catalizadores Zn-USY

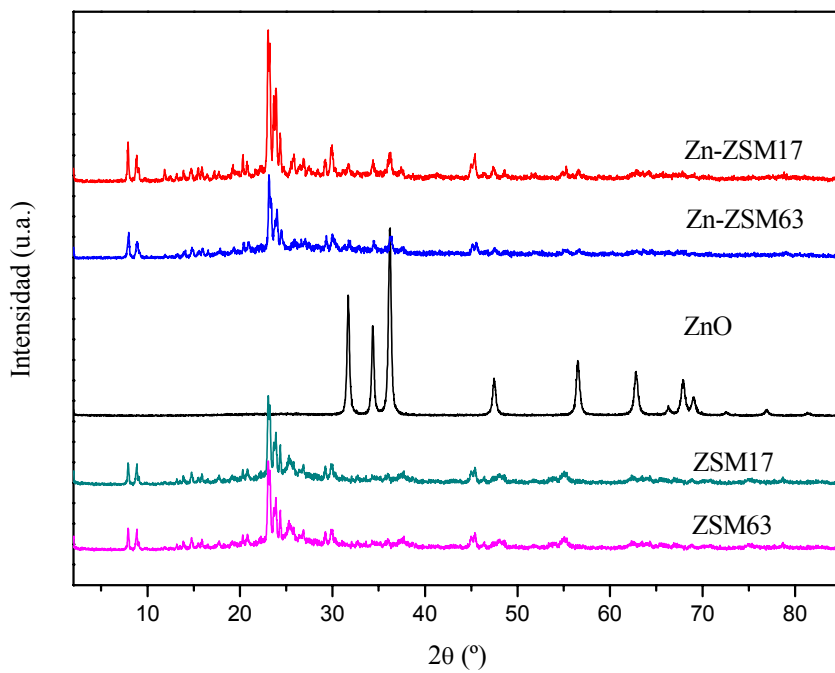


Figura A.3.5. Difracción de Rayos X para catalizadores Zn-ZSM.

A.3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (ICP-MS)

Por otro lado, se llevó a cabo el análisis multielemental mediante ICP-MS de los catalizadores de vanadio y titanio.

► RESULTADOS

Los resultados obtenidos del análisis multielemental de los catalizadores se muestran en las Tablas A.3.2 y A.3.3 donde se recoge la relación Si/Al de los catalizadores, el contenido en mmoles de Ti ó V por gramo de catalizador (mmol M/CAT), el porcentaje atómico de metal respecto al Ti ó V (% atM/ (Ti ó V)) y el porcentaje en peso de metal respecto al catalizador (%M/CAT). Según se describe en el capítulo “Síntesis de catalizadores”, se añaden 20 mmoles de Titanio (14% en peso de TiO_2 respecto al catalizador) y 20 mmoles de Vanadio (un 16% en peso de V_2O_5 respecto al catalizador) a 10 g de zeolita. Por otro lado, el metal noble (Au, Ag y Pt) se deposita sobre su superficie en un 10% en peso respecto al semiconductor incorporado, ya sea Ti o V en cada caso.

En las Tablas A.3.2 y A.3.3 se resume el contenido de metal incorporado para cada catalizador, de manera que la incorporación de plata por ambos métodos es cuantitativa como muestra la relación atómica Ag/Ti de 10%. El ión Ag^+ puede reducirse fácilmente, estando esta reducción favorecida por el disolvente empleado (alcohol isopropílico), el cual podría influir en la fácil incorporación de plata en las zeolitas. La pérdida de vanadio por lixiviación del V_2O_5 podría explicar la alta relación Ag/V (sobre un 30% para ambos catalizadores FAg-V-USY62 y IAg-V-USY62). Por otra parte, la incorporación de platino y oro es más difícil que la de la plata, como es de esperar según los potenciales redox de estos pares ($\text{Au}^+/\text{Au}=1.69$ eV ó $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}=1.2$ eV mientras que $\text{Ag}^+/\text{Ag}=0.80$ eV). Además, el platino metálico Pt^0 es menos propenso a la lixiviación que el Pt^{n+} , lo que podría explicar la mayor relación Pt/(Ti o V) obtenida para el método de fotodeposición respecto al método de impregnación [85].

Adicionalmente se observa una disminución del contenido de óxido de vanadio durante el proceso de incorporación del metal (en todos los casos Pt, Ag y Au) donde los moles de vanadio por gramo de catalizador descienden de 1.5 mmol/g (V-USY62) a valores

comprendidos entre (0.86-0.34) mmol/g, como anteriormente observamos en los espectros UV-Vis de los catalizadores con vanadio.

Respecto a los catalizadores con oro, el metal noble se deposita con dificultad sobre el catalizador en un contenido máximo de 0.015% de M/ (Ti ó V), incluso en el caso de los catalizadores sintetizados por fotodeposición (FAu-Ti-USY62 y FAu-V-USY62) el contenido de oro es imperceptible mediante ICP-MS. Este error en la cuantificación de Au podría ser debido a una mala digestión de la muestra para ser analizada por ICP-MS o por la precipitación de Au⁺ en el seno de la disolución madre de análisis.

Tabla A.3.2 Contenido metálico de los catalizadores con Titanio y relación Si/Al, según ICP-MS

CATALIZADOR	Si/Al	mmol Ti/gCAT	% atómico Metal/ Ti	%Metal/CAT(w/w)	CATALIZADOR	Si/Al	mmol Ti/gCAT	% atómico Metal/ Ti	%Metal/CAT(w/w)
USY62	62	--	---		ZSM63	63	--	--	
USY4.7	4.7	---	---		ZSM17	17.4	--	--	
TiO ₂	--	12.5	---		TiO ₂	--	--	--	
Ti-USY62	62	1.8	---		Ti-ZSM63	81.2	1.5	--	
Ti-USY4.7	3.6	1.4	---		Ti-ZSM17	--	--	--	
FPt-Ti-USY62	52	1.5	2.5	0.71	FPt-Ti-ZSM63	61	1.34	0.13	0.04
IPt-Ti-USY62	48	1.5	0.1	0.04	IPt-Ti-ZSM63	55	1.35	0.17	0.05
FAg-Ti-USY62	50	1.49	9.60	1.56	FAg-Ti-ZSM63	61	1.45	9.98	1.57
IAG-Ti-USY62	50	1.53	11.5	1.90	IAG-Ti-ZSM63	68	1.38	10.10	1.50
FAu-Ti-USY62	55	1.46	----	----	FAu-Ti-ZSM63	57	1.43	0.015	0.004
IAu-Ti-USY62	53	1.58	0.01	0.002	IAu-Ti-ZSM63	62	1.36	0.006	0.001

Tabla A.3.3. Contenido metálico de los catalizadores con Vanadio y relación Si/Al, según ICP-MS

CATALIZADOR	Si/Al	mmol V/gCAT	% atómico Metal/ V	%Metal/CAT(w/w)	CATALIZADOR	Si/Al	mmol V/gCAT	% atómico Metal/ V	%Metal/CAT(w/w)
USY62	62	--	---		ZSM63	63	--	--	
USY4.7	4.7	---	---		ZSM17	17	--	--	
V ₂ O ₅	--	11	---		V ₂ O ₅	--	11	--	
V-USY62	63	1.5	---		V-ZSM63	54	1.5	--	
V-USY4.7	3.7	0.9	---		V-ZSM17	--	--	--	
FPt-V-USY62	50	0.7	0.8	0.1	FPt-V-ZSM63	56	1.3	0.06	0.01
IPt-V-USY62	51	0.5	0.1	0.01	IPt-V-ZSM63	52	0.8	0.04	0.01
FAg-V-USY62	52	0.9	36.8	3.4	FAg-V-ZSM63	60	1.4	11.3	1.7
IAG-V-USY62	55	0.6	30.3	1.9	IAG-V-ZSM63	57	0.9	18.7	1.8
FAu-V-USY62	56	0.86	---	---	FAu-V-ZSM63	56	1.45	0.013	0.004
IAu-V-USY62	49	0.34	0.02	0.001	IAu-V-ZSM63	60	0.38	0.08	0.006

A.3.5 FISISORCIÓN DE N₂ A LA TEMPERATURA ABSOLUTA DE EBULLICIÓN

► RESULTADOS

A continuación, en las Tablas A.3.4 y A.3.5 se representan los parámetros de la estructura porosa de los catalizadores estudiados, mostrándose la superficie específica, volumen acumulado de poro y diámetro de poro.

Para tener una visión general de la evolución de la superficie específica, en las Figuras A.3.6 a A.3.9 se representan los valores de S_{BET} de los catalizadores secundarios con Ti-USY62, Ti-ZSM63, V-USY62 y V-ZSM63.

Tabla.A.3.4. Parámetros característicos de las Isotermas de Adsorción de N₂: Superficie Específica, Diámetro medio de poro, Volumen acumulado de poro de los catalizadores con Titanio

CATALIZADOR	SBET m ² /g	Vp mL/g	dp, Å	CATALIZADOR	SBET m ² /g	Vp mL/g	dp, Å
USY62	679	0.33	47	ZSM63	391	0.11	42
USY4.7	663	0.24	47	ZSM17	348	0.08	46
TiO ₂	6.1	0.03	137	TiO ₂	6.1	0.03	137
Ti-USY62	650	0.34	72	Ti-ZSM63	338	0.13	49
Ti-USY4.7	428	0.18	95	Ti-ZSM17	311	0.1	25
FPt-Ti-USY62	523	0.23	60	FPt-Ti-ZSM63	356	0.16	63
IPt-Ti-USY62	573	0.25	60	IPt-Ti-ZSM63	394	0.14	46
FAG-Ti-USY62	565	0.25	62	FAG-Ti-ZSM63	367	0.13	48
IAG-Ti-USY62	581	0.28	65	IAG-Ti-ZSM63	369	0.14	47
FAu-Ti-USY62	462	0.21	61	FAu-Ti-ZSM63	356	0.15	62
IAu-Ti-USY62	561	0.26	61	IAu-Ti-ZSM63	225	0.1	66

Tabla.A.3.5. Parámetros característicos de las Isotermas de Adsorción de N₂: Superficie Específica, Diámetro medio de poro, Volumen acumulado de poro de los catalizadores con Vanadio

CATALIZADOR	SBET m ² /g	Vp mL/g	dp, Å	CATALIZADOR	SBET m ² /g	Vp mL/g	dp, Å
USY62	679	0.33	47	ZSM 63	391	0.11	42
USY4.7	663	0.24	47	ZSM 17	348	0.08	46
V ₂ O ₅	4.8	0.01	98	V ₂ O ₅	4.8	0.01	98
V-USY62	427	0.23	75	V-ZSM63	320	0.09	46
V-USY4.7	22	0.03	129	V-ZSM17	267	0.06	46
FpT-V-USY62	437	0.27	66	FpT-V-ZSM63	292	0.13	75
IPt-V-USY62	477	0.31	66	IPt-V-ZSM63	322	0.09	59
FAg-V-USY62	322	0.28	74	FAg-V-ZSM63	266	0.09	48
IAg-V-USY62	515	0.35	64	IAg-V-ZSM63	337	0.09	45
FAu-V-USY62	394	0.27	71	FAu-V-ZSM63	355	0.13	72
IAu-V-USY62	447	0.3	67	IAu-V-ZSM63	359	0.1	46

La Figura A.3.6 muestra cómo la S_{BET} del Ti-USY62 desciende ligeramente respecto a la USY62. La incorporación del metal conduce a una caída adicional hasta el 68% respecto al valor de la zeolita USY62 (para la FAu-Ti-USY62).

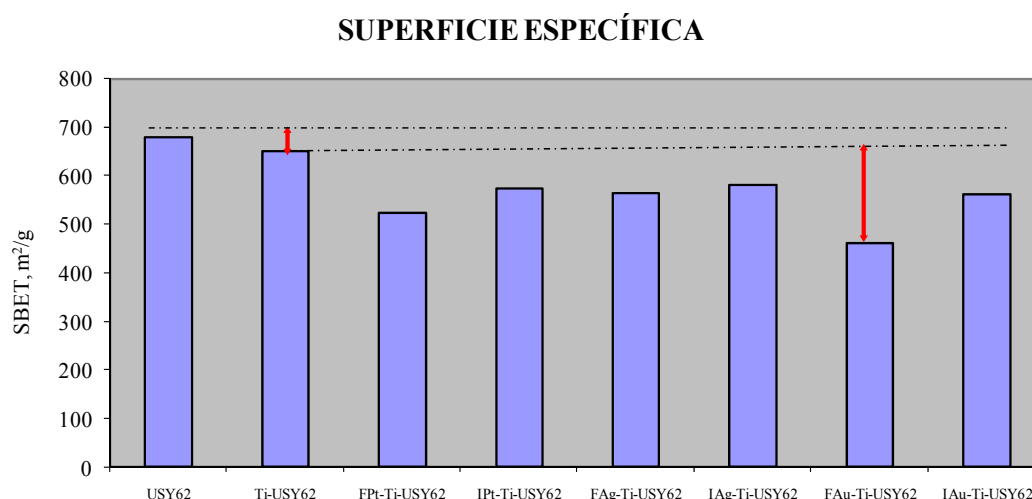


Figura A.3.6. Evolución de los valores de superficie específica de los catalizadores secundarios basados en Ti-USY62 tras la incorporación del metal.

Como podemos ver en la Figura A.3.7, la disminución de la S_{BET} al sintetizar el Ti-ZSM63 es escasa (menor del 14%) y la posterior incorporación de metal aumenta el valor de la misma respecto al Ti-ZSM63, excepto en el IAu-Ti-ZSM63 donde la superficie específica muestra una reseñable caída hasta el 58% respecto a la ZSM63.

En la Figura A.3.8 se observa cómo la incorporación del vanadio disminuye la S_{BET} un 37%. La posterior incorporación del metal no conduce a una caída considerable de la superficie, salvo para FAg-V-USY62 cuya superficie es un 47% del valor inicial de USY62.

SUPERFICIE ESPECÍFICA

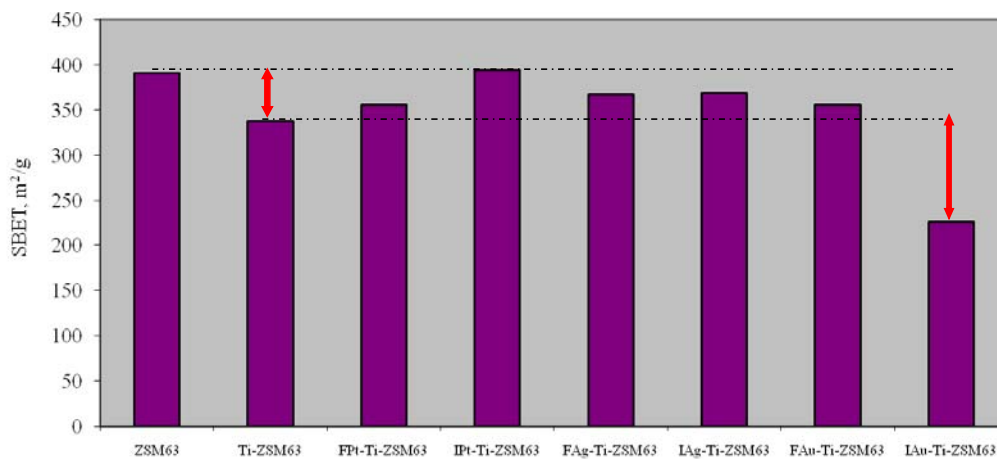


Figura A.3.7. Evolución de los valores de superficie específica de los catalizadores secundarios basados en Ti-ZSM63 tras la incorporación del metal.

SUPERFICIE ESPECÍFICA

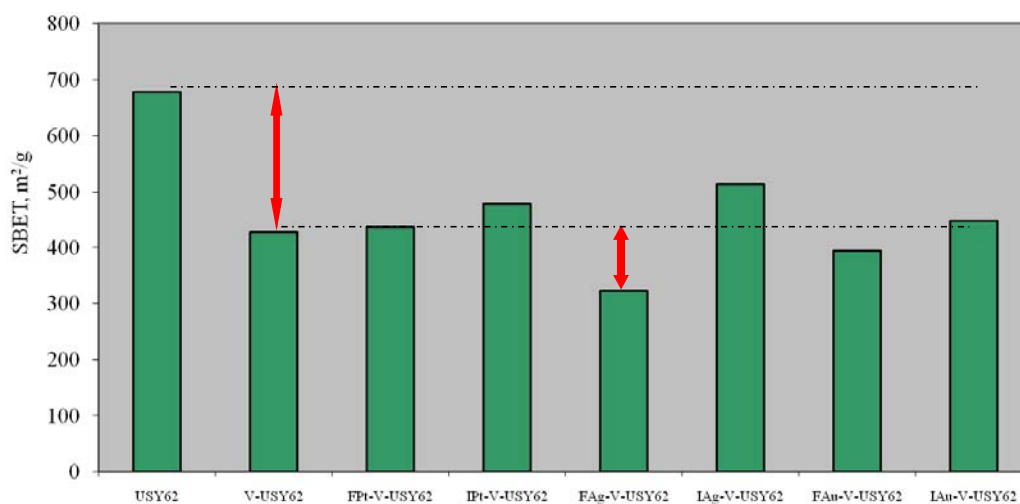


Figura A.3.8. Evolución de los valores de superficie específica de los catalizadores secundarios basados en V-USY62 tras la incorporación del metal

La incorporación del vanadio sobre la zeolita ZSM63 muestra una caída considerable representada en la Figura A.3.9 y la adición del metal no influye en la S_{BET} , sólo presenta una apreciable variación en el caso del FAg-V-ZSM63, con una superficie específica del 68% del valor de la ZSM63.

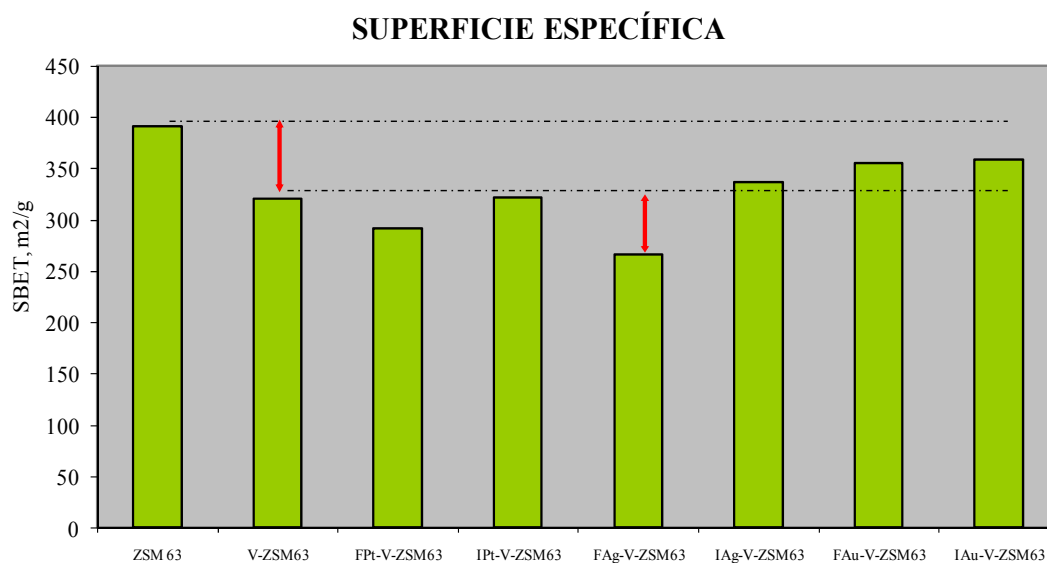


Figura A.3.9. Evolución de los valores de superficie específica de los catalizadores secundarios basados en V-ZSM63 tras la incorporación del metal.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores obtenidos en este trabajo de investigación se muestran en las Figuras A.3.10 a A.3.19. La presentación se agrupa en conjuntos de cuatro figuras atendiendo a un parámetro común como el tipo de zeolita, semiconductor y metal incorporado. Las gráficas muestran la representación de las isothermas de adsorción-desorción. El inserto muestra la distribución de tamaño (diámetro) de poro calculada según el método BJH.

En todas las figuras se observa una isoterma con ciclo de histéresis del tipo H4 según De Boer, característico de materiales con poros muy estrechos. Por otra parte según la clasificación BDDT las isothermas de estos catalizadores son todas del tipo II correspondiente a un proceso de adsorción en multicapa.

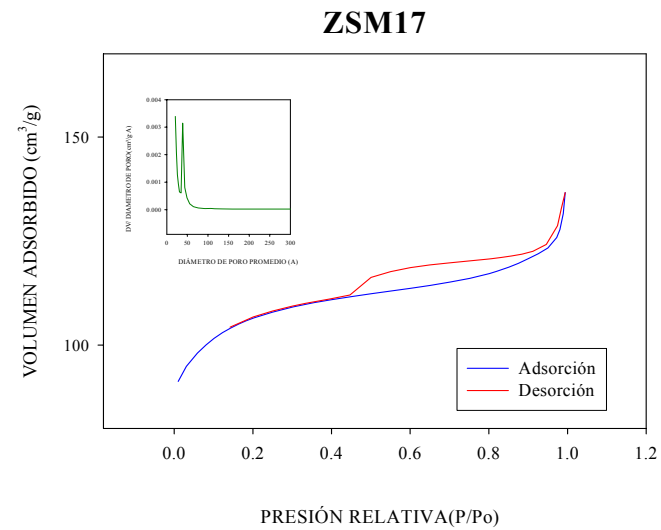
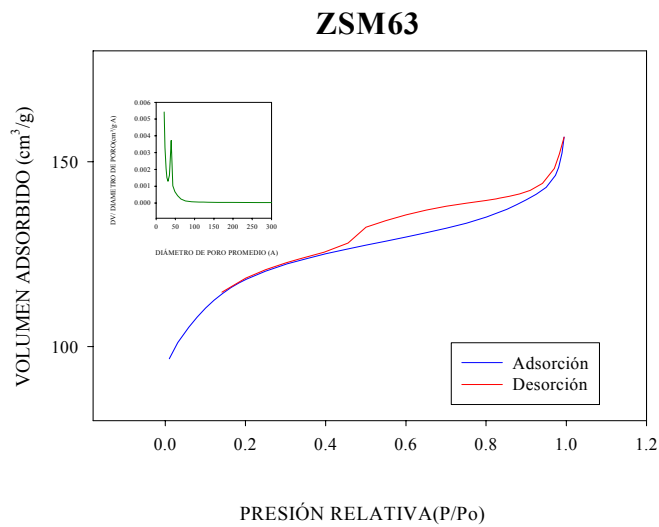
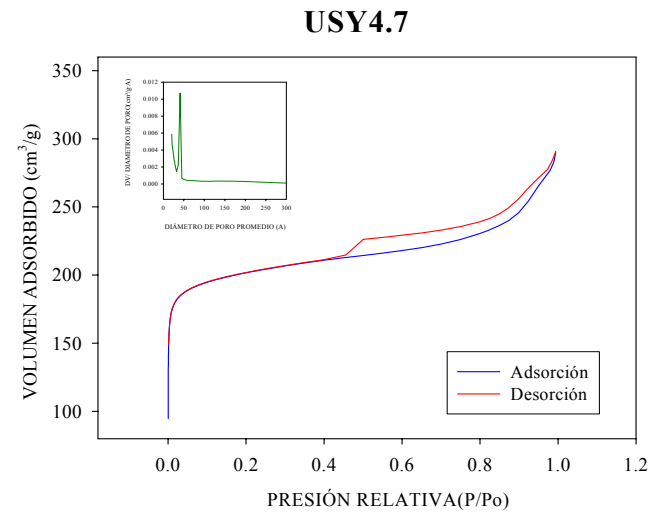
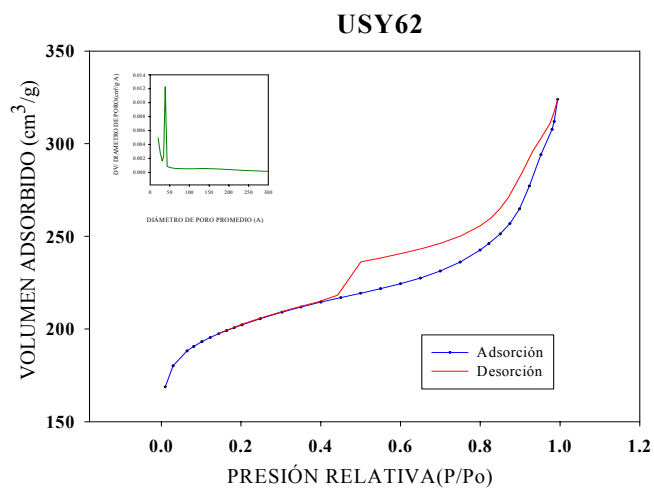


Figura A.3.10. Isothermas de adsorción-desorción de las zeolitas comerciales.

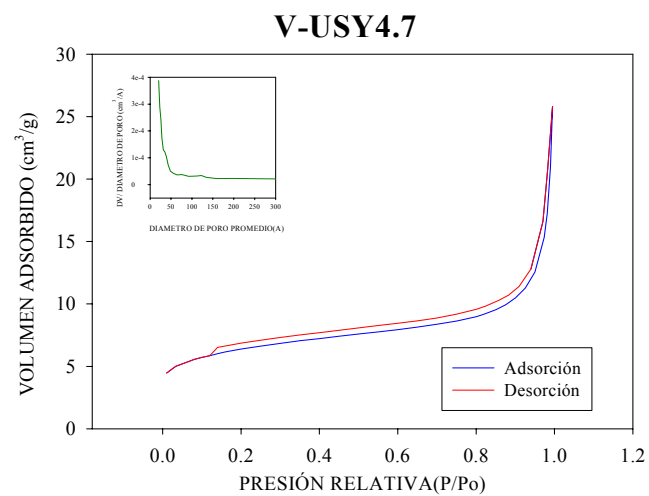
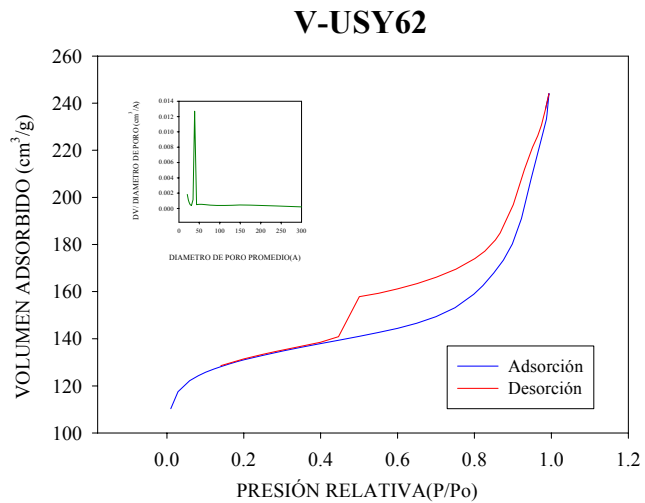
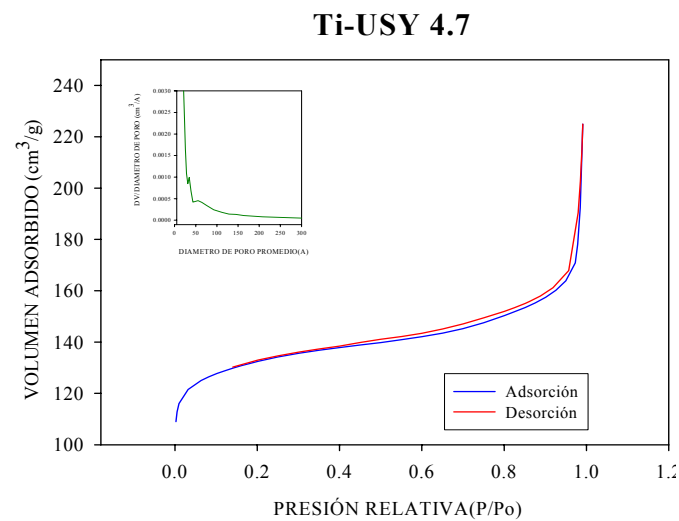
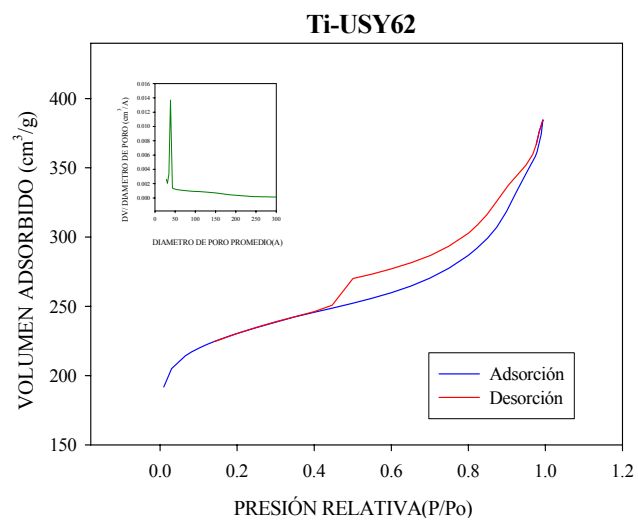


Figura A.3.11. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas primarios basados en la zeolita USY

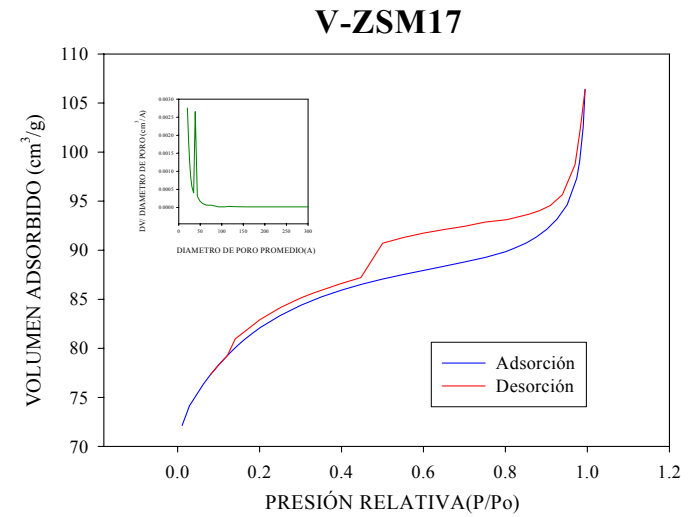
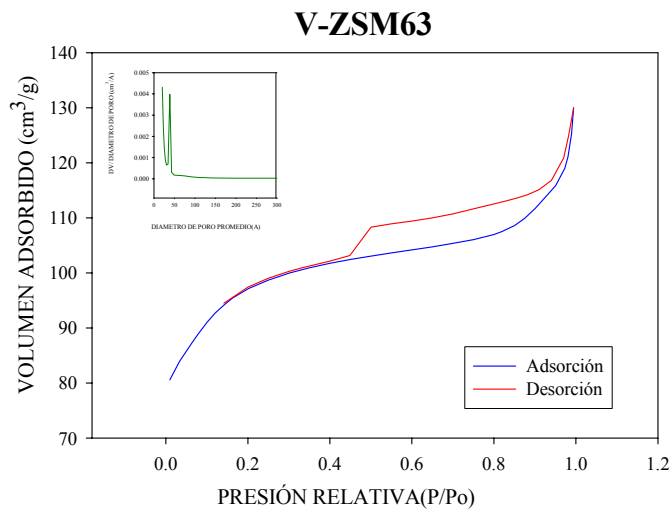
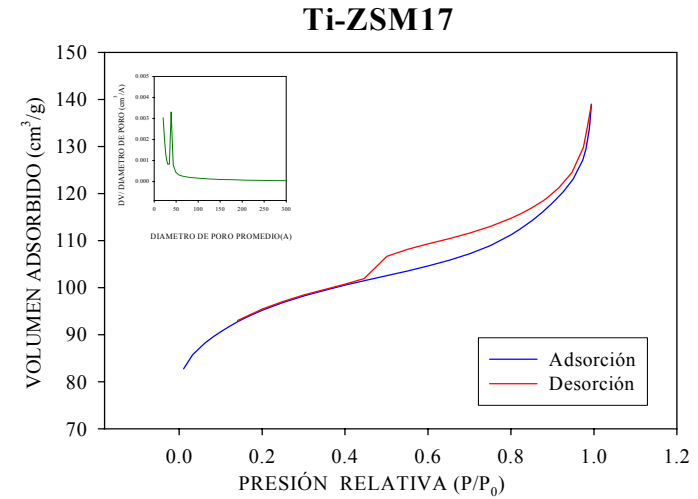
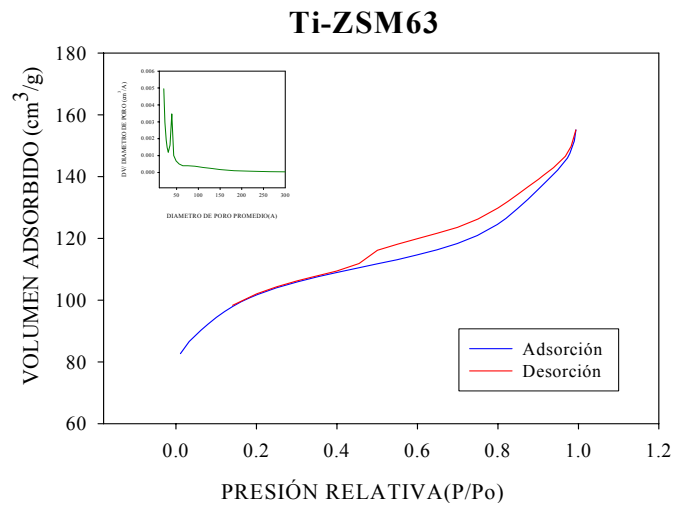


Figura A.3.12. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas primarios basados en la zeolita ZSM-5

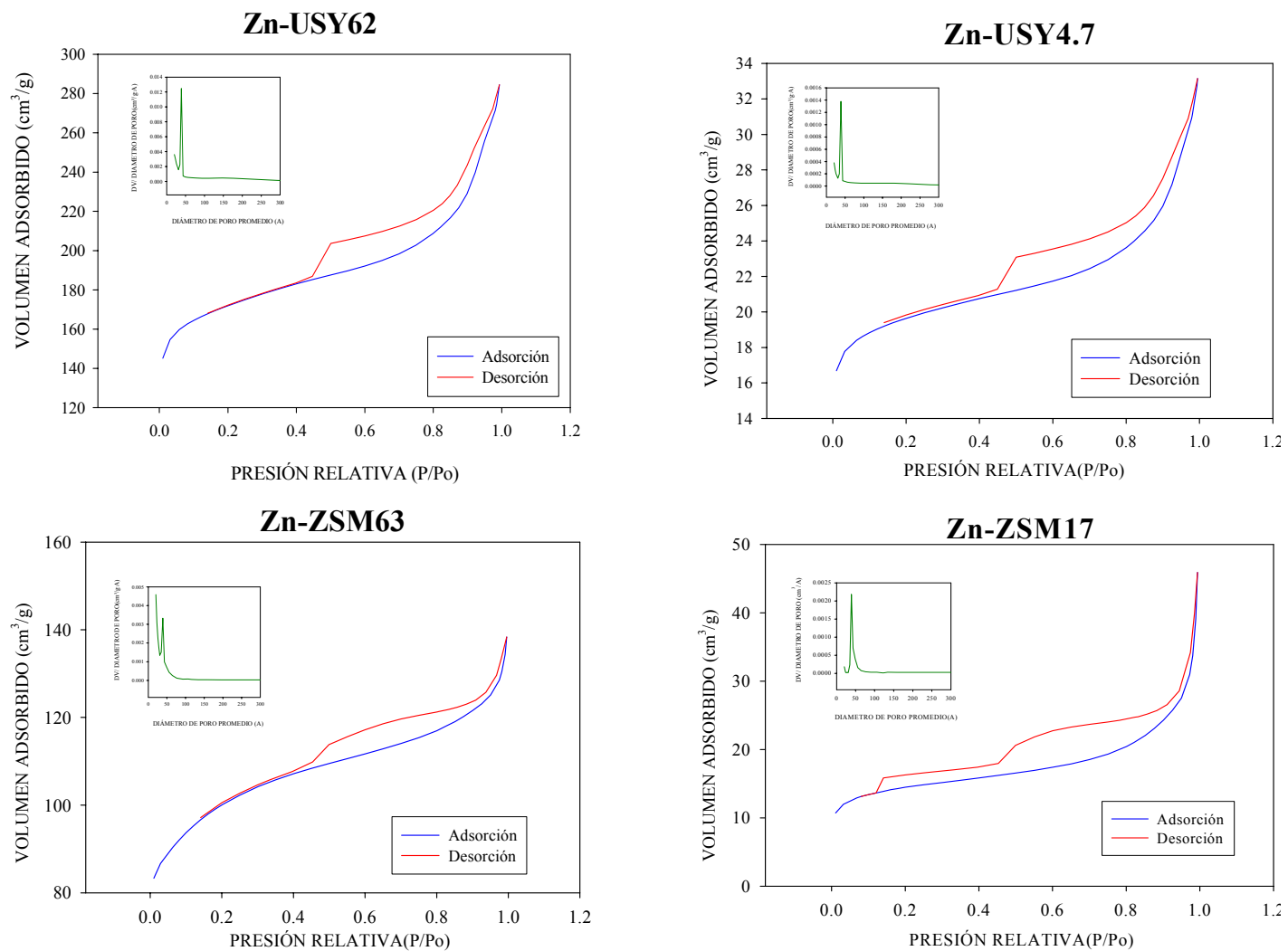


Figura A.3.13. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas primarios con óxido de zinc.

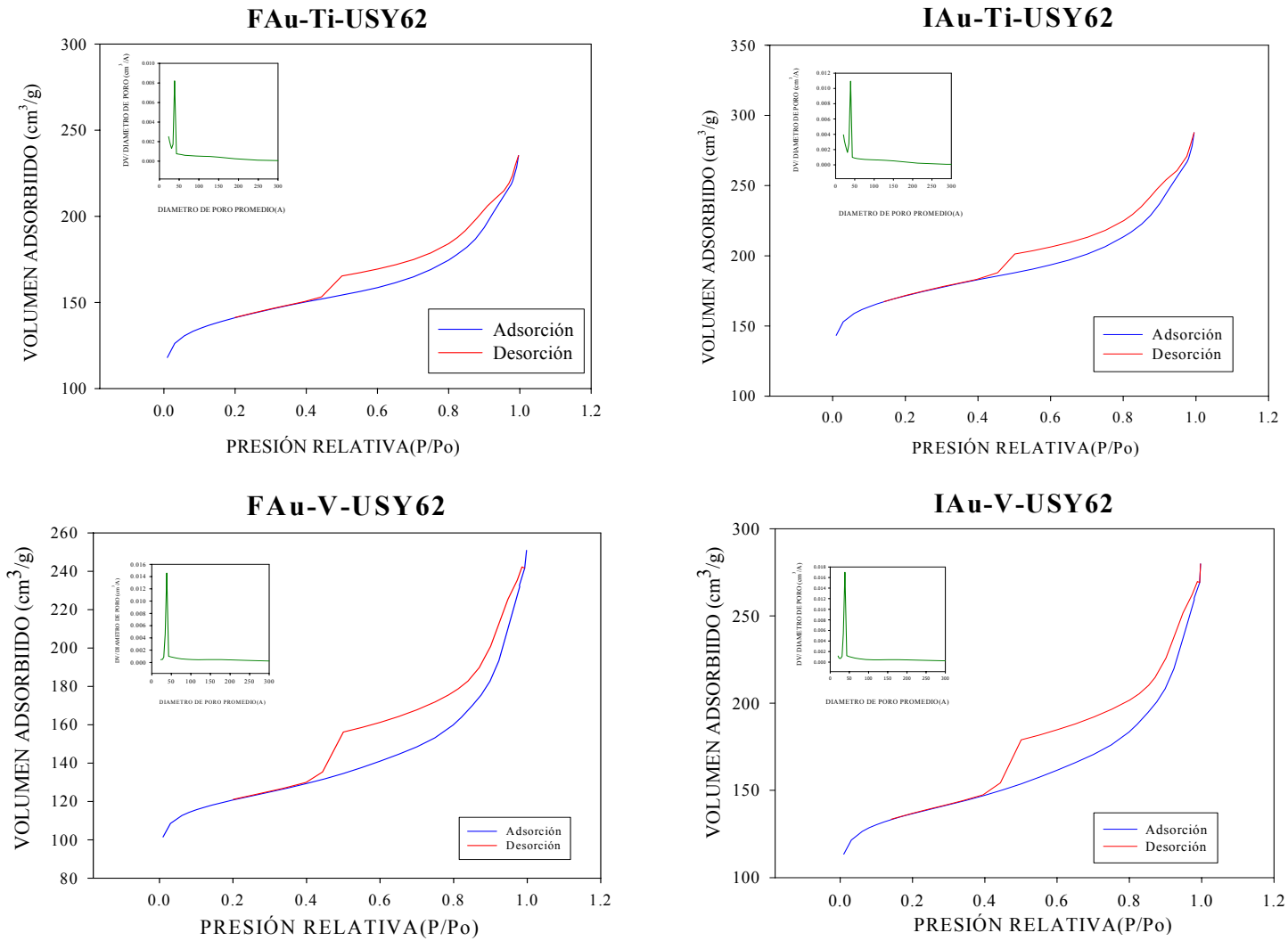


Figura A.3.14. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de oro basados en la zeolita USY62

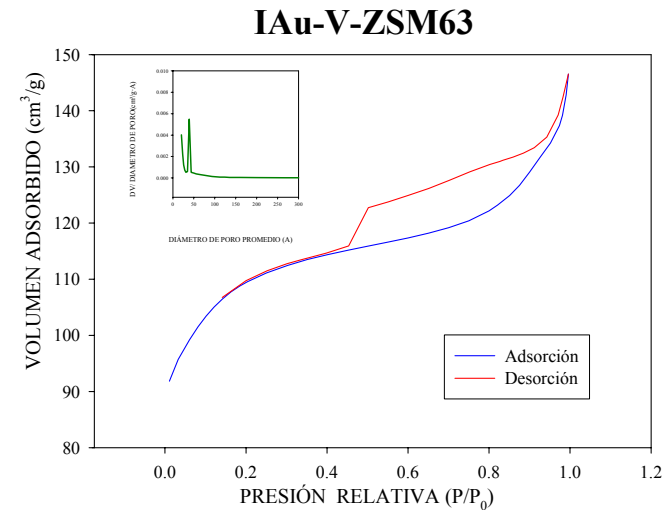
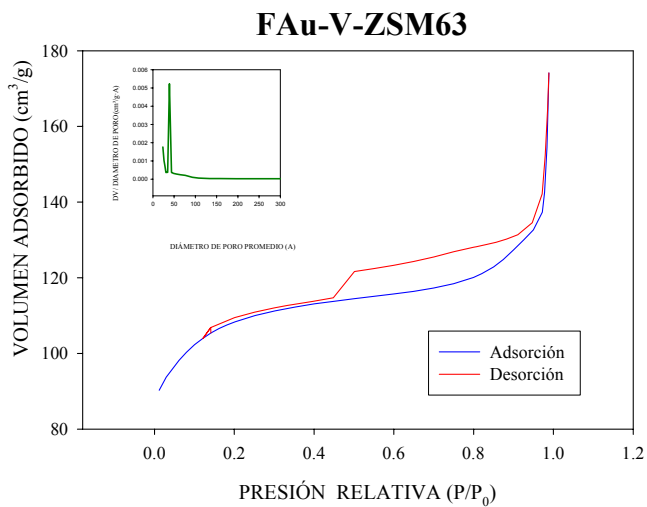
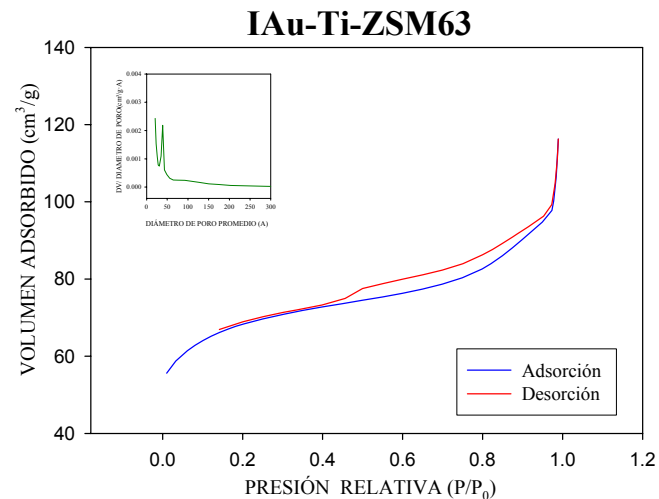
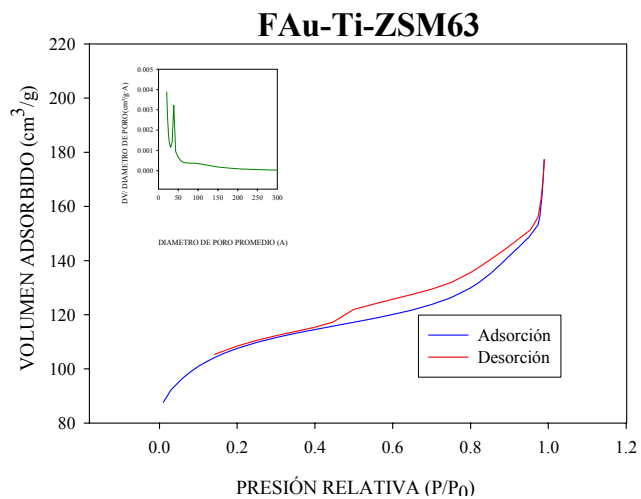


Figura A.3.15. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de oro basados en la zeolita USY62

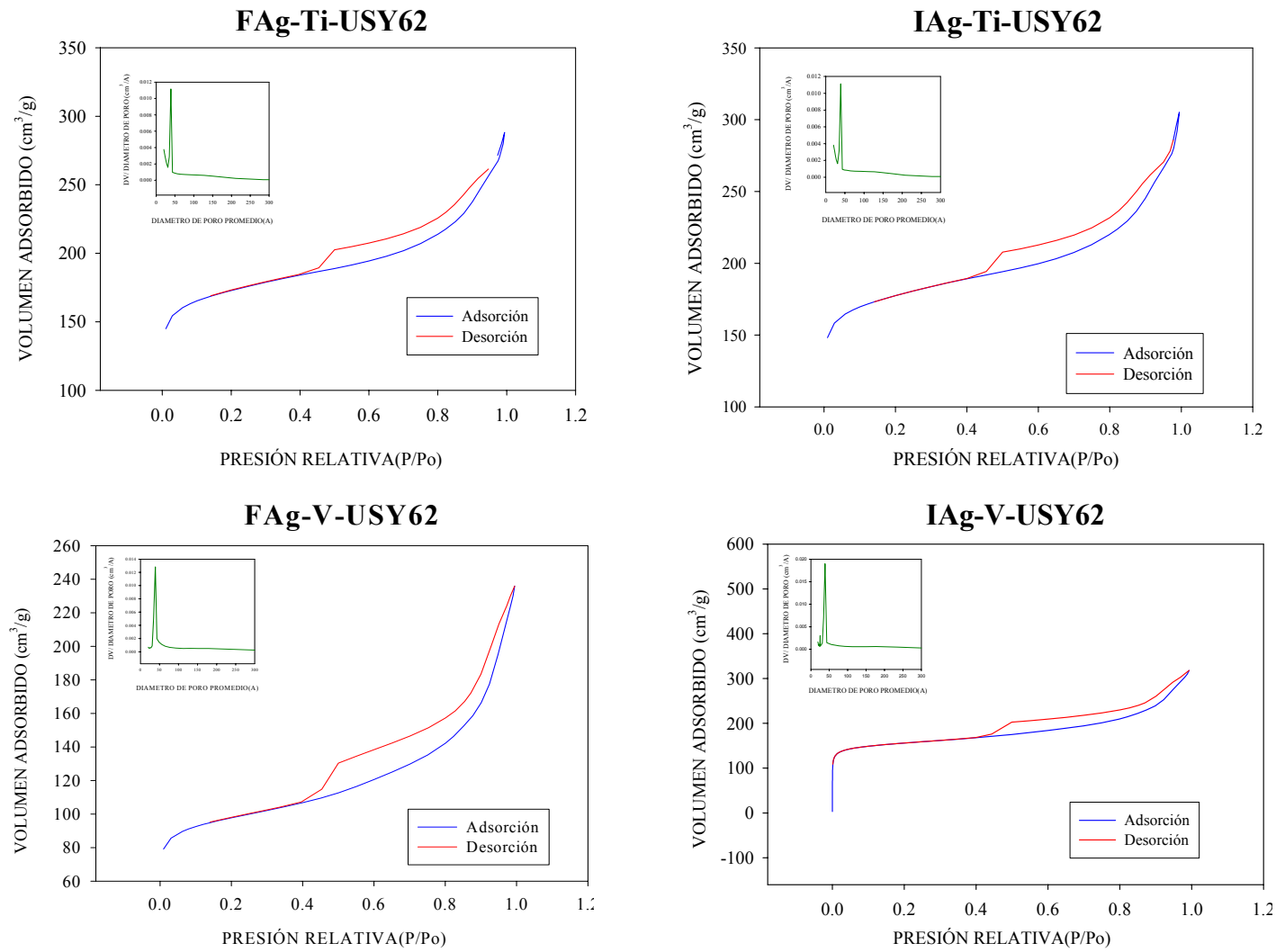


Figura A.3.16. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de plata basados en la zeolita USY62

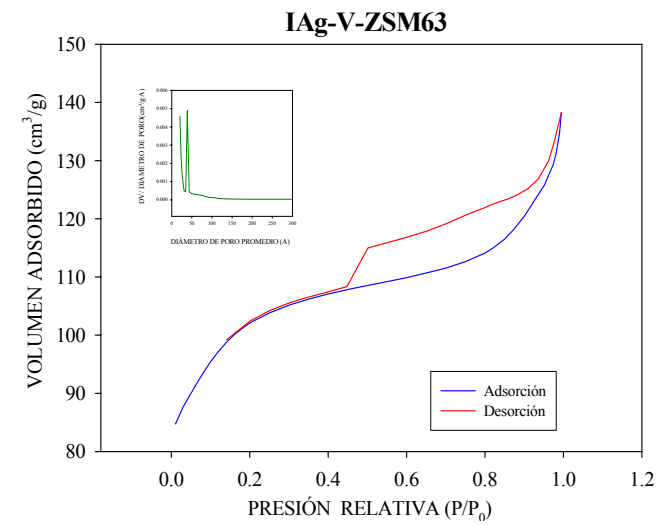
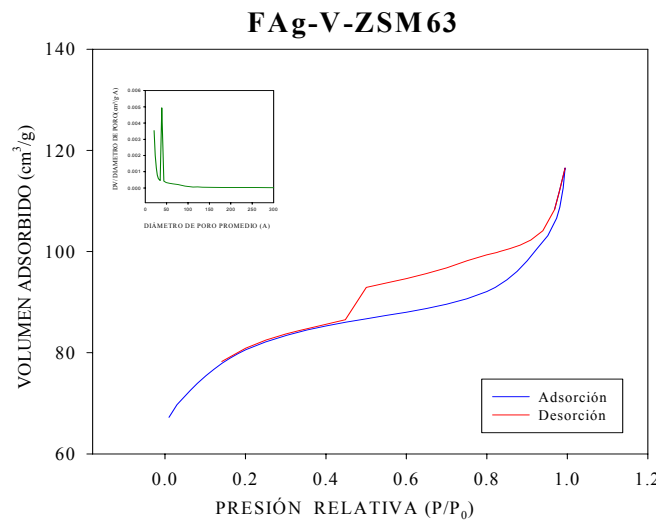
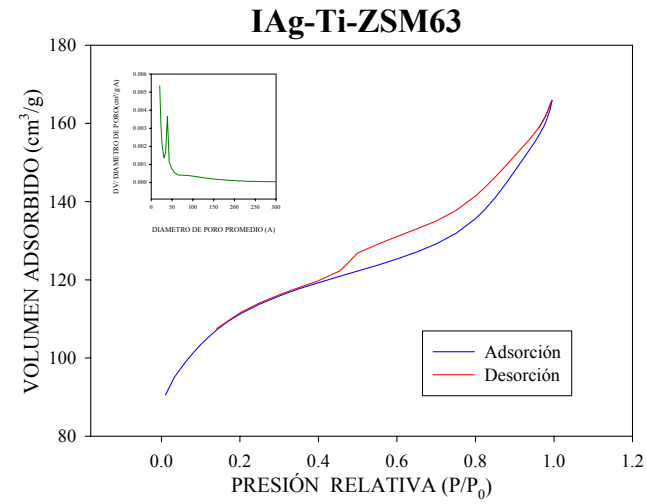
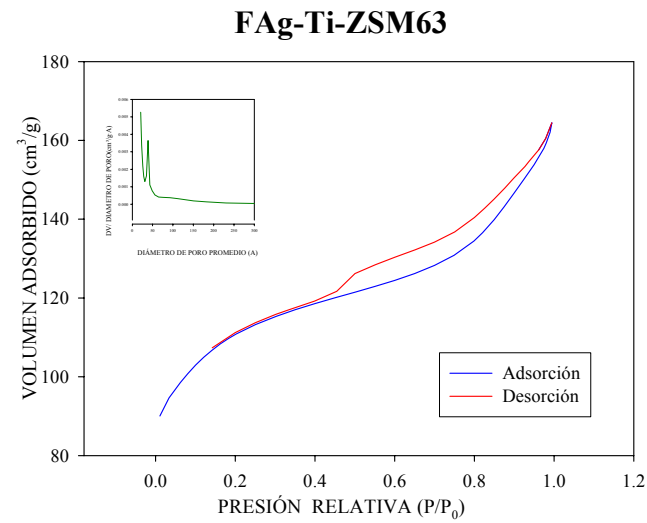


Figura A.3.17. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de plata basados en la zeolita ZSM63

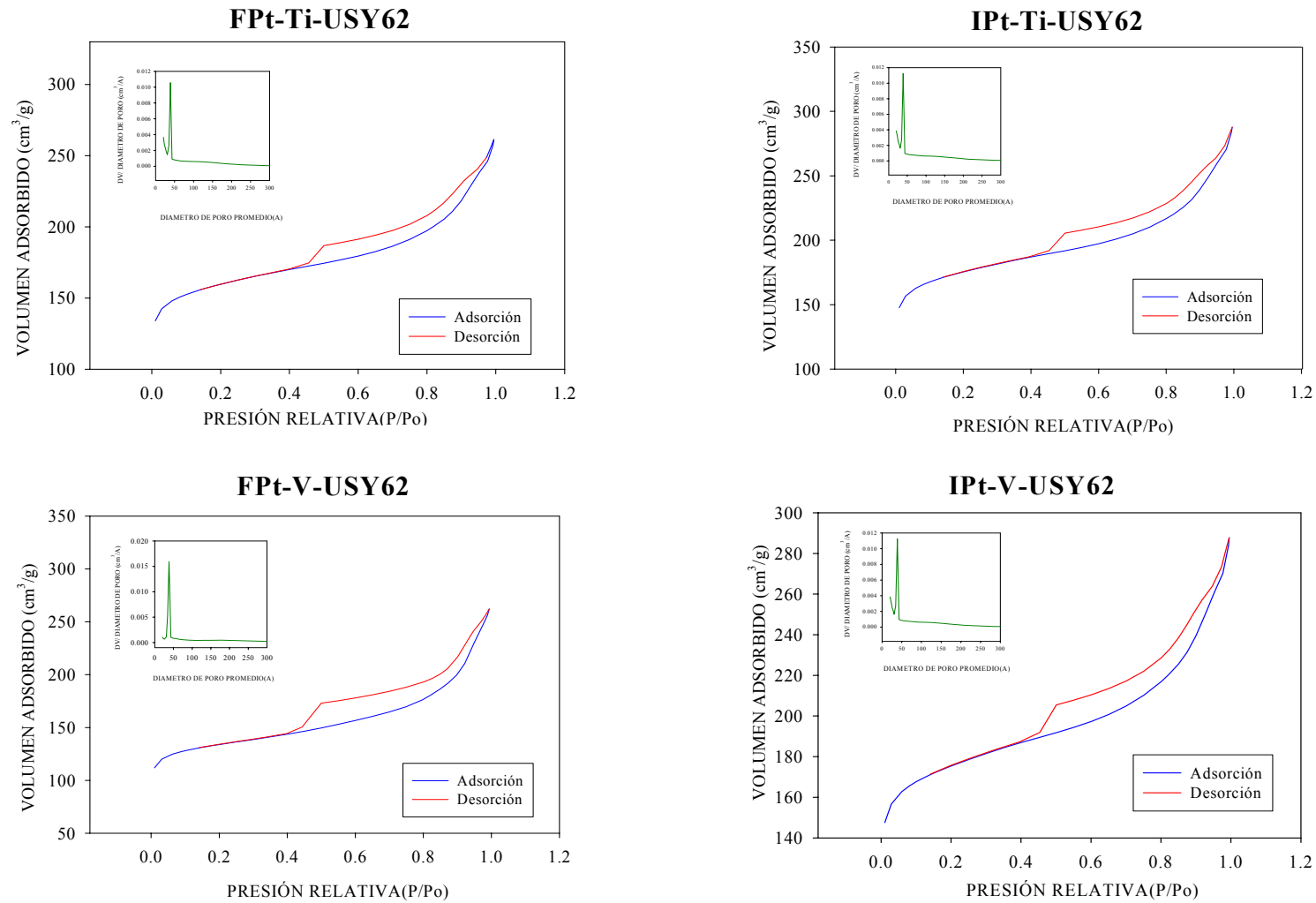


Figura A.3.18. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de platino basados en la zeolita USY62

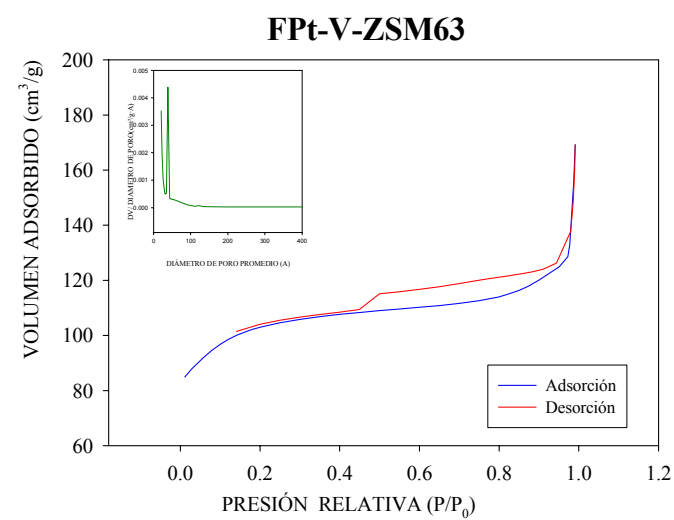
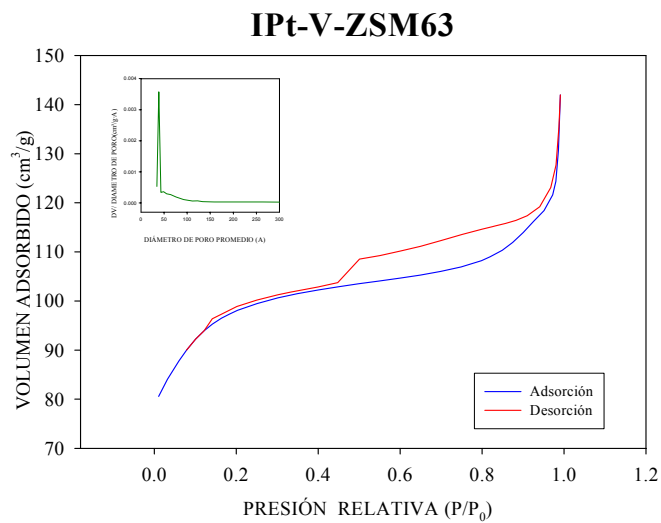
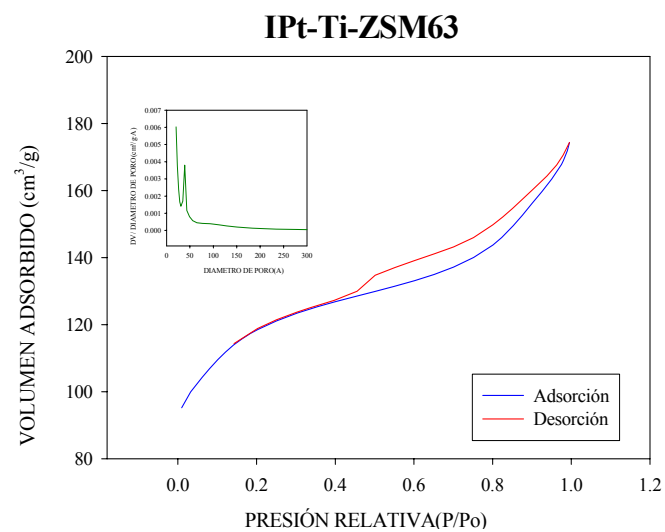
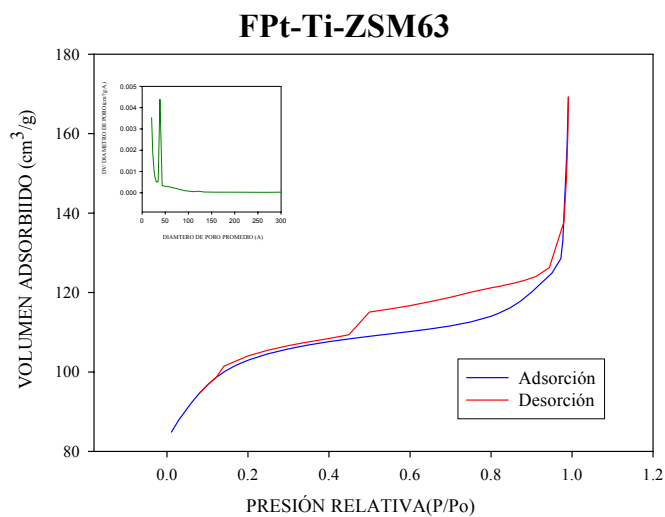


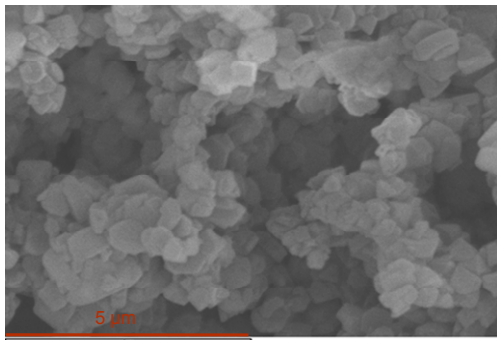
Figura A.3.19. Isothermas de adsorción-desorción de los sistemas secundario de platino basados en la zeolita ZSM63

A.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO "SEM" Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION "TEM".

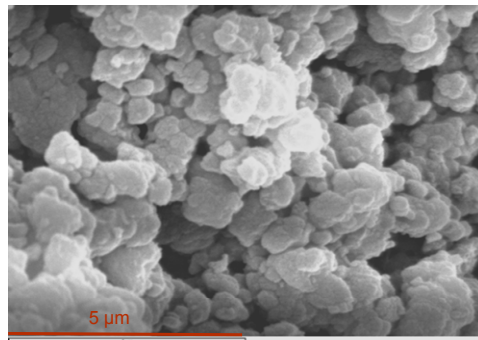
► RESULTADOS

A continuación se muestran algunas fotografías SEM y TEM de nuestros catalizadores. Las figuras A.3.20 y A.3.21 muestran las fotografías SEM de algunos catalizadores, mostrando en todos los casos una morfología similar. La magnificación era en todos los casos de x10000x.

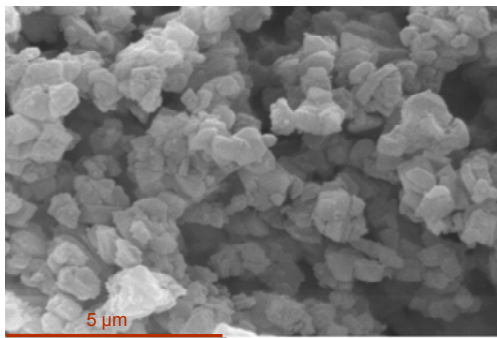
El análisis de SEM-EDX (Tabla A.3.6) nos aporta bastante información acerca de la distribución del metal sobre la superficie del catalizador. Los datos representados son un promedio de los resultados obtenidos del análisis EDX-SEM de distintas zonas. Las imágenes SEM son en todos los casos muy similares, lo que indica que la incorporación del metal no afecta a la morfología del catalizador [86].



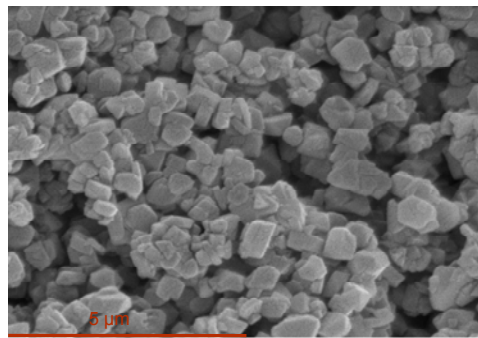
Fotografía SEM de USY62



Fotografía SEM de ZSM63

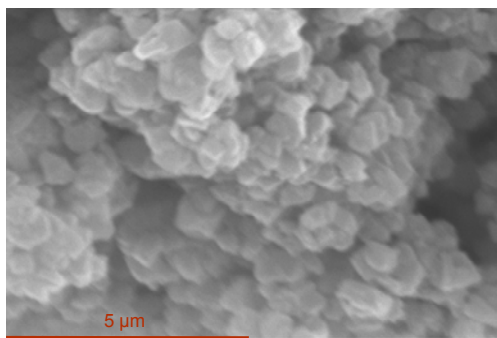


Fotografía SEM de Ti-USY62

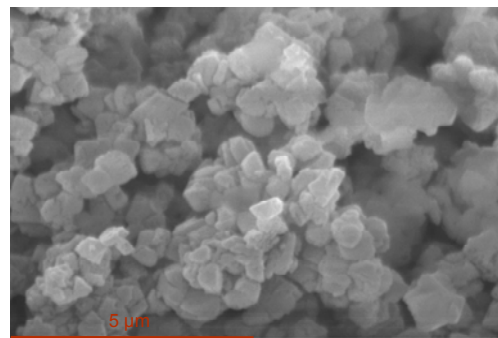


Fotografía SEM de V-USY62

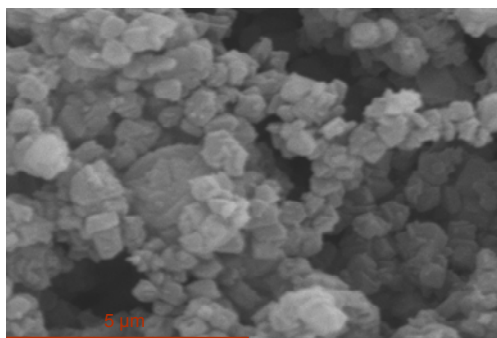
Figura A.3.20. Fotografías SEM de algunos sistemas catalíticos primarios



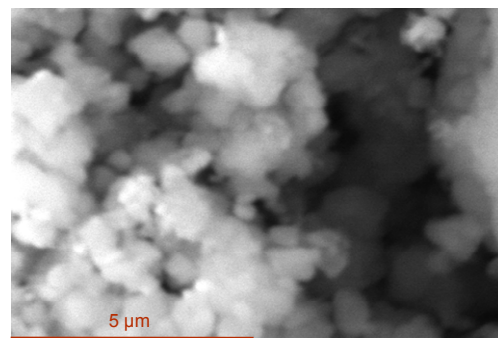
Fotografía SEM de 1Au-Ti-USY62



Fotografía SEM de 1Ag-Ti-USY62



Fotografía SEM de FAg-Ti-USY62



Fotografía SEM de FPt-V-USY62

Figura A.3.21. Fotografías SEM de algunos sistemas catalíticos secundarios

A continuación, la Figura A.3.22 muestra las fotografías TEM de algunos catalizadores, pudiendo apreciarse la forma hexagonal de las zeolitas y algunas zonas sombreadas donde se localizan los átomos metálicos.

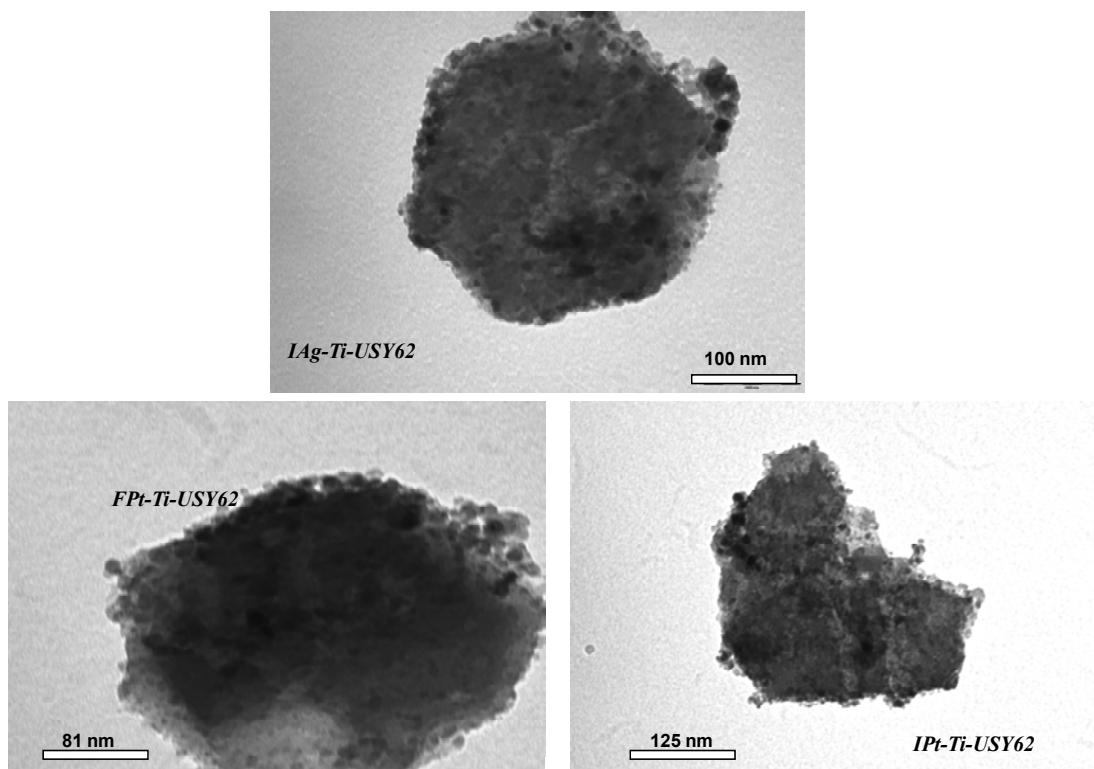


Figura A.3.22. Microfotografías TEM de algunos sistemas catalíticos

El análisis de SEM-EDX nos aporta bastante información acerca de la distribución del metal sobre la superficie del catalizador. La Tabla A.3.6 recoge los valores obtenidos en el análisis SEM-EDX de nuestros sólidos. Los datos son un promedio de los resultados obtenidos en el análisis EDX-SEM de distintas zonas. El contenido de metal noble determinado por EDX-SEM es considerablemente superior al contenido metálico según el análisis de ICP-MS. De manera que se puede considerar que el semiconductor se encuentra depositado mayoritariamente en la superficie del catalizador.

Tabla A.3.6. Resultados del microanálisis elemental de los catalizadores mediante Energía Dispersiva de Rayos-X (SEM-EDX). Los valores corresponden a la relación atómica entre el Metal noble y el metal primario (Ti ó V).

CATALIZADOR	% atómico Metal/ (Ti ó V)	CATALIZADOR	% atómico Metal/ (Ti ó V)
FPt-Ti-USY 62	6.50	FPt-Ti-ZSM63	4.32
IPt-Ti-USY 62	4.60	IPt-Ti-ZSM63	2.60
FPt-V-USY 62	11.60	FPt-V-ZSM63	0.34
IPt-V USY 62	1.80	IPt-V-ZSM63	1.11
FAg-Ti USY 62	10.30	FAg-Ti-ZSM63	7.71
IAG-Ti USY 62	14.80	IAG-Ti-ZSM63	7.75
FAG-V USY 62	41.50	FAG-V-ZSM63	8.25
IAG-V USY 62	31.30	IAG-V-ZSM63	20.41
FAu-Ti USY 62	12.30	FAu-Ti-ZSM63	7.06
IAu-Ti USY 62	2.10	IAu-Ti-ZSM63	0.93
FAu-V USY 62	8.37	FAu-V-ZSM63	7.21
IAu-V USY 62	18.67	IAu-V-ZSM63	5.75

CAPITULO IV.-

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
LA MOLÉCULA DE 3-CLOROPIRIDINA EN
SUSPENSIONES ACUOSAS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

IV.1 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE FOTODEGRACIÓN

Una de las principales aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea es la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en aguas, siendo una de las mejores alternativas para la destrucción de compuestos halogenados. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [8]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental [87]. De este modo, el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Los compuestos piridínicos halogenados son importantes intermedios en síntesis orgánica de interés para la industria farmacéutica (síntesis de compuestos antihistamínicos o antiarrítmicos) o agroquímica (funguicidas y herbicidas de tipo piridínico).

Este capítulo de la presente Memoria, se centra en la reacción de degradación fotocatalítica de compuestos halopiridínicos, un proceso de gran interés medioambiental. Se inicia con el estudio de la degradación fotocatalizada de la 3-cloropiridina como modelo representativo de diversos herbicidas piridínicos empleados en la agricultura (ej. picloram, aminopiridid o clopiridid), cuya estructura base es la 3-cloropiridina como se puede observar en la Figura IV.1. Posteriormente el estudio se extiende a la 2-cloropiridina y la 2,3-dicloropiridina.

El estudio de la degradación de la 3-cloropiridina fue llevado a cabo con dos sistemas de TiO_2 , uno denominado TiO_2 -ST sintetizado por nuestro grupo de investigación con anterioridad [81] y el sistema comercial P25 (Degussa).

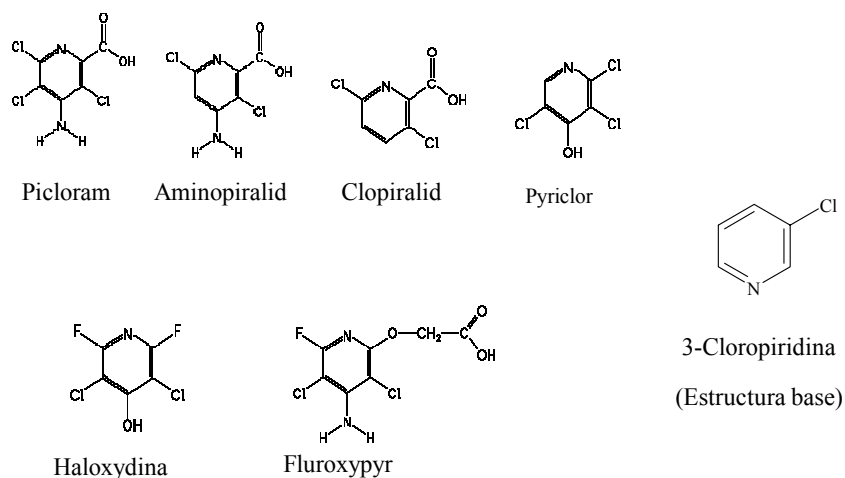


Figura IV.1. Tipos de herbicidas con una estructura basada en la molécula de 3-Cloropiridina.

IV.1.A CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE FOTOCATALÍSIS HETEROGÉNEA. CINÉTICA DE LANGMUIR-HINSHELWOOD.

La adsorción de compuestos químicos en la superficie de un semiconductor sigue la isoterma de adsorción de Langmuir. Por otro lado, se sabe que la cinética del proceso fotocatalítico se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Según este modelo para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de reacción es proporcional al recubrimiento superficial, debido a que existe una relación entre dicho recubrimiento y la concentración de los reactivos presentes en el medio. Dicha relación cumple la siguiente expresión matemática:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (1)$$

Donde θ es el recubrimiento superficial, C es la concentración inicial del sustrato y K es la constante de equilibrio de adsorción (coeficiente de adsorción).

De acuerdo con esta relación, la velocidad de degradación fotocatalítica obedecerá una ecuación de la forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{1 + KC} \quad (2)$$

Donde k es la constante cinética de la reacción que transcurre en el centro activo superficial.

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La ecuación de L-H (2) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde una cinética de primer orden a otra de orden cero, al aumentar la concentración [4].

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermedios cinéticamente importantes, lo que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo que se recoge en la ecuación (3), donde i es la especie adsorbida competitivamente y la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermedios que aparezcan en el proceso.

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{(1 + KC + KiCi)} \quad (3)$$

IV.1.B PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA CINÉTICA DE REACCIÓN

La Figura IV.2 ilustra los diferentes parámetros físicos que influyen en la velocidad de la reacción y que, seguidamente, pasamos a comentar brevemente:

La Figura IV.2.A representa la influencia de la *masa* del catalizador en la velocidad de reacción. Se observa una relación lineal entre la masa del catalizador y la velocidad inicial

de reacción hasta un valor máximo de masa a partir del cual, la velocidad permanece constante. Dicho valor corresponde a la máxima cantidad de catalizador para la cual, todas las partículas de éste se hallan completamente iluminadas. Para valores superiores a ese valor, tiene lugar un efecto de apantallamiento que impide la llegada de fotones a algunas partículas. Así, a efectos de evitar un gasto excesivo de catalizador y asegurar una absorción completa de los fotones “eficientes” (aquellos que cumplen que su energía es igual o mayor a E_g), se hace necesaria una elección óptima de la masa de catalizador requerida. Lógicamente, dicha masa dependerá de la geometría del reactor y de las condiciones de trabajo.

La Figura IV.2.B muestra la variación de la velocidad de reacción con la *longitud de onda*, de manera que la velocidad aumenta proporcionalmente con la energía de la radiación, con un umbral o límite correspondiente a la E_g . Para el TiO_2 , por ejemplo, E_g es 3.2 eV, lo cual implica que λ debe ser igual o inferior a 390 nm. Además, se debe comprobar que sólo se produce absorción luminosa por parte del catalizador y no de los reactivos.

La Figura IV.2.C muestra la dependencia de la velocidad con la *concentración de reactivos*. Como se comentó anteriormente, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, lo cual confirma el carácter heterogéneo del proceso. Para disoluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M) el valor de KC es despreciable frente a 1, con lo que la reacción es de primer orden. En el caso extremo de que $KC \gg 1$, la reacción será de orden 0, de acuerdo con la Ecuación 2).

El efecto de la *temperatura* en la cinética se puede ver en la Figura IV.2.D. La fotocatalisis trabaja a temperatura ambiente. A temperaturas muy bajas (entre 0°C y -40°C), la energía de activación E_a se hace positiva. Por el contrario, a altas temperaturas (mayores o iguales a 80°C) y en ciertos tipos de reacciones fotocatalíticas, se observa un descenso de actividad, haciéndose negativa la energía de activación aparente. En este caso, el paso lento de la reacción es la adsorción de algún reactivo. En consecuencia, la temperatura de trabajo óptima es la intermedia. Esto confiere a la fotocatalisis una importante ventaja frente a la incineración, en cuanto a abaratamiento de costes.

Finalmente, la Figura IV.2.E muestra la variación de la velocidad de reacción, r , con el *flujo radiante*, Φ , el cual se mide en $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. El valor óptimo de trabajo corresponde a la zona en que r es proporcional a Φ es decir a valores bajos.

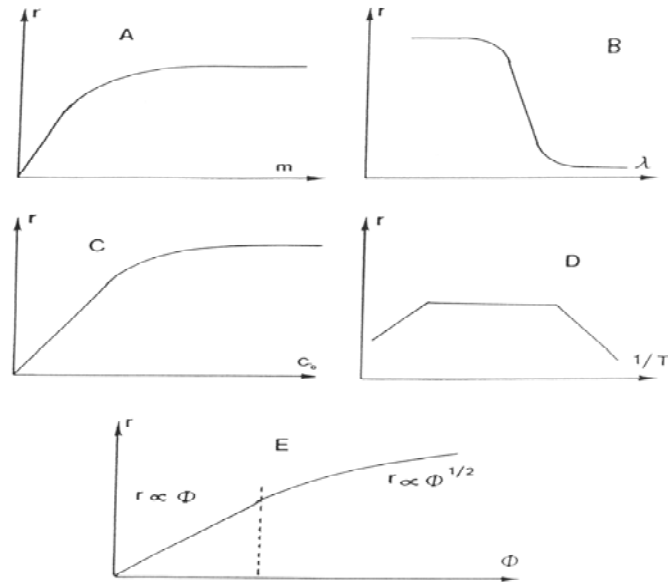


Figura IV.2. Representación la evolución de la velocidad de fotocatalisis respecto a cinco parámetros diferentes: A) Masa de catalizador. B) Longitud de onda de la lámpara. C) Concentración de reactivos. D) Temperatura. E) Flujo radiante de la lámpara.

IV.1.C METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1.C.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Estudios anteriores sobre la degradación de la 3-Cloropiridina [81,88] pusieron de manifiesto que un catalizador denominado TiO₂-ST (sintetizado en nuestro laboratorio y cuyas características están descritas en la página 170) es el mejor catalizador para la degradación de este sustrato, de entre toda una gama de catalizadores basados en TiO₂. Por este motivo, en la presente Memoria se escogió dicho sólido junto con el P25 de Degussa (sistema de referencia) para profundizar en el estudio cinético y mecanístico de la fotodegradación de la 3-cloropiridina.

Inicialmente, se llevaron a cabo diversos ensayos fotocatalíticos para optimizar los parámetros físicos que controlan la cinética de reacción. En primer lugar, referente a la *masa del catalizador*, se encontró que la cantidad máxima de catalizador para la cual todas las partículas de TiO₂ se encuentran iluminadas es de 2.5 mg TiO₂/cm³. De este modo, para 200 mL de disolución se debe introducir como máximo 500 mg de catalizador. En nuestro caso, se tomaron 300 mg de P25 al igual que para el TiO₂-ST.

Otro parámetro influyente en la cinética de la fotooxidación es la *longitud de onda*. Para el caso del TiO₂ la E_g es de unos 3.2 eV, con lo que sólo las longitudes de onda menores o iguales a 390 nm podrán provocar un salto de electrones de la banda de valencia a la de conducción. Por este motivo, se empleó como fuente de radiación una lámpara UV. En efecto:

$$\lambda \nu = hc / \lambda \geq E_g \quad \lambda \leq \frac{hc}{E_g} = 390nm$$

La *concentración* máxima de trabajo fue de 125 ppm de 3-cloropiridina, lo que para un peso molecular de 113.55 g/mol, corresponde a una concentración de 3-cloropiridina de 1.1·10⁻³ M aprox. Así, en la ecuación cinética se podría hacer la aproximación de que

como $KC \ll 1$, $1 + KC \approx 1$, resultando que la cinética que cabría esperar sería de primer orden.

Respecto al *flujo radiante*, como se indicará con posterioridad, fue determinado mediante actinometría con ferrioxalato. No obstante, con el fin de tener información rápida acerca del posible decaimiento de la intensidad de la lámpara con el tiempo, antes de cada experiencia se procedió a la medida del flujo radiante, con un radiómetro 21A Power Meter de United Detector Technology Inc., Santa Monica, California, USA. La célula encargada de medir el flujo se colocó a la misma distancia de la lámpara que la base del reactor. La lectura fue, en todos los casos, de unos $52.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. De este modo se pudo asegurar que todos los ensayos realizados en el presente capítulo fueron llevados a cabo en idénticas condiciones de irradiación.

IV.1.C.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA ENSAYOS DE FOTOCATÁLISIS

El dispositivo experimental empleado en el laboratorio para los ensayos de fotocatalisis (Figura IV.3) consiste en un reactor de inmersión de pyrex (con unas dimensiones 23 cm longitud \times 5 cm de diámetro interno y un volumen total de 450 cm^3) en el que se añaden 200 mL de disolución de la especie a degradar (3-cloropiridina, 2-cloropiridina y/o 2,3-dicloropiridina con un 99% de pureza) y 300 mg del catalizador. La mezcla en suspensión se agita (500 rpm) durante 20 min en la oscuridad, para favorecer la adsorción del contaminante en el catalizador. Pasado este tiempo, se comienza a iluminar la suspensión introduciendo la lámpara en el reactor [Lámpara de Hg de media presión 125 W Photochemical Reactors LTD con una $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ y un flujo de radiación de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Einstein/s}$ (determinado mediante actinometría basada en ferrioxalato Potásico)] [88]. La temperatura del reactor se controla mediante un recirculador de agua termostatazada a 20°C , y se borbotean $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2/O_2 (90/10) en el seno de la disolución. Bajo esas condiciones, la pérdida de producto por aireación es $\leq 3\%$.

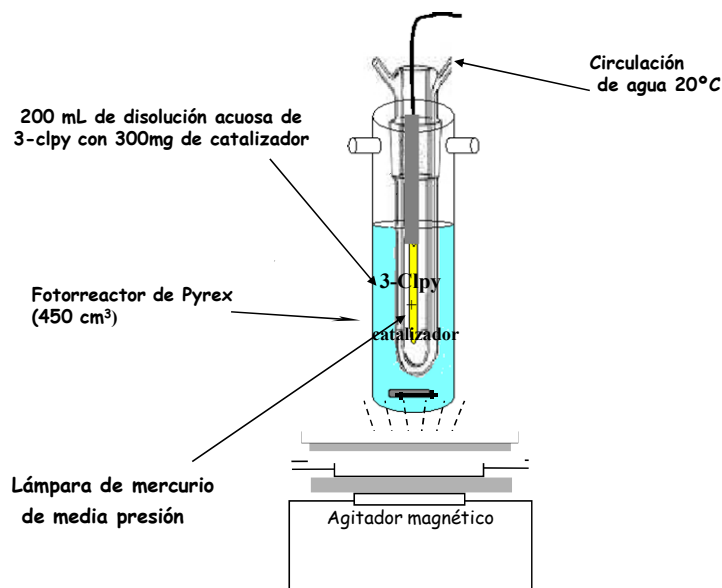


Figura IV.3. Dispositivo experimental a escala de laboratorio para la degradación fotocatalítica de las cloropiridinas empleando borboteo de una mezcla de N_2/O_2 (90/10) .

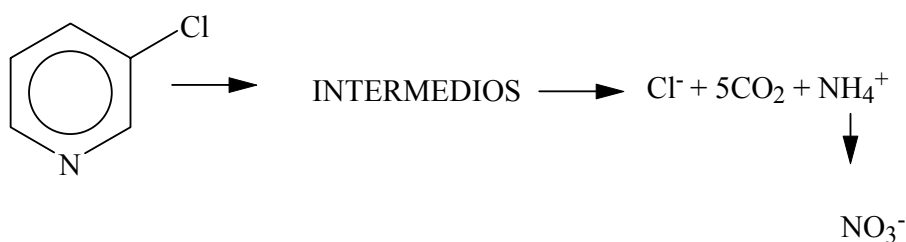
Como ya se indicó con anterioridad, se emplearon dos catalizadores basados en dióxido de titanio: TiO_2 -ST y el P25 de Degussa. El catalizador TiO_2 -ST, fue sintetizado mediante el método sol-gel añadiendo 76 mL de isopropóxido de titanio a una mezcla de agua-isopropanol. En contacto con el agua se produce la hidrólisis del precursor de titanio que se completa agitando vigorosamente durante 24 h a una temperatura comprendida entre (0-5)°C; posteriormente el sólido es filtrado, secado, molturado y calcinado a 500°C, dando lugar a un sistema con una superficie específica de $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ constituido por un 97% de anatasa y un 3% de rutilo. Su caracterización se describió con detalle en un trabajo anterior [81]. En cuanto al P25, cuenta con una superficie específica de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y está constituido por 75% de Anatasa y 25% de Rutilo.

IV.2 ESTUDIO DE DESAPARICIÓN DE LAS CLOROPIRIDINAS

Para estudiar la cinética de desaparición de las cloropiridinas, se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución con un detector de Diodo Array (HPLC-DAD Water 2695) equipado con una columna Tracer Kromasil 100 C18 (150 mm×2.1 mm ID y diámetro de partícula 5 μm). El flujo de la fase móvil fue de 0.3 mL·min⁻¹ en régimen isocrático, con una fase móvil constituida por (CH₃CN/H₂O; 40%:60% v/v). La detección se llevó a cabo con un detector de diodos en fila a varias longitudes de onda (266 nm y 210 nm para la 3-cloropiridina, 208 y 263 nm para la 2-cloropiridina, y 216 y 271 nm para la 2,3-dicloropiridina). En algunos ensayos se utilizó un equipo de microextracción en fase sólida acoplado a un cromatógrafo de gases Varian 3800 y conectado a un detector de espectrometría de masas Varian 1200 Quadrupole MS (SPME-GC-MS).

IV.2.A ESTUDIO DE MINERALIZACIÓN DE LA 3-CLOROPIRIDINA

El fin del proceso de degradación fotocatalítica es la mineralización completa, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso han sido totalmente eliminados. De acuerdo a la fórmula de la 3-cloropiridina, la mineralización completa vendría representada por:



Para estudiar la evolución del grado de mineralización de la 3-cloropiridina con el tiempo, se han empleado varias técnicas analíticas instrumentales, que se describen a continuación.

IV.2.B EVOLUCIÓN DE LOS IONES

La evolución de los iones inorgánicos (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ junto con HCOO^- y CH_3COO^-) se siguió mediante *HPLC*-iónica, con un detector de conductividad iónica Metrohm 732. La cuantificación fue posible empleando las rectas de calibrado para cada uno de las especies implicadas en el proceso fotocatalítico.

Las condiciones cromatográficas para la determinación de los aniones fueron las siguientes: una columna Metrohm Metrosep Dual 2 (75 mm \times 4.6 mm ID, 5 μm diámetro de partícula) y un módulo de supresión iónica Metrohm 753 (usando H_2SO_4 para la regeneración de los cartuchos). La fase móvil estaba constituida por una mezcla de Na_2CO_3 (1.3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) y NaHCO_3 (2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), con un flujo de 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y un volumen de inyección de 20 μL .

Para la determinación del ion amonio no fue necesario el módulo de supresión. Se empleó una columna Metrohm Metrosep C2 100 (100 mm \times 4.0 mm ID, 5 μm diámetro de partícula), usando como fase móvil una mezcla de ácido dipicónico (0.75 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) y ácido L(+)-tartárico (4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), con un flujo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y un volumen de inyección de 10 μL .

Los iones monitorizados fueron NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , CH_3COO^- , HCOO^- y NH_4^+ . Más detalles acerca de los dispositivos experimentales y procedimientos de análisis pueden encontrarse en las referencias [89,90].

IV.2.C SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL

El estudio de la mineralización de la 3-cloropiridina fue también seguido mediante la formación de CO_2 durante el proceso. Este seguimiento fue llevado a cabo por dos métodos: i) acoplamiento en-línea de la salida del fotorreactor a un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, provisto de una columna HP-PLOTU (30 m de longitud, 0.53 mm ID y 20 μm de recubrimiento) y un metanizador de Ni (Agilent Part Number G2747A), determinando, de este modo, el CO_2 como metano; ii) mediante análisis de carbono

orgánico total (TOC) en un equipo analizador de carbono modelo Dohrmann DC-190. El TOC se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está rellena de un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbono orgánico oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbono total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada. Esta herramienta es importante para el seguimiento del proceso, porque valores de TOC cercanos a cero garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, que pudieran ser incluso más tóxicos que el propio compuesto de partida que se pretende destruir mediante fotocátalisis.

IV.2.D ESTUDIO DE PRODUCTOS INTERMEDIOS DE REACCIÓN

El seguimiento de los productos intermedios de reacción, fue llevado a cabo empleando un equipo de microextracción en fase sólida acoplado a un cromatógrafo de gases Varian 3800, conectado a un detector de espectrometría de masas Varian 1200 Quadrupole MS (SPME-GC-MS) y provisto de un automuestreador CombiPal. Se utilizó una columna capilar Supelcowax-10 (60 m×0.25 mm y 0.25 µm de espesor de película) y varias fibras de microextracción en fase sólida constituidas por diferentes absorbentes (Poliacrilato, PDMS/DV...). De entre las fibras empleadas, la que dio mejores resultados estaba constituida por fase estacionaria de poliacrilato (Supelco57305). Las condiciones cromatográficas fueron: temperatura de inyección de 275°C, empleando un flujo de helio de 1 mL/ min; el horno del cromatógrafo trabajó con una temperatura inicial de 90°C fijada durante 3 min, después la temperatura ascendió a una velocidad de 20°C/min hasta 270°C y se mantuvo constante durante 20 min. Antes de su uso, la fibra fue acondicionada a 300°C durante 2 h. Posteriormente fue introducida en un vial donde se encontraba la muestra de reacción filtrada. La extracción se llevó a cabo a 40°C y 500 rpm durante 30 min. El espectro de masas se registró en un intervalo de 30-300 uma. Además, la extracción selectiva de iones nos ayudó a detectar la presencia de ciertos intermedios en el cromatograma total de iones, presentes en concentraciones muy bajas. Los principales picos seleccionados correspondieron a m/z 79 (piridina), 113 y 115 (2-cloropiridina y 3-cloropiridina), 163 (2,3-dicloropiridina), 95 y 111 (piridinas hidroxiladas), 129, 131,

145, 147, 161 y 163 (cloropiridinas hidroxiladas). En todo caso, los productos fueron caracterizados por comparación del ión molecular y su diagrama de fragmentación con los espectros de masas de referencia guardados en la biblioteca del espectrómetro de masas.

IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Seguidamente pasan a describirse los resultados encontrados en los ensayos de degradación fotocatalítica de 3 sustratos: 3-cloropiridina, 2-cloropiridina y 2,3-dicloropiridina. En adelante nos referiremos a ellos como 3-Clpy, 2-Clpy y 2,3-DiClpy, respectivamente.

IV.3.A CINÉTICA DE DESAPARICIÓN DE LA 3-CLOROPIRIDINA

Los resultados encontrados en la degradación fotocatalizada de una disolución de 100 ppm de 3-cloropiridina (detección por HPLC-DAD usando $\lambda=210$ y 266 nm) empleando como catalizadores TiO₂-ST y P25 aparecen representados en la Figura IV.4. Asimismo, se recoge el correspondiente perfil de fotólisis directa (en ausencia de catalizador). Los experimentos se repitieron 3 veces, representando los puntos los valores medios. Los resultados encontrados con el detector trabajando a $\lambda=210$ nm son exactamente los mismos que a $\lambda=266$ nm. Como puede apreciarse, los sistemas de TiO₂ actúan como fotocatalizadores, aumentando sustancialmente la velocidad de degradación del sustrato en su presencia. Por otro lado, la reacción es significativamente más rápida cuando se borbotea oxígeno, por lo que todos los ensayos posteriores fueron llevados en esas condiciones. Finalmente, la desaparición de 3-Clpy es más rápida con P25 que con el sistema TiO₂-ST. Los resultados encontrados para diferentes concentraciones iniciales de 3-Clpy, empleando como catalizador el P25, se ajustan a una cinética de orden 0 (Figura IV.5), que está de acuerdo con lo descrito por Abramović y col. para la desaparición de la 3-amino-2-cloropiridina [91]. Finalmente, la velocidad media de desaparición de la 3-Clpy es $39 \cdot 10^{-3}$ mmol/min.

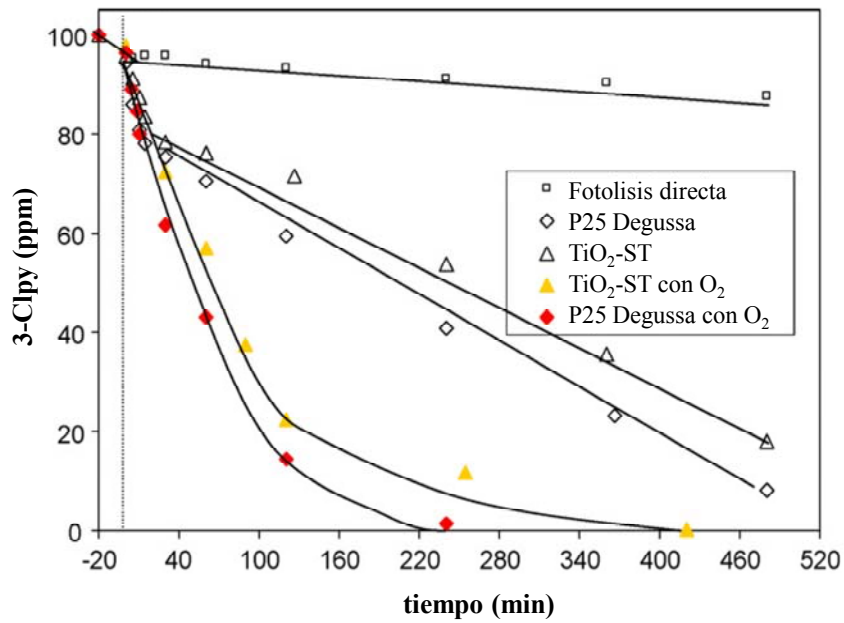


Figura IV.4. Comparación de la degradación fotocatalítica de una disolución acuosa de 100 ppm de 3-Clpy, empleando 300 mg de catalizador. Estudio comparativo para los sistemas P25 y TiO₂-ST en un reactor abierto al aire o borboteando oxígeno. A efectos comparativos, también se incluyen los resultados sin catalizador pero borboteando oxígeno (fotolisis directa).

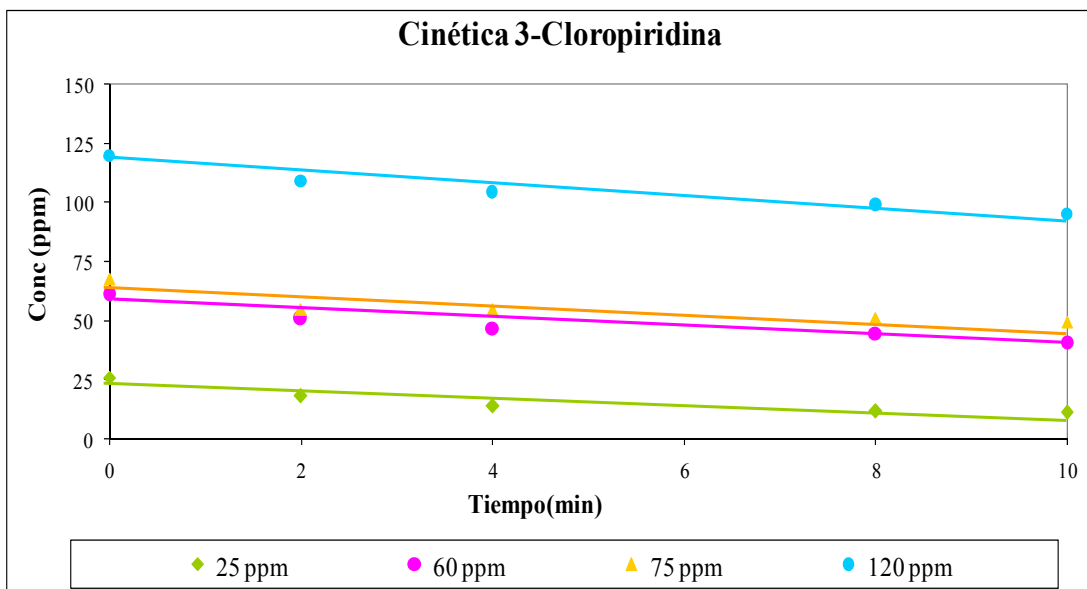


Figura IV.5. Estudios cinéticos de la degradación de 3-Cloropiridina empleando disoluciones de diferente concentración y P25 como catalizador. Los datos se ajustan a una cinética de orden cero.

IV.3.B SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE MINERALIZACIÓN DE LA 3-CLOROPIRIDINA

Como ya se indicó con anterioridad, en los procesos de degradación de contaminantes en aguas es importante asegurarse de la total destrucción (mineralización) de los mismos, pues podría ocurrir que estuviésemos transformando el sustrato en un compuesto aún más contaminante.

Las Figuras IV.6A y V.6.B, muestran que, partiendo de una disolución de 100 ppm de 3-Clpy y empleando condiciones estándar, todos los átomos de nitrógeno y cloro se han transformado en iones cloruro y amonio, respectivamente, tras 8 h de irradiación. Además, nuevamente, la reacción es más rápida con el sistema P25 que con el TiO₂-ST. Para el P25, la velocidad inicial de aparición de los iones cloruro y amonio es de $10 \cdot 10^{-3}$ mmol/min y $4 \cdot 10^{-3}$ mmol/min, respectivamente.

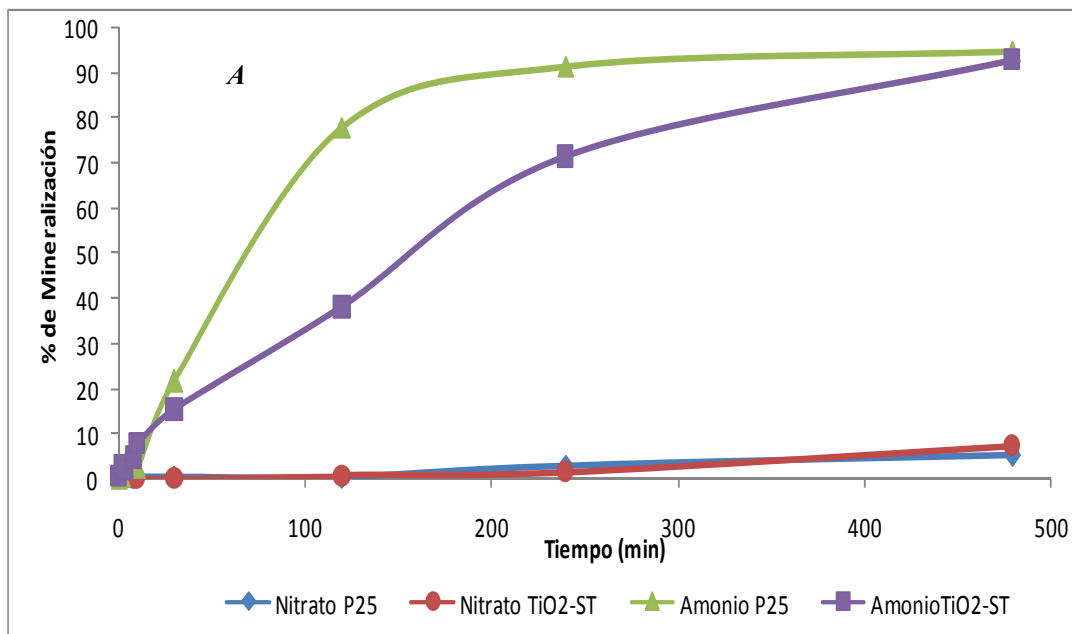


Figura IV.6.A. Evolución de los heteroátomos liberados en la fotooxidación de la 3-cloropiridina empleando los catalizadores TiO₂-ST y P25. Evolución del Nitrógeno en forma de iones amonio y de nitrato mostrando una mineralización total de la 3-cloropiridina.

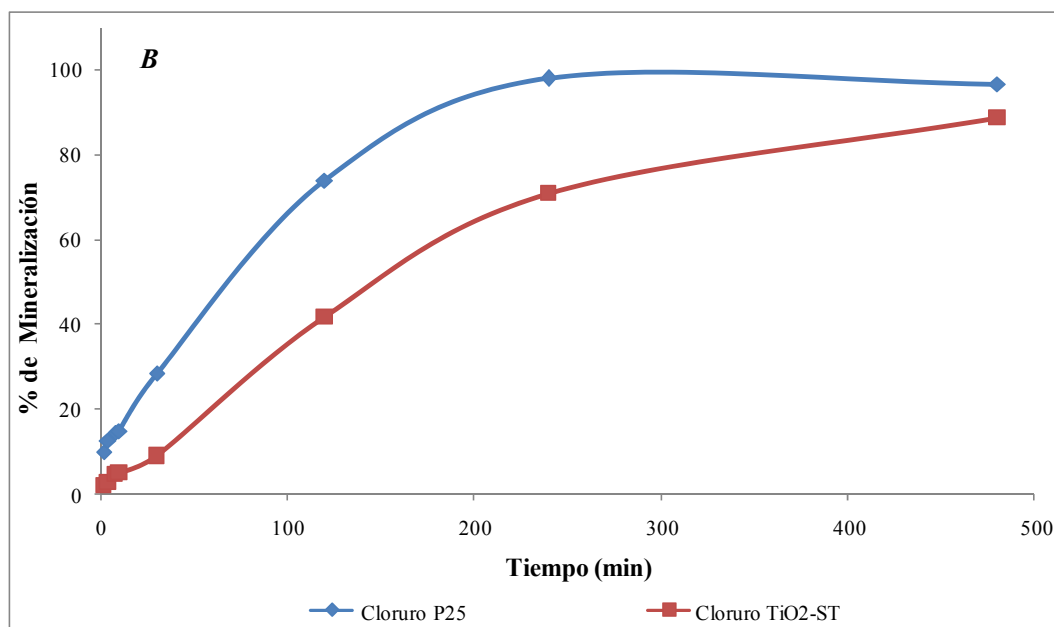


Figura IV.6.B. Evolución de los heteroátomos liberados en la fotooxidación de 3-cloropiridina empleando los catalizadores TiO₂-ST y P25. Evolución de los iones cloruro.

Por otro lado, la Figura IV.7 muestra los perfiles de seguimiento del carbono orgánico total para las experiencias realizadas. Como puede verse la mineralización es total tras 8 h de irradiación para ambos catalizadores. Además, para tiempos menores de irradiación el porcentaje de desaparición de 3-Clpy (determinada por HPLC-DAD) es siempre mayor que el porcentaje de CO₂ liberado respecto al estequiométrico, debido a la existencia de intermedios de reacción.

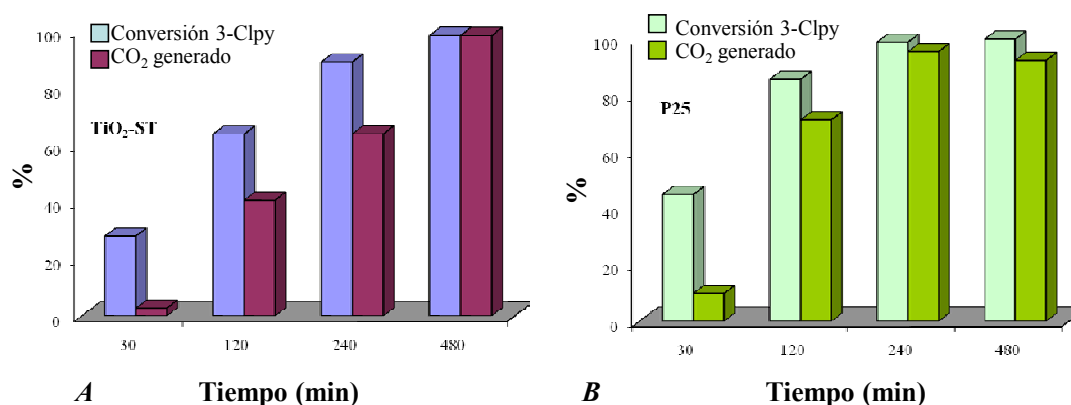


Figura IV.7. Seguimiento del CO₂ liberado durante 8h de iluminación, determinado mediante un medidor de Carbono Orgánico Total. (A) Empleando como catalizador TiO₂-ST (B) Empleando como catalizador P25 .

Finalmente, la Figura IV.8 permite comprobar que la liberación de CO₂ se produce desde el momento en que comienza la irradiación, al tiempo que la integración del área bajo la curva de liberación de CO₂ nos da la cantidad de CO₂ liberado (véase inserto). A partir de esa cantidad y conocida la estequiometría de la reacción (1 mol de 3-Clpy genera 5 moles de CO₂), se calcula el porcentaje de mineralización, que resulta ser del 97%. De este modo se comprueba, asimismo, que el hecho de borboteo el oxígeno sobre la disolución de 3-Clpy con el fin de acelerar la fotodegradación no induce a ningún error significativo debido a pérdida de sustrato por arrastre.

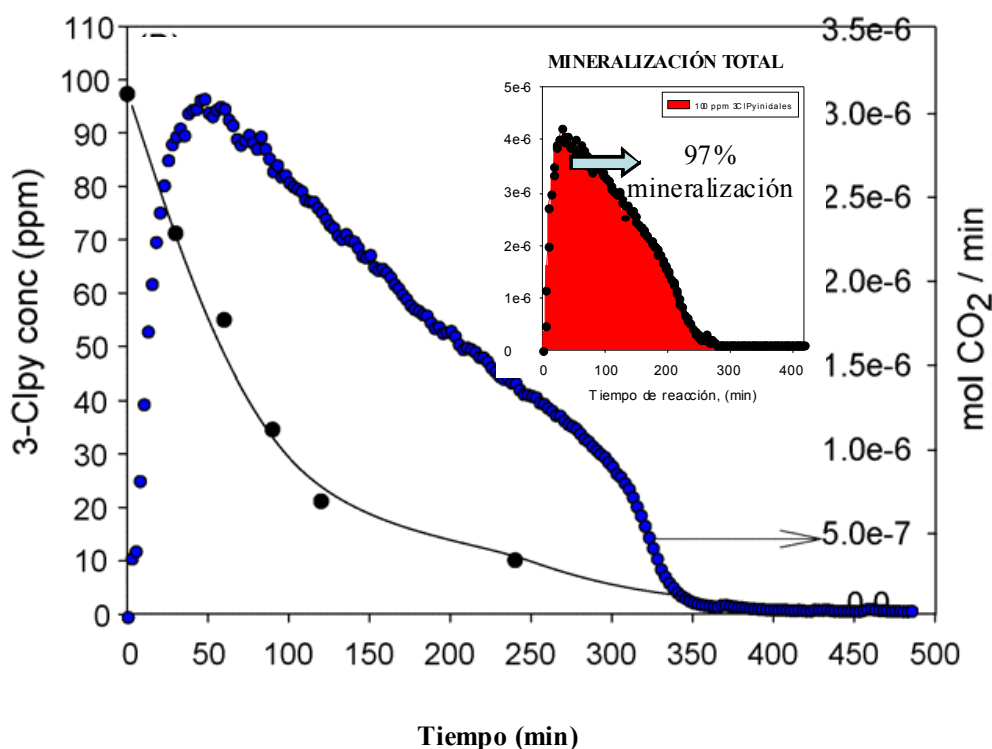


Figura IV.8. Seguimiento del CO_2 liberado durante 8h de iluminación empleando como catalizador $\text{TiO}_2\text{-ST}$ mediante el acoplamiento del reactor a un GC-FID equipado con un metanizador.

IV.3.C ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN: DETECCIÓN DE INTERMEDIOS

Con el fin de detectar intermedios de reacción, se analizaron diversas muestras mediante un equipo de extracción en fase sólida acoplado a un cromatógrafo de gases con detección por espectrometría de masas (SPME-GC-MS). A la vista de los resultados encontrados, en la Figura IV.9, se propone un posible mecanismo de reacción. En dicho mecanismo se postula la existencia de dos rutas paralelas que suponen la hidroxilación y apertura del anillo con anterioridad (ruta de la izquierda) o posterioridad (ruta de la derecha) a la liberación de los iones cloruro. La existencia de la ruta de la izquierda explicaría el hecho de que la velocidad de liberación de los iones cloruro sea 4 veces menor que la de desaparición de la 3-Clpy. Por otro lado, la aparición de varios picos sin identificar en los cromatogramas HPLC-DAD de la fotodegradación de la 3-Clpy (véase Figura IV.10) podrían deberse a cloropiridinas hidroxiladas, cuyo espectro absorción probablemente sea muy parecido al de la 3-Clpy.

Echando un vistazo a la bibliografía existente sobre la degradación fotocatalítica de la piridina y sus derivados, se observan discrepancias en cuanto a si el mecanismo de reacción transcurre a través de huecos (h^+) o radicales hidroxilo (OH^\bullet). Por una parte, Agrios y Pichat [92] sugieren que la piridina reacciona sobre el TiO_2 formando un radical centrado en el anillo de la piridina, degradándose mediante una cinética de pseudo-primer orden. Por otra parte, Poullos y colaboradores [93] han estudiado la descomposición fotocatalítica del herbicida tricloropiridina proponiendo un mecanismo dual hueco-radical, en el cual el grupo oxiacético se oxida de manera directa (mediante huecos) mientras que los radicales hidroxilo atacan a la piridina. En nuestro caso, el hecho de haber detectado a la piridina como intermedio, apoyaría el mecanismo a través de huecos, mientras que el extraordinario aumento de la velocidad de degradación al borbotear oxígeno evidenciaría el papel crucial jugado en el mecanismo por los radicales hidroxilo.

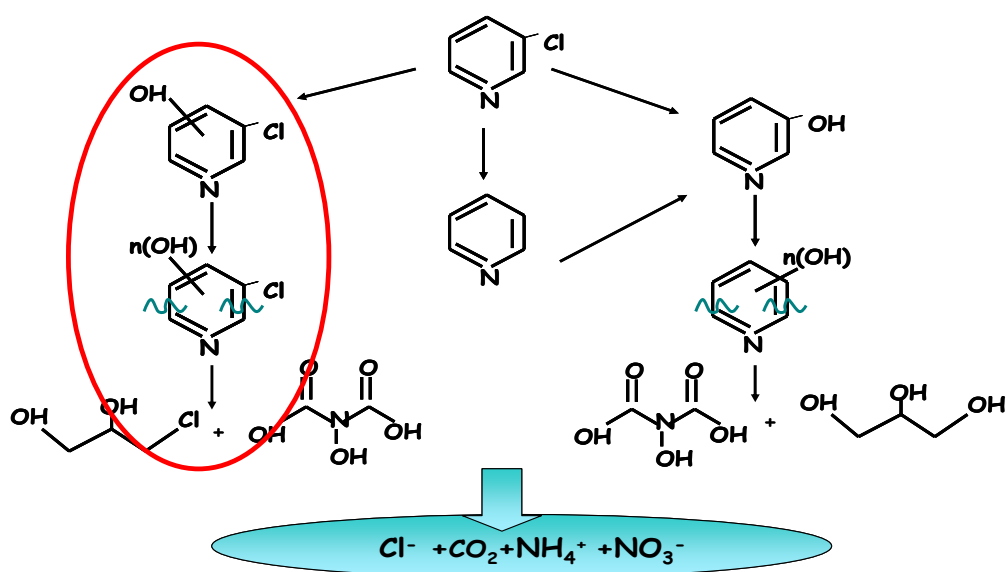


Figura IV.9. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación fotocatalizada de la 3-Cloropiridina como resultado de los estudios mediante espectrometría de masas. La existencia de la ruta señalada en rojo explica que la velocidad de aparición de iones cloruro sea menor que la de desaparición de 3-cloropiridina.

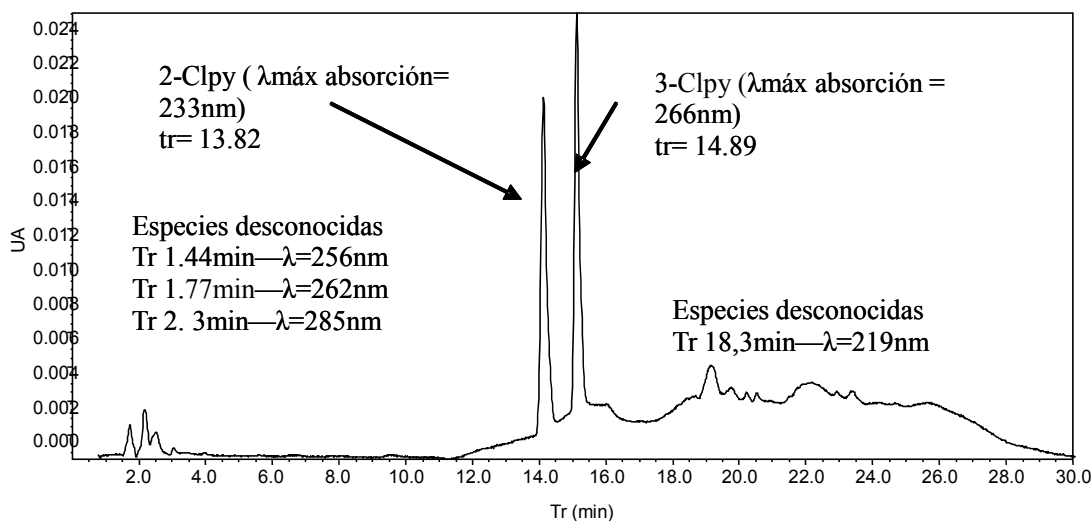


Figura IV.10. Cromatograma HPLC-DAD típico de la fotooxidación de 2-clopiridina y 3-clopiridina a 30 min de iluminación empleando $\text{TiO}_2\text{-ST}$ como catalizador. Algunas de las especies desconocidas podrían tratarse de las cloropiridinas hidroxiladas detectadas por espectrometría de masas.

IV.3.D DEGRADACIÓN DE OTRAS CLOROPIRIDINAS: PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓN COMPETITIVOS

De manera similar a como se hizo para la 3-Clpy, se estudió la degradación fotocatalítica de la 2-Clpy. En este último caso, la degradación sigue una cinética de primer orden (véase Figura IV.11.). Esto sugiere que la existencia de un átomo de cloro en la posición 2 ó 3 del anillo de la piridina, da lugar a mecanismos de reacción diferentes. No obstante, queda por saber si dichos mecanismos de reacción serán los mismos en reacciones competitivas, es decir, en reacciones de degradación de disoluciones acuosas que contienen mezclas de 2-Clpy y 3-Clpy. Así, se llevaron a cabo esas reacciones y su seguimiento se realizó mediante SPME-GC-MS. Dado que no se trata de inyección directa, lo primero de lo que hay que asegurarse es de que la microjeringa de extracción en fase sólida extrae por igual y en su totalidad ambos sustratos. Para comprobarlo, se prepararon diferentes mezclas patrón de 2-Clpy y 3-Clpy a una concentración total de 100 ppm, se extrajeron mediante SPME y se analizaron por GC-MS.

La Figura IV.12 muestra los resultados encontrados que permiten concluir que, bajo nuestras condiciones experimentales, hay extracción completa de ambos analitos, independientemente de su concentración.

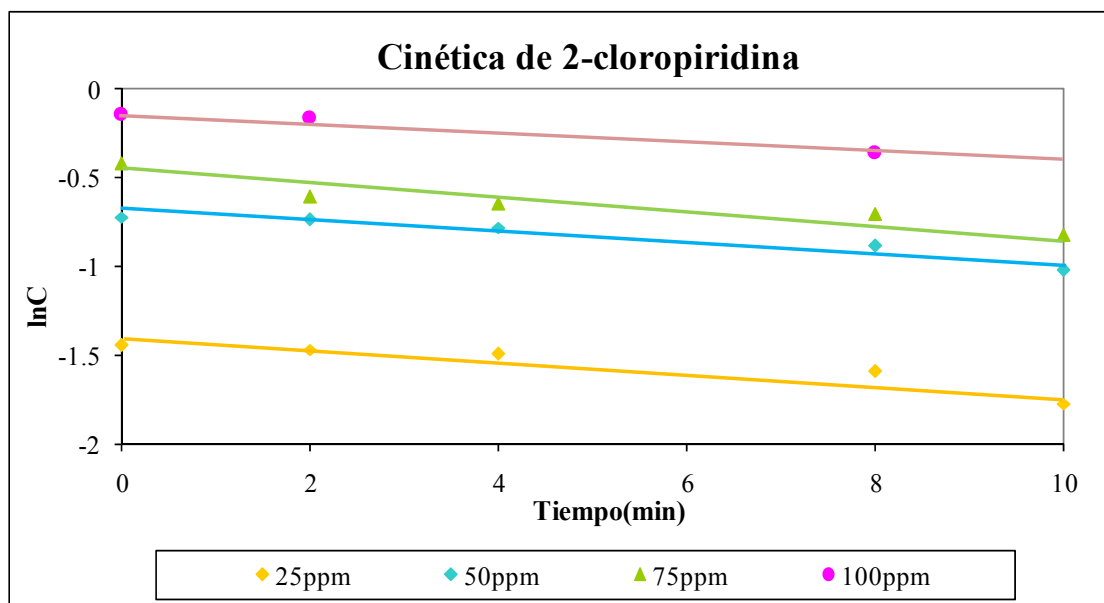


Figura IV.11. Cinética de la degradación de 2-cloropiridina determinada por HPLC-DAD empleando disoluciones a diferente concentración y $\text{TiO}_2\text{-ST}$ como catalizador. Los datos se ajustan a una cinética de primer orden.

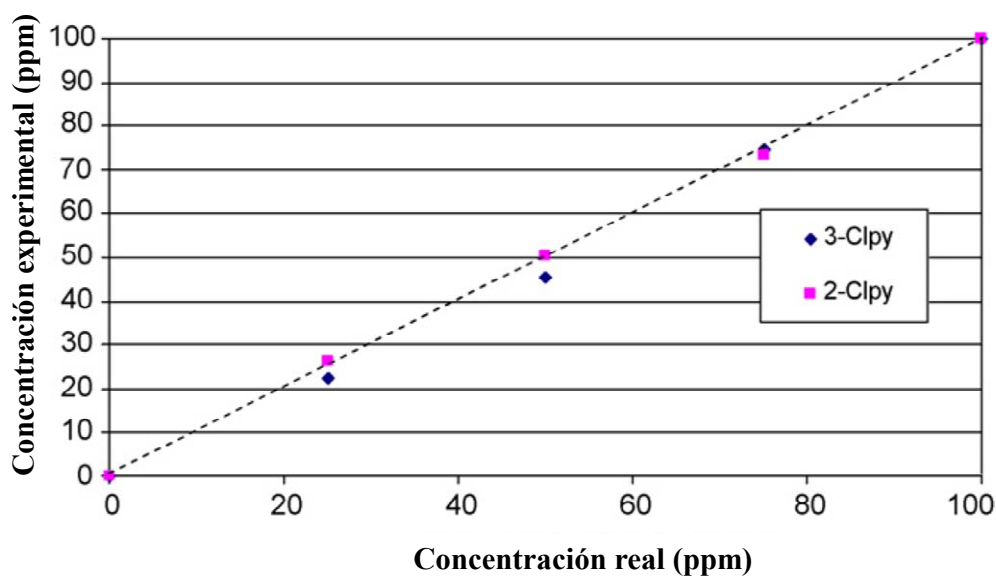


Figura IV.12. Resultados obtenidos en los análisis mediante SPME-CG-MS de diferentes mezclas de 2-Cloropiridina y 3-Cloropiridina (100 ppm en total), demostrando que la recuperación de ambos analitos es total.

Una vez comprobada la validez del método de extracción, fue aplicado al seguimiento de la degradación fotocatalizada de una mezcla de 2-Clpy y 3-Clpy (50 ppm cada una, Figura IV.13). En una primera experiencia, se añadieron ambos analitos de manera simultánea y tras 20 minutos de agitación en la oscuridad, se procedió a la iluminación de la suspensión con luz UV. Como puede verse en la Figura, y de modo similar a lo ocurrido en las reacciones individuales, la degradación de 2-Clpy y 3-Clpy sigue, respectivamente, una cinética de primer orden y de orden cero. A continuación, se llevó a cabo otra experiencia, en la que se añadió en primer lugar la 3-Clpy, se adsorbió en la oscuridad durante 20 min y seguidamente se agregó la 2-Clpy encendiendo inmediatamente la luz. En estas circunstancias, se favorece la adsorción de la 3-Clpy, aumentando su velocidad de degradación, si bien sigue siendo más lenta que la de la 2-Clpy. Finalmente, se llevaron a cabo las correspondientes reacciones individuales partiendo de disoluciones de 50 ppm de cada sustrato. En este caso, la 3-Clpy se degrada mucho más rápidamente que en las reacciones competitivas, mientras que el perfil de desaparición de la 2-Clpy apenas se ve afectado. Estos resultados sugieren que la 2-Clpy se adsorbe más fuertemente que la 3-Clpy, lo cual constituye una paradoja desde el punto de vista cinético. En efecto, la 2-Clpy debería tener una cinética de orden cero, asociada a un recubrimiento completo de los centros activos, mientras que para la 3-Clpy debería observarse lo contrario. Una posible explicación sería que el anillo de la 2-Clpy se adsorbiese perpendicularmente respecto a la superficie del catalizador, mientras que la 3-Clpy lo hiciese de modo paralelo a la superficie, requiriendo, de este modo, una mayor superficie y siendo así más sensible a la co-adsorción de competidores. En cualquier caso, esto requiere de estudios posteriores.

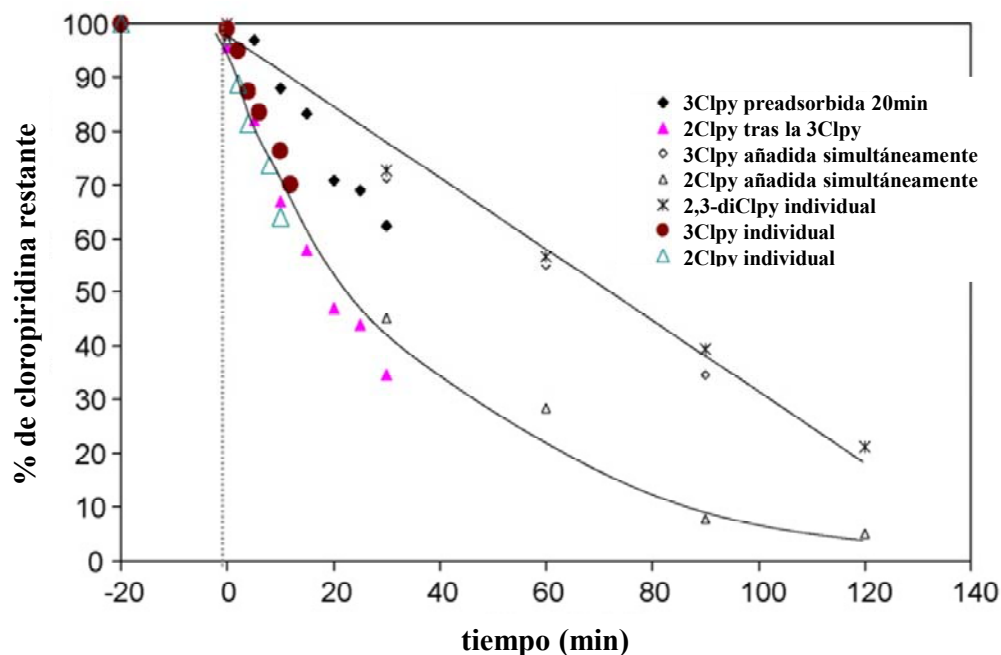


Figura IV.13. Análisis mediante SPME-GC-MS de las reacciones competitivas de degradación fotocatalizada de 2- y 3-cloropiridina (50 ppm cada una) así como para la reacción individual de la 2,3-dicloropiridina (100ppm).

Finalmente, se realizó una experiencia partiendo de 100 ppm 2,3-dicloropiridina. En este caso, la degradación sigue una cinética de orden cero (Figura IV.14). Además, en su degradación se detectaron productos de acoplamiento, confirmando la existencia de un mecanismo radicalico. Esos productos contenían 3 átomos de cloro, siendo fácilmente identificables por espectrometría de masas debido a su patrón isotópico característico (Figura IV.15). La detección de productos de acoplamiento en la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos clorados, se encuentra descrita en la bibliografía [94,95].

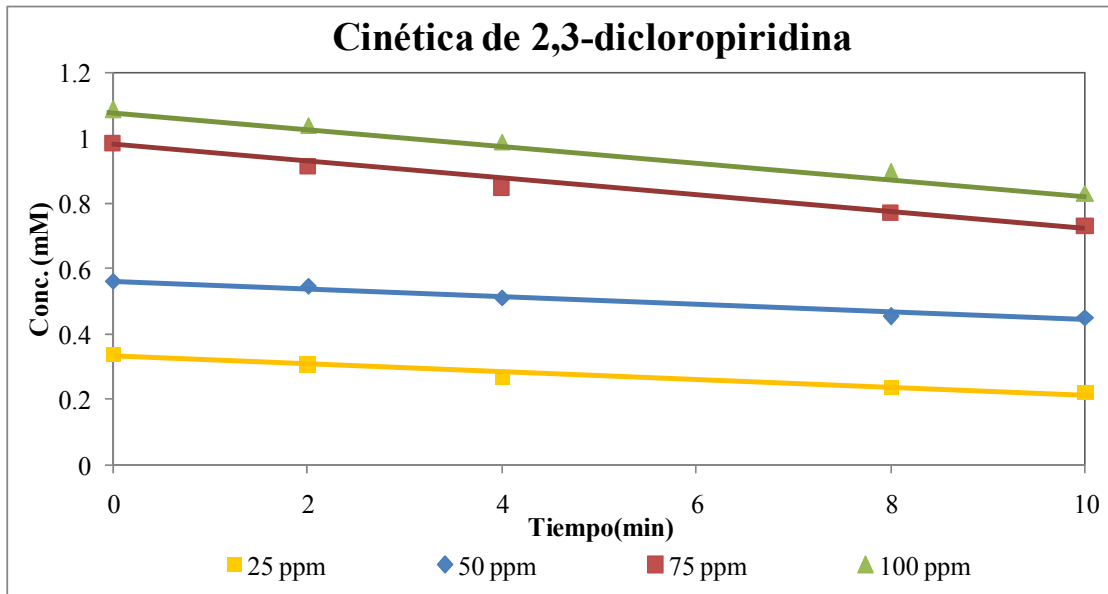


Figura IV.14. Cinética de orden cero para la degradación de 2,3-dicloropiridina determinada por espectrometría de masas, empleando $\text{TiO}_2\text{-ST}$ como catalizador..

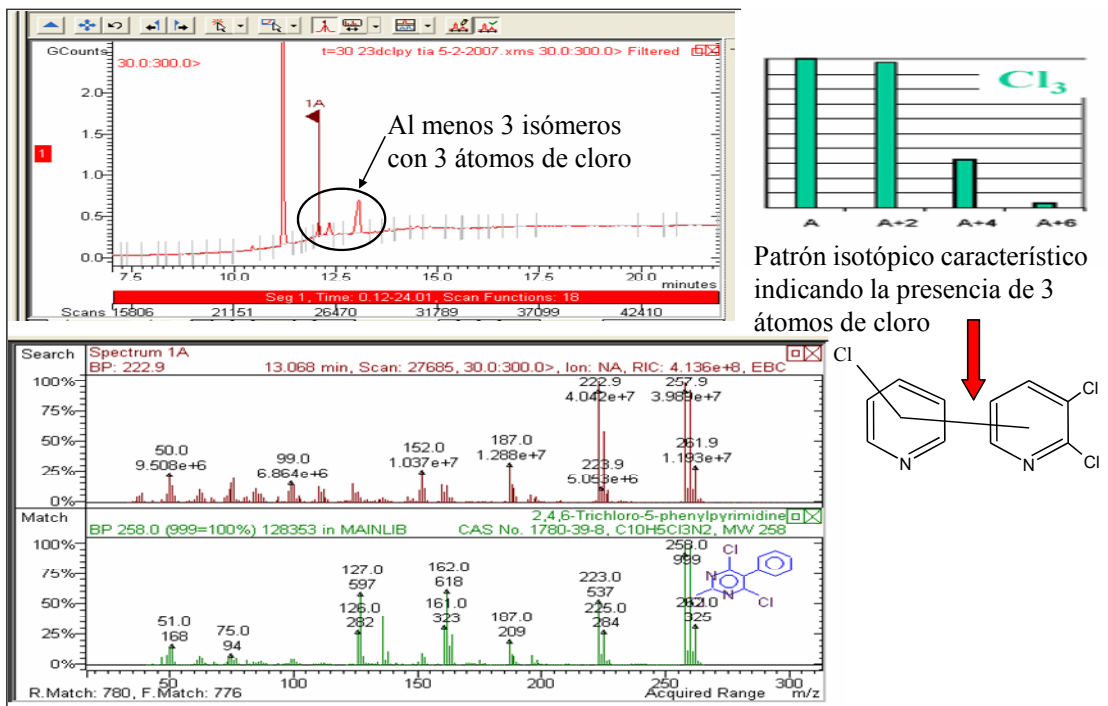


Figura IV.15. Cromatograma SPME-GC-MS de los intermedios obtenidos en la degradación fotocatalítica de 2,3-dicloropiridina evidenciando un mecanismo de reacción radicalico.

Las diferencias cinéticas observadas para la 3-Clpy y 2,3-DiClpy (orden cero) o la 2-Clpy (primer orden) probablemente reflejen cambios en los mecanismos de reacción. Dado a su carácter básico, las cloropiridinas probablemente se adsorban sobre el TiO_2 como iones cloropiridinio. Los átomos de cloro en posición alfa o beta respecto al nitrógeno, probablemente produzcan un cambio en la densidad electrónica del anillo lo que se traducirá en diferencias en el mecanismo de reacción. La mayor velocidad de degradación de la 2-cloropiridina respecto a la 3-cloropiridina podría explicarse por la mayor estabilidad el radical formado, más próximo al nitrógeno positivo (Figura IV.16). Finalmente, indicar que en la bibliografía aparecen descritas igualmente diferencias en los mecanismos de degradación fotocatalítica de los clorofenoles según la posición de los átomos de cloro en el anillo aromático [96].

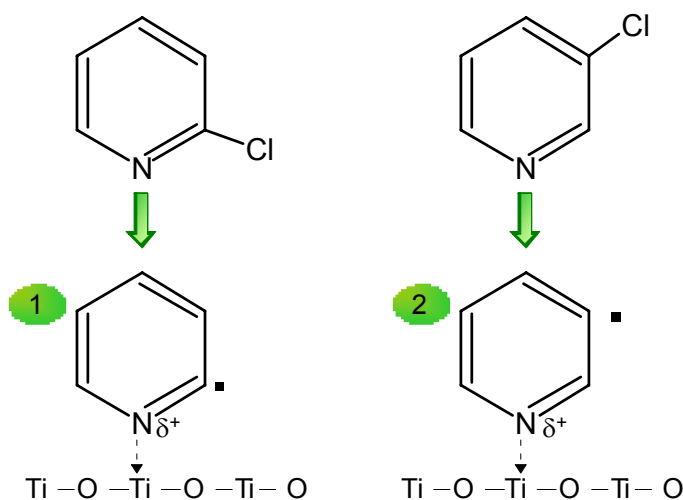


Figura IV.16. Posibles intermediarios generados por pérdida de un átomo de cloro para la 3-cloropiridina y 2-cloropiridina. El intermedio 1, sería más estable que el 2, al estar más próximo el radical al nitrógeno cargado positivamente.

CAPITULO V.-

CONCLUSIONES

En la presente Memoria se ha aplicado la Fotocatálisis Heterogénea a procesos de fotooxidación selectiva (transformación del 2-propanol en acetona, en fase gaseosa) o total (destrucción de cloropiridinas en aguas) de compuestos orgánicos. Como resultado de las investigaciones realizadas y de acuerdo con el Plan de Trabajo seguido en la presente Memoria, se ha obtenido una serie de conclusiones que se detalla a continuación:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN LA FOTOOXIDACIÓN DE 2-PROPANOL

1. Se ha sintetizado una serie de fotocatalizadores basados en semiconductores (TiO_2 , ZnO , V_2O_5) incorporados mediante el método de deposición-precipitación a un soporte zeolítico (USY o ZSM-5, con diferentes relaciones Si/Al).
2. Se ha realizado un '*screening*' inicial de los sistemas resultantes, con vistas a la selección de los más activos en el proceso de fotooxidación selectiva de 2-propanol a acetona, en fase gaseosa. Esta primera fase permitió descartar a los sistemas de zinc, al no obtener buenos resultados catalíticos. Para los sistemas de vanadio y titanio, se extrajeron las siguientes conclusiones:
 - a. En general, la incorporación de especies de Ti y V sobre las zeolitas USY y ZSM-5 permite aumentar la actividad fotocatalítica en la fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gas, con respecto a los TiO_2 y V_2O_5 puros tomados como referencia. En el caso de los sistemas de vanadio, ese aumento de actividad lleva aparejado un descenso de la selectividad a acetona, mientras que en los sistemas de titanio, la selectividad apenas varía.
 - b. La mejora en la actividad catalítica cuando el óxido semiconductor es sintetizado sobre sistemas zeolíticos no es atribuible simplemente a la mayor superficie específica de éstos, como lo demuestra el hecho de que una mezcla física de la zeolita de partida y el TiO_2 conduce a menores conversiones.
 - c. La caracterización estructural de los sistemas, permite concluir que, en general, el tamaño del cristalito de TiO_2 o V_2O_5 es menor en los sistemas zeolíticos que en los correspondientes sistemas puros. Esto es especialmente apreciable en los sistemas Ti-USY62, V-USY62 y Ti-ZSM63 en los que se produce un desplazamiento del

- espectro de absorción hacia el ultravioleta, lo que podría ser una consecuencia del llamado “efecto del tamaño cuántico” y explicar su comportamiento catalítico mejorado.
- d. En el caso de los sistemas zeolíticos ZSM-5 con vanadio, la incorporación del semiconductor conduce a un descenso de la energía del gap, lo que provocaría un mayor aprovechamiento de la luz (en especial de la pequeña fracción de emisión de la lámpara en la zona del visible). Este descenso es más acusado para el V-ZSM17 que para el V-ZSM63, lo que podría explicar la mayor actividad de aquél.
3. Los catalizadores más activos en el rastreo inicial, fueron seleccionados para su posterior modificación mediante la incorporación de Au, Ag y Pt por las técnicas de impregnación y fotoreducción. Los nuevos catalizadores del tipo metal/semiconductor/zeolita, fueron ensayados en la reacción de conversión fotocatalizada de 2-propanol, conduciendo a las siguientes conclusiones:
- a. En general, la incorporación de Pt aumenta significativamente la conversión molar mientras que la presencia de Au y Ag no mejora el comportamiento. Este hecho podría explicarse asumiendo que un pequeño contenido metálico (ej. 0.71% y 0.11% para FPt-Ti-USY62 y FPt-V-USY62 respectivamente), podría retardar la recombinación electrón-hueco favoreciendo la fotoactividad mientras que un alto contenido en metal ($Ag \geq 1.5\%$) puede disminuir la actividad, pues el propio metal actúa como centro de recombinación electrón-hueco. En el caso del sistema Ti-ZSM63, se produce, asimismo, una disminución de la energía del gap con la incorporación del platino, lo que sería igualmente beneficioso en la fotoactividad.
 - b. Los sistemas de Pt fotodepositado muestran una baja desactivación y una alta selectividad hacia acetona (ej. 90% y 96% para FPt-Ti-USY62 y FPt-V-USY62 respectivamente tras 5h de reacción). Por otra parte, se comprobó que estos sistemas apenas presentaban actividad catalítica en ausencia de luz, lo que nos permitió descartar el posible efecto térmico.
4. De todos los sistemas ensayados, los que presentaron una mejor actividad catalítica fueron el FPt-Ti-USY62 y el IPt-V-ZSM63, con una conversión inicial del 71% y 80%, junto con una selectividad final (tras 5h de reacción) a acetona de 90% y 86%, respectivamente. Los resultados experimentales indican que los sólidos más activos

son también los más selectivos a acetona, mientras que los catalizadores menos activos muestran una mayor selectividad a acetaldehído.

DESTRUCCION FOTOCATALÍTICA DE CLOROPIRIDINAS EN AGUA

1. Por otro lado, nos planteamos evaluar la Fotocatálisis Heterogénea como una técnica viable para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, tomando como sustratos modelo la 3-cloropiridina y compuestos relacionados, pues su estructura molecular es la base común de muchos de los pesticidas utilizados en agricultura. Así, se estudió la fotodegradación de 3-cloropiridina, 2-cloropiridina y 2,3-dicloropiridina con fotocatalizadores basados en óxido de titanio ($\text{TiO}_2\text{-ST}$ y P25 (Degussa)), este segundo empleado como referencia.
2. En nuestras condiciones experimentales, se obtuvo una mineralización del 100% de una disolución aireada de las diferentes cloropiridinas, en concentración de 100 ppm, mediante la irradiación con luz UV durante 8h.
3. La degradación fotocatalítica de la 3-cloropiridina y la 2,3-dicloropiridina sigue una cinética de orden cero, independiente de la concentración de reactivo, mientras que la 2-cloropiridina posee una cinética de pseudo-primer orden. Para buscar una posible explicación a la diferencia de orden de velocidad de reacción, se estudió la degradación competitiva de una disolución que contenía la mezcla de la 3-cloropiridina y la 2-cloropiridina, en la misma concentración, evidenciando que la fuerte adsorción de esta última, producía una inhibición parcial de la degradación de la 3-cloropiridina en su presencia.
4. Los estudios mecanísticos realizados mediante SPME-GC-MS nos permitieron proponer un mecanismo de degradación consistente en dos rutas paralelas en las que se considera la hidroxilación del anillo aromático como paso previo (ruta I) o posterior (ruta II) a la pérdida del átomo de cloro. Finalmente, el seguimiento de la degradación de la 2,3-dicloropiridina mediante SPME-CG-MS nos permitió detectar productos intermedios procedentes del acoplamiento de especies cloradas, lo que confirma un mecanismo de degradación de tipo radicalico.

CAPITULO VI.-

**PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A
CONGRESOS**

PUBLICACIONES

•Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol M.A. Aramendía, J.C. Colmenares, S. López-Fernández, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *Catal. Today* 129 (2007) 102–109.

•Photocatalytic degradation of chlorinated pyridines in titania aqueous suspensions M.A. Aramendía, J.C. Colmenares, S. López-Fernández, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, *Catal. Today* 138 (2008) 110–116.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

•1ª Reunión bienal del Grupo Español de Zeolitas (GEZ). Córdoba, 2006.

O-14: Aplicación del método de rastreo (Screening) a diferentes catalizadores zeolíticos para la fotooxidación selectiva del 2-propanol.

•4th European meeting Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. (SPEA4). Las Palmas de Gran Canaria, 2006.

PT-5-17: Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of 2-propanol.

•5th International Conference on Environmental Catalysis. Belfast, 2008.

P-294: Different strategies to improve photocatalytic activity of titania-based systems.

P-295: Selective photooxidation of 2-propanol to acetone on different titania y vanadia-based ZSM-5 systems.

•Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'07). Bilbao, 2007.

P-127: Efecto del tratamiento redox sobre la actividad fotocatalítica de sistemas de TiO₂ dopado con platino y zinc.

O-56: Estudio de la degradación fotocatalizada de la 3-cloropiridina en suspensiones acuosas de dióxido de titanio.

•5th European Conference on Catalysis Paul Sabatier. Division de Catalyse de la Société Française de Chimie. Ottrott (Francia), 2007.

PT: Photocatalytic degradation of chlorinated pyridines in titania aqueous suspensions.

CAPITULO VII.-

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.T. Anastas y J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory y Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [2] A. Marinas, *Anales de Química*, 103 (2007) 30-37.
- [3] U.I. Gaya y A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol., C*, 9 (2008) 1-12.
- [4] A.M. Peiró Muñoz. Tesis Doctoral. *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en Química Verde. 2003*. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [5] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu y J.T. Yates, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758.
- [6] R. Terzian, N. Serpone y M.A. Fox, *J. Photochem. Photobiol., A.*, 90 (1995) 125-135.
- [7] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. Lopez-Munoz, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley y A.M. Venezia, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1026-1032.
- [8] M.A. Blesa y et al., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED - M.A.Blesa (Ed), La Plata 2001.
- [9] M. Anpo, H. Yamashita y S.G. Zhang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1 (1996) 630-635.
- [10] <http://edison.upc.es/curs/llum/lamparas/ldesc2.html>
- [11] <http://ioannis.virtualcomposer2000.com/spectroscope/mercurylamp.html>
- [12] <http://www.lampstech.co.uk/Documents/M1%20Introduction.htm>
- [13] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E.G. Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano y M. Schiavello, *Catal. Today*, 122 (2007) 118-127.
- [14] G. Palmisano, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo y L. Palmisano, *Adv. Synth. Catal.*, 349 (2007) 964-970.
- [15] Y. Shiraishi, M. Morishita y T. Hirai, *Chem. Commun.*, (2005) 5977-5979.

- [16] M. Morishita, Y. Shiraishi y T. Hirai, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 17898-17905.
- [17] V. Brezova, A. Blazkova, I. Surina y B. Havlinova, *J. Photochem. Photobiol., A*, 107 (1997) 233-237.
- [18] B.J. Liu, T. Torimoto y H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol., A*, 115 (1998) 227-230.
- [19] Slamet, H.W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela y J. Gunlazuardi, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 313-319.
- [20] B. Ohtani, Y. Goto, S.I. Nishimoto y T. Inui, *J. Chem. Soc., - Faraday Trans.*, 92 (1996) 4291-4295.
- [21] B. Ohtani, H. Osaki, S.I. Nishimoto y T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 308-310.
- [22] T. Caronna, C. Gambarotti, L. Palmisano, C. Punta y F. Recupero, *J. Photochem. Photobiol., A*, 171 (2005) 237-242.
- [23] T. Caronna, C. Gambarotti, L. Palmisano, C. Punta y F. Recupero, *Chem. Commun.*, 9 (2003) 2350-2351.
- [24] A. Fujishima, X. Zhang y D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515-582.
- [25] R.M. Alberici y W.F. Jardim, *Water Res.*, 28 (1994) 1845-1849.
- [26] J.M. Herrmann, *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- [27] M. Anpo y M. Takeuchi, *J. Catal.*, 216 (2003) 505-516.
- [28] N. Jagtap y V. Ramaswamy, *Appl. Clay Sci.*, 33 (2006) 89-98.
- [29] K. Vinodgopal y P.V. Kamat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38 (1995) 401-410.
- [30] F. Chen, T.H. Wu y X.P. Zhou, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1698-1703.
- [31] F. Chen, J. Wang, J.Q. Xu y X.P. Zhou, *Appl. Catal., A*, 348 (2008) 54-59.
- [32] A. Corma y H. Garcia, *Chem. Commun.*, (2004) 1443-1459.
- [33] H. Liu, J. Yang, J. Liang, Y. Huang y C. Tang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1287-1291.

- [34] P.V. Kamat, R. Huehn y R. Nicolaescu, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 788-794.
- [35] F.D. Mai, C.C. Chen, J.L. Chen y S.C. Liu, *J. Chromatogr., A*, 1189 (2008) 355-365.
- [36] A. Dodd, A. McKinley, M. Saunders y T. Tsuzuki, *J. Nanopart. Res.*, 8 (2006) 43-51.
- [37] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan y K. Ariga, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1377-1382.
- [38] G. Centi y S. Perathoner, *Catal. Today*, 77 (2003) 287-297.
- [39] M. Campanati, G. Fornasari y A. Vaccari, *Catal. Today*, 77 (2003) 299-314.
- [40] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura y M. Haruta, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 83-87.
- [41] B. Neppolian, H. Yamashita, Y. Okada, H. Nishijima y M. Anpo, *Catal. Lett.*, 105 (2005) 111-117.
- [42] A. Corma, *J. Catal.*, 216 (2003) 298-312.
- [43] E. Kiss, A. Benyei y T. Kiss, *Polyhedron*, 22 (2003) 27-33.
- [44] S. Goldstein y J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol., A*, 193 (2008) 50-55.
- [45] O. Machalicky, L. Lichy, J. Bad'ura, R. Hrdina y T.M. Miranda, *J. Photochem. Photobiol., A*, 180 (2006) 28-37.
- [46] W. Xu y D. Raftery, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4343-4349.
- [47] H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe y H. Yamaura, *Catal. Today*, 120 (2007) 158-162.
- [48] M. Kang, W.J. Hong y M.S. Park, *Appl. Catal., B*, 53 (2004) 195-205.
- [49] S.V. Awate, N.E. Jacob, S.S. Deshpande, T.R. Gaydhankar y A.A. Belhekar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226 (2005) 149-154.
- [50] A. Lavat, C.E. Quincoces y M.G. Gonzalez, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 2986-2989.
- [51] H. Li, G. Li, J. Zhu y Y. Wan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226 (2005) 93-100.

- [52] W. Fan, P. Wu, S. Namba y T. Tatsumi, *Angew. Chem., Int. Ed*, 116 (2004) 238-242.
- [53] E. Gianotti, V. Dellarocca, M.L. Peña, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia y L. Marchese, *Res. Chem. Intermed.*, 30 (2004) 871-877.
- [54] N. Bai, S. Li, H. Chen y W. Pang, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3099-3102.
- [55] M. Baltes, K. Cassiers, P. Van Der Voort, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt y E.F. Vansant, *J. Catal.*, 197 (2001) 160-171.
- [56] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba y N. Mimura, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 91-105.
- [57] S. Besselmann, E. Laffler y M. Muhler, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 162 (2000) 393-403.
- [58] M.D. Wildberger, T. Mallat, U. Gabel y A. Baiker, *Appl. Catal., A*, 168 (1998) 69-80.
- [59] J. Araña, J.M.D. Rodriguez, O.G. Diaz, J.A.H. Melian y J.P. Peña, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8193-8202.
- [60] P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega y H. Courbon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 19 (1984) 319-326.
- [61] R.T. Downs y M. Hall-Wallace, *Am. Mineral.*, 88 (2003) 247-250.
- [62] R. Vinu y G. Madras, *Appl. Catal., A*, 366 (2009) 130-140.
- [63] S. Brunauer, P.H. Emmett y E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [64] J.H. De Boer, *The Structure y Properties of Porous Materials*, D.H.Everett, F.S.Stone (Eds). Butterworths, London 1958.
- [65] E.P. Barrett, L.S. Joyner y P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [66] S.A. Johnson, E.S. Brigham, P.J. Ollivier y T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2448-2458.
- [67] S. Sakthivel, M.C. Hidalgo, D.W. Bahnemann, S.U. Geissen, V. Murugesan y A. Vogelpohl, *Appl. Catal., B*, 63 (2006) 31-40.
- [68] J.H. Kim, G. Seo, D.L. Cho, B.C. Choi, J.B. Kim, H.J. Park, M.W. Kim, S.J. Song, G.J. Kim y S. Kato, *Catal. Today*, 111 (2006) 271-274.

- [69] J. Aguado, R. Van Grieken, M.J. Lopez-Munoz y J. Marugan, *Appl. Catal. A*, 312 (2006) 202-212.
- [70] M.A. Aramendia, V. Borau, I.M. Garcia, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras y F.J. Urbano, *Appl. Catal. A*, 184 (1999) 115-125.
- [71] A. Corma y S. Iborra, in: C. G. A. H. Bruce (Ed.), *Advances in Catalysis, Academic Press*, 2006, pp. 239-302.
- [72] G.A.H. Mekheimer, *Colloids Surf., A*, 274 (2006) 211-218.
- [73] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz y F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 218 (2004) 81-90.
- [74] G. Luis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 247 (2006) 31-35.
- [75] H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 48 (2006) 315-361.
- [76] S. Carre, N.S. Gnep, R. Revel y P. Magnoux, *Appl. Catal., A*, 348 (2008) 71-78.
- [77] G. Marci, E. Garcia-Lopez, G. Mele, L. Palmisano, G. Dyrda y R. Slota, *Catal. Today*, 143 (2009) 203-210.
- [78] G. Marci, E. Garcia-Lopez y L. Palmisano, *Catal. Today*, 144 (2009) 42-47.
- [79] G. Marci, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano, D. Carriazo, C. Martín y V. Rives, *Appl. Catal., B*, 90 (2009) 497-506.
- [80] C.-P. Chang, J.-N. Chen y M.-C. Lu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79 (2004) 1293-1300.
- [81] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas y F.J. Urbano, *Appl. Catal., A*, 306 (2006) 120-127.
- [82] W. Cun, Z. Jincai, W. Xinming, M. Bixian, S. Guoying, P. Ping'an y F. Jiamo, *Appl. Catal., B*, 39 (2002) 269-279.
- [83] S. Labuayai, V. Promarak y S. Maensiri, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 94 (2009) 755-761.
- [84] P.S. Kumar, A.D. Raj, D. Mangalaraj y D. Nataraj, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2382-2387.

- [85] M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, J.A. Navio y F.J. Urbano, *Catal. Today*, 128 (2007) 235-244.
- [86] N. Sobana, M. Muruganadham y M. Swaminathan, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 258 (2006) 124-132.
- [87] D.F. Ollis, in: E. Pelizzetti y M. Schiavello (Eds.), *Photochemical conversion y storage of solar energy*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991, pp. 593-622.
- [88] M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, S. Lopez-Fernandez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno y F.J. Urbano, *Catal. Today*, 138 (2008) 110-116.
- [89] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno y F.J. Urbano, *Catal. Today*, 101 (2005) 187-193.
- [90] M.A. Aramendia, V. Borau, F. Lafont, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, J.M. Porras y F.J. Urbano, *Food Chem.*, 97 (2006) 181-188.
- [91] B.F. Abramovic, V.B. Anderluh, A.S. Topalov y F.F. Gaal, *Appl. Catal., B*, 48 (2004) 213-221.
- [92] A.G. Agrios y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol., A*, 180 (2006) 130-135.
- [93] I. Poullos, M. Kositzi y A. Kouras, *J. Photochem. Photobiol., A*, 115 (1998) 175-183.
- [94] J.C. D'oliveira, W.D.W. Jayatilake, K. Tennakone, J.M. Herrmann, and P. Pichat, *New Frontiers in Catalysis*, (1993) 2167-2171.
- [95] C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Sega y M. *Environ. Sci. Technol*, 29 (1995) 2226-2234.
- [96] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton y J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.*, 167 (2000) 51-58.

