

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA, MENCIÓN MATERIALES

Tema:

Desarrollo de materiales catalíticos nano-estructurados con propiedades específicas para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales.

Autor:

Ing. Pablo A. Ochoa Rodríguez

Realizada en:

**Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) –
UTN/CONICET**

Directora:

Dra. Griselda A. Eimer

Co-Directora Tesis:

Dra. Verónica R. Elías

Co-Directora Beca:

Dra. Sandra G. Casuscelli

Córdoba, Marzo de 2021

DIRECTORA DE TESIS: Dra. Griselda A. Eimer

CO-DIRECTORA DE TESIS: Dra. Verónica R. Elías

CO-DIRECTORA DE BECA: Dra. Sandra G. Casuscelli

JURADO DE TESIS

Dra. Mariana Álvarez

(Instituto de Química del Sur – Bahía Blanca).

Dra. Verónica Brunetti

(Instituto de Investigaciones en Fisico-química de Córdoba – Córdoba).

Dra. María Lucila Satuf

(Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química – Santa Fe).

PREFACIO

Esta tesis fue realizada entre Abril 2016 y Marzo 2021 en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, ubicado en la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC).

La Directora de tesis fue la Dra. Griselda A. Eimer, Investigadora Principal del CONICET. La Co-Directora de tesis fue la Dra. Verónica R. Elías, Investigadora Adjunta del CONICET. Ambas Profesoras Adjuntas en la UTN-FRC. Mientras que la co-Directora de Beca Doctoral, fue la Dra. Sandra. G. Casuscelli, Investigadora Principal del CONICET y Profesora Titular en la UTN-FRC.

El trabajo doctoral está orientado a la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos del tipo SBA-15 y de TiO_2 , para ser empleados en procesos de remediación ambiental amigables con el medio, y eficientes energéticamente. Los ensayos involucraron reacciones de degradación de distintos contaminantes orgánicos en agua.

La tesis se encuentra dividida en nueve capítulos, en los cuales se exponen los procedimientos de síntesis de los materiales, las técnicas de caracterización y sus principios para conocer las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los sólidos, y las condiciones experimentales bajo las cuales fueron llevadas a cabo las distintas reacciones de degradación.

AGRADECIMIENTOS

En estas páginas quisiera hacer llegar mi agradecimiento y reconocimiento a todas aquellas personas y circunstancias que me permitieron llegar hasta esta instancia de culminación de la etapa de posgrado:

En primer lugar, le agradeceré al **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas** (CONICET) por la beca otorgada, y recalcar la importancia de la existencia de un organismo como éste en nuestro país. Así como de un Ministerio de Ciencia y Tecnología.

También quisiera reconocer a la **Universidad Tecnológica Nacional**, Facultad Regional Córdoba por abrirme sus puertas desde el año 2007. Hoy, además de estar culminando el Doctorado, estoy desarrollando mi carrera docente (elegida por vocación) en dos cátedras distintas.

Mi más sincero y profundo agradecimiento para con mi **Directora**, Dra. Griselda Eimer, y mi **Co-directora**, la Dra. Verónica Elías. Por estar siempre, por sus enseñanzas, guías, por nunca dejarme solo, por su comprensión en los momentos duros, por su calidez como personas, solidaridad y empatía. Simplemente agradecido.

Mi agradecimiento también para con mi co-directora de Beca, la Dra. Sandra Casuscelli, por sus enseñanzas y orientación a lo largo de estos años.

Al Jurado o Tribunal de Tesis, por leer mi trabajo y ayudar a corregirlo y profundizarlo.

A tod@s mis compañer@s de laboratorio, becari@s e investigador@s del **CITeQ (UTN CONICET)**, por el acompañamiento y la escucha diaria, por estar siempre dispuestos a ayudarte. En especial le quiero agradecer a las Dras. Analía Cánepa y Natalia Cuello, grandes amigas y compañeras, con quien compartir historias, hermosos momentos y reflexiones. También quisiera mencionar a la Mg. Ema Sabre por ser una excelente persona y colega docente, así como a la Dra. Eliana Vaschetto por su ayuda desinteresada, calidez humana y tantos momentos de risas. A otros integrantes del grupo de “Mesoporosos” con quien trabajé también como becario alumno, por su guía, ayuda y compañerismo, como las Dras. Tamara Benzaquén y Paola Carraro.

Al Geól. Julio Fernández, por sus ayudas constantes y desinteresadas, especialmente para el armado del reactor LED. Al Lic. Célso Pérez, por su amabilidad, simpatía y ayudas desinteresadas con el TOC. Al Ing. Adrián Chiappori, por su paciencia,

simpatía y ayudas con el HPLC y con cada duda que surge. A las secretarias Paula y Susana, por su simpatía y amable atención.

A l@s docentes de la cátedra **Química General**, las Dras. Mónica Crivello y Nancy Bálsamo por su paciencia y ser unas excelentes compañeras de trabajo y personas. A las Ings. Claudia Carreño y Carina Colasanto (pertenecientes al grupo GESIC de la UTN FRC) por permitirme acercarme por primera vez a la docencia universitaria, y sus infinitas enseñanzas, consejos y calidez humana.

A todos los profesionales, técnicos e Instituciones que colaboraron en la realización de cada estudio de caracterización. En especial a la Dra. Verónica Brunetti por sus innumerables aportes en los análisis de XPS.

A mis amistades en el comienzo del Doctorado, con quienes comencé a transitar esta etapa en medio de tantos viajes, risas, salidas y anécdotas que siempre serán recordadas: la Ing. Melina Sicardi Alercia y los Dres. Edgar Sánchez Faba y Virginia Vaschetti.

Fundamentalmente, a mis querísimos amigxs de la vida, sin los cuales simplemente no me imagino estar.

A mi querido amigo Maximiliano, por estar siempre, por ser un afecto especial para mí, porque cuando los tiempos se tornaron difíciles ahí estuvo él. Siempre en los momentos buenos, divertidos, de lucha y de causas. Al Universo por habérmelo puesto en el camino. A las hermosas personas que fui conociendo durante este camino con Maxi, como mis amigos José Miguel, Vicente y Juan Pablo.

A mi amigo Hernán, porque con él todo es más divertido y en confianza. Por su afecto, generosidad, risas, y charlas eternas también.

A mi querida amiga Luciana, una amiga incondicional, compañera de cátedra y doctorado. Siempre dispuesta a hacerte más fáciles las cosas con su ayuda y generosidad.

A mis amigos Gastón, Lucas y Joaquín, por tantas risas y momentos de catarsis de la vida compartidos. Por tantas salidas, momentos, risas, y estar siempre.

A mi amigo Emiliano, por ser un amigo incondicional, el de esas charlas eternas de todos los temas.

Mi más sincero agradecimiento para con mi **familia**, mi papá y mi hermano.

A mi mamá, por ser la persona que ha estado conmigo en cada momento, duro, de felicidad, de soledad. Agradecido con la vida por tener a esta mamá. Y a **mi hermano** nuevamente, porque todo lo vivido y luchado siempre ha sido con él.

Y finalmente, a la **educación pública**, siempre.

RESUMEN

La presente tesis doctoral está orientada al desarrollo y síntesis de materiales mesoporosos con el propósito de ser aplicados en la degradación de contaminantes orgánicos (tales como colorantes y fármacos) en matrices acuosas. En la actualidad son numerosos los intentos que se llevan a cabo para lograr dar respuesta a la problemática de los recursos hídricos contaminados con sustancias de carácter persistente y refractario, y que cada vez están alcanzando más a los ecosistemas, existiendo el tan perjudicial efecto de bioacumulación. En este sentido, las nuevas tecnologías en investigación que surgen, para hacer frente a esta situación, son los Procesos Avanzados de Oxidación. Estos procesos se basan en la generación de especies radicalarias de elevado poder oxidante, capaces de atacar a las moléculas de los contaminantes y destruirlas. En la amplia gama de alternativas, se pueden mencionar los procesos foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea. En ambos casos, es necesario utilizar sólidos que funcionen como fotocatalizadores luego de ser activados con radiación de determinada energía, y bajo determinadas condiciones de reacción. De este modo, durante el desarrollo de este trabajo doctoral, se sintetizaron y caracterizaron materiales del tipo SBA-15 y de TiO_2 . Se estudiaron las condiciones de síntesis que permitieran obtener sólidos estables capaces de llevar a cabo procesos eficientes de remediación ambiental, tendiendo a la utilización de radiaciones de menor energía (Visible) en sistemas de reacción amigables con el medio ambiente, y de mayor eficiencia energética (radiación LED). Para ello, se evaluó el impacto de funcionalizar los materiales con otras especies (metálicas o no metálicas), modificar los procedimientos de síntesis convencionales (calcinación final, ausencia de surfactantes), y variar las condiciones del medio de reacción (necesidad de utilizar oxidantes extras, realizar control estricto de pH, energía de la radiación empleada, dispositivos empleados). Los sólidos sintetizados fueron evaluados en la degradación del colorante azoico Ácido Naranja 7 (industria textil), y los fármacos Paracetamol e Ibuprofeno (industria farmacéutica) en una amplia gama de condiciones experimentales. Se correlacionó la actividad fotocatalítica observada con las propiedades físico-químicas y estructurales de las muestras. Se hizo especial énfasis en su capacidad de absorción de radiación Visible, así como en los estudios de profundidad (mediante XPS) que permitieron dilucidar las especies fotoactivas (en el caso de la titania). Así, se pudo profundizar el conocimiento en el campo de los materiales nano-estructurados, como parte de procesos de remediación ambiental eco-compatibles.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Capítulo I: Introducción

En este trabajo se presenta el marco teórico general y el estado del arte de la temática en cuestión. Por un lado, se informa respecto al problema existente de la preservación y contaminación de los recursos de agua dulce, y la legislación y organismos encargados de su regulación. A su vez, se informa respecto a las tecnologías de remediación en auge para dar respuesta a este problema, y el rol de la nanotecnología.

Capítulo II: Objetivos y Metodología

Aquí se informa el objetivo general de esta tesis doctoral, junto con los objetivos específicos que derivan de él. También se enumeran las actividades llevadas a cabo para alcanzar dichos objetivos, así como las condiciones experimentales y de equipamiento para conseguirlos.

Capítulo III: Experimental

En este capítulo se detallan los métodos de síntesis para la obtención de los materiales mesoporosos utilizados como fotocatalizadores. A su vez, se describen las técnicas de caracterización con las que fueron examinados los mismos, a los fines de precisar sus propiedades texturales y fisicoquímicas. Además, también se muestran y explican los sistemas de reacción empleados, y los procedimientos para realizar el seguimiento de las reacciones químicas y degradación de los contaminantes.

Capítulo IV: Materiales mesoporosos SBA-15 como catalizadores en procesos foto-Fenton. Optimización de condiciones de síntesis

Aquí se presenta un estudio detallado de las condiciones de síntesis y reacción de materiales mesoporosos del tipo SBA-15, para la degradación del Ácido Naranja 7 (AO7), en un proceso foto-Fenton. Es decir, empleando radiación UV y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Capítulo V: TiO₂ mesoporoso como catalizador en procesos de fotocatalisis heterogénea. Síntesis por un método convencional con surfactante.

En este capítulo se introduce al dióxido de titanio mesoporoso como fotocatalizador activo en la degradación del Ácido Naranja 7 (AO7), a través de un proceso fotocatalítico

heterogéneo bajo radiación UV_A-Vis y Visible. Se propone una síntesis convencional empleando un agente plantilla.

Capítulo VI: Novedosa ruta de síntesis en ausencia de surfactantes para la obtención de TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono. Optimización de su eficiencia bajo radiación Visible.

Se presenta una ruta alternativa y eco-compatible, para obtener dióxido de titanio mesoporoso autodopado con carbono. Se realiza una comparación entre esta síntesis y la síntesis convencional, en términos de la respuesta de los materiales a la luz Visible en la degradación de AO7.

Capítulo VII: Análisis exhaustivo de las especies activas desarrolladas en los fotocatalizadores de TiO₂ mesoporoso. Optimización del sistema de reacción utilizando módulos LED como fuente de radiación.

Se introduce el uso de módulos LED como fuente de radiación Visible, y se evalúa la respuesta del dióxido de titanio autodopado con carbono, y co-dopado con hierro, frente a la degradación de AO7 en agua. Se realiza un estudio detallado de profundidad de los sólidos a través de XPS, para dilucidar las especies fotocatalíticamente activas.

Capítulo VIII: Avances y perspectivas en la evaluación de los sólidos más activos como fotocatalizadores para la degradación de fármacos.

Se presenta un estudio de la degradación de Paracetamol (PCT) e Ibuprofeno (IBU) utilizando el dióxido de titanio ya empleado en el capítulo anterior, bajo radiación Visible proveniente de módulos LED. Se realizó también un seguimiento, a través de la disminución de la concentración de los intermediarios de reacción, mediante el análisis por barrido espectral UV-Vis completo.

Capítulo IX: Conclusiones.

Aquí se expone de modo general las características y propiedades de los sólidos sintetizados y la actividad catalítica alcanzada con ellos, justificando y correlacionando ambos aspectos.

ÍNDICE GENERAL

PREFACIO

RESUMEN

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

ÍNDICE GENERAL

Capítulo I: Introducción	1
1.1. Contaminación de los recursos hídricos	2
1.2. Alternativas de remediación	12
1.3. Nanomateriales como catalizadores para PAOs	20
1.3.1. Nanotecnología y nano-catálisis	20
1.3.2. Materiales mesoporosos de silicio	21
1.3.3. Dióxido de titanio (TiO ₂) mesoporoso	23
Referencias	25
Capítulo II: Objetivos y Metodología	33
2.1. Objetivos Generales	34
2.2. Objetivos Específicos	34
2.3. Metodología	36
Capítulo III: Experimental	39
3.1. Preparación de los catalizadores	40
3.1.1. Síntesis de un material mesoporoso en base a silicio y su funcionalización: SBA-15	42
3.1.2. Síntesis de materiales mesoporosos de titanio (TiO ₂) y su funcionalización	44
3.1.2.1. Método utilizando agente moldeante	44
3.1.2.2. Síntesis de TiO ₂ utilizando una ruta alternativa eco-compatible	47
3.2. Métodos de Caracterización	49
3.2.1. Difracción de Rayos X	49
3.2.2. Dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS)	51
3.2.3. Isotermas de adsorción/desorción con N ₂	52
3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)	

		54
3.2.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (1.2. EM)	55
3.2.4.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	55
3.2.5.	Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP)	56
3.2.6.	Espectroscopía de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)	57
3.2.7.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	59
3.2.8.	Espectroscopia de Infrarrojo (IR-TF)	62
3.2.9.	Espectroscopia Raman	62
3.2.10.	Reducción a Temperatura Programada (RTP)	63
3.3.	Evaluaciones fotocatalíticas	64
3.3.1.	Sistemas de reacción	64
3.3.1.1	Sistema de reacción tubular	64
3.3.1.2.	Sistema de reacción con módulos LED	66
3.3.2.	Seguimiento de las reacciones	68
3.3.2.1.	Espectrofotometría UV-Vis	68
3.3.2.1.1.	Determinación de Fe ²⁺ y Fe total por colorimetría	72
3.3.2.1.2.	Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno	73
3.3.2.2.	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	73
3.3.2.3.	Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés)	78
Referencias		79

Capítulo IV: Materiales mesoporosos SBA-15 como catalizadores en procesos foto-Fenton. Optimización de condiciones de síntesis. 83

4.1.	Introducción	84
4.2.	Experimental	86
4.2.1.	Síntesis	86
4.2.2.	Caracterización	87
4.2.3.	Análisis de estabilidad	87
4.2.4.	Experimentos fotocatalíticos	87
4.3.	Resultados y discusión	88

4.4. Conclusiones	113
Referencias	114

Capítulo V: TiO₂ mesoporoso como catalizador en procesos de fotocátalisis heterogénea. Síntesis por un método convencional con surfactante. 118

5.1. Introducción	119
5.2. Experimental	121
5.2.1. Síntesis de TiO ₂ y su funcionalización	121
5.2.2. Caracterización de los sólidos	121
5.2.3. Ensayos fotocatalíticos con radiación UV-Vis y Vis.	122
5.3. Resultados y discusión	122
5.3.1. Caracterización de los sólidos	122
5.3.2. Degradación fotocatalítica del Ácido Naranja 7	128
5.4. Conclusiones	133
Referencias	134

Capítulo VI: Novedosa ruta de síntesis en ausencia de surfactantes para la obtención de TiO₂ mesoporoso autadopado con carbono. Optimización de su eficiencia bajo radiación Visible. 137

6.1. Introducción	138
6.2. Experimental	139
6.2.1. Síntesis de TiO ₂	139
6.2.2. Caracterización de los sólidos	140
6.2.3. Evaluación fotocatalítica con radiación Visible	140
6.3. Resultados y discusión	141
6.3.1. Caracterización de los sólidos	141
6.3.2. Degradación fotocatalítica del AO7	156
6.4. Conclusiones	160
Referencias	161

Capítulo VII: Análisis exhaustivo de las especies activas desarrolladas en los fotocatalizadores de TiO₂ mesoporoso. Optimización del sistema de reacción utilizando módulos LED como fuente de radiación. 166

7.1. Introducción	167
7.2. Experimental	169
7.2.1. Síntesis	169

7.2.2.	Caracterización de los sólidos	169
7.2.3.	Ensayos fotocatalíticos bajo radiación Visible, proveniente de LED	170
7.3.	Resultados y discusión	170
7.3.1.	Caracterización de los sólidos	170
7.3.2.	Degradación fotocatalítica de AO7	188
7.3.3.	Especies fotoactivas y mecanismo propuesto	190
7.4.	Conclusiones	194
	Referencias	196

Capítulo VIII: Avances y perspectivas en la evaluación de los sólidos más activos como fotocatalizadores para la degradación de fármacos. **200**

8.1.	Introducción	201
8.2.	Experimental	202
8.2.1.	Síntesis y caracterización	202
8.2.2.	Evaluación fotocatalítica bajo radiación Visible	202
8.3.	Resultados y discusión	203
8.3.1.	Degradación fotocatalítica de los fármacos	203
8.3.2.	Análisis de intermediarios de reacción	206
8.4.	Conclusiones	209
	Referencias	210

Capítulo IX: Conclusiones Generales **212**

ANEXO I. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES **219**

Capítulo I:
Introducción

Capítulo I: Introducción

1.1. Contaminación de los recursos hídricos

En las épocas recientes, la preocupación por la preservación de los recursos hídricos del planeta incrementa día a día. El agua es un recurso imprescindible para el desarrollo humano y la productividad de las poblaciones [1-5]. De acuerdo con la Declaración de Dublín sobre el Agua y el Desarrollo Sostenible [6], la gestión eficaz de los recursos hídricos debe hacerse mediante un enfoque que integre el desarrollo económico y social.

A su vez, la Asociación Mundial del Agua agrega que este desarrollo debe acompañar un proceso equitativo que garantice la sustentabilidad de los ecosistemas vitales [7]. En este sentido, el estudio del agua debe estar integrado al desarrollo sostenible, entendiendo como tal aquél que logra satisfacer las necesidades del presente, sin comprometer las del futuro. Esta es la razón por la que las políticas, reglamentos, conferencias y dictámenes que se han pronunciado en las últimas décadas, involucran medidas que apuntan a conservar la integridad del medio ambiente para las generaciones venideras. Así, la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible, Conferencia Río+20, en 2012, apuntó a la creación de una agenda cuyos ejes se enmarquen en los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) [8].

Entre los sectores que requieren el uso del agua, se encuentra el sector agropecuario (70%), el sector industrial y energético (20%), y el sector doméstico (10%). Uno de los grandes desafíos actuales de la humanidad es alcanzar un equilibrio que permita satisfacer las demandas de los sectores nombrados anteriormente, promoviendo al mismo tiempo el desarrollo de sociedades equitativas y comunidades resilientes, con ecosistemas protegidos [9]. Como esto seguramente implica hacer frente a demandas contrapuestas, es importante que existan Programas y Gestiones, como el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), para que actúen como promotores del uso racional de los recursos. La labor del PNUMA [10] implica evaluar las tendencias medioambientales en distintos niveles, y elaborar instrumentos asociados al fortalecimiento de las instituciones (en cada región) que tienen que ver con la gestión racional del medio ambiente. El PNUMA es la principal autoridad que establece la agenda mundial ambiental y contribuye fuertemente al ordenamiento sostenible del agua dulce. En cuanto a sus competencias, se pueden mencionar algunos aspectos como:

- Protección y recuperación de los ecosistemas de agua dulce.

- Enfoque en una gestión integrada de los recursos hídricos.
- Abordaje de los aspectos ambientales de desastres y conflictos relacionados con el agua.

Los recursos de agua dulce constituyen un componente esencial en el planeta, y por lo tanto son indispensables para el desarrollo de todo ecosistema. Sin embargo, sólo el 2,5% del total disponible de agua en la Tierra corresponde al agua dulce [11]. A su vez, su disponibilidad se ve condicionada por factores climáticos, que son muy variables de región a región. A esto se le suman los cambios o alteraciones ocasionados por la contaminación y el cambio climático global. De hecho, el agotamiento de los recursos naturales de agua dulce como consecuencia de la contaminación con distintos tipos de residuos ha sido notable, y según la UNESCO [12] por cada m³ de efluente descargado, se contamina un volumen de agua de 8 a 10 m³.

La escasez de recursos de agua dulce, producto de su destrucción gradual y contaminación incipiente, conduce a la necesidad de una gestión más eficiente de los recursos hídricos. Es decir, deben considerarse todas las masas de agua, superficiales y subterráneas, así como todos sus usos: agricultura, industria, saneamiento, desarrollo urbano, eléctrico. La utilización racional debe apuntar a conservar el agua, evitar el derroche, promover su protección y evitar su contaminación. En este sentido, los programas fomentan que los Estados inviertan en investigación científica y cooperación internacional, tendiendo a ejecutar proyectos relacionados con la innovación y aplicación de tecnologías limpias y nuevas alternativas de producción y remediación. De este modo, además de indagar en investigación relacionada a los ciclos hidrológicos, se invierte en aspectos asociados a la rehabilitación y tratamiento de las fuentes de agua [13]. La disponibilidad de recursos hídricos impacta directamente en la calidad del agua, esto es, el vertido de agua sin tratar junto con la escorrentía de tierras agrícolas conlleva al deterioro sostenido y acumulado del agua.

Toda actividad humana (que implique el uso de agua) generará aguas residuales cuyo volumen está en aumento y en su mayoría es vertido directamente al medio ambiente sin tratamiento previo (excepto en los países más desarrollados). Si bien, en la actualidad, los enfoques están cambiando, por cuanto el eje está en la reutilización y reciclaje de los volúmenes de agua, es necesario desarrollar tecnologías que apunten a la remediación de este recurso natural para su reutilización.

Se considera agua residual a todo recurso natural hídrico ya utilizado previamente en alguna actividad y se afirma que, en países como la Argentina, para el 2030 el porcentaje de agua residual no tratada alcance el 46% [14].

El vertido de aguas residuales sin tratar ocasiona principalmente tres efectos:

- Efectos nocivos para la salud (reducción de la calidad del agua).
- Efectos ambientales (degradación de masas de agua y deterioro de ecosistemas).
- Repercusión en la actividad económica, por cuanto disminuye la calidad del agua que se utiliza en actividades como la agricultura.

A su vez, realizar un estudio para mejorar la gestión de los recursos hídricos puede involucrar tres etapas:

- Prevención o reducción en la fuente: aquí es importante diferenciar entre aguas residuales domésticas o municipales (en general libres de sustancias peligrosas) y aguas residuales industriales (siendo las PYMES las principales en desechar sus efluentes directamente al medio ambiente).
- Tratamiento una vez realizado el desecho: involucra la aplicación de nuevas tecnologías para lograr eliminar el agente contaminante.
- Reutilización y aprovechamiento como fuente de energía: las aguas regeneradas pueden utilizarse nuevamente como el suministro inicial para diversas empresas, industrias o municipios.

Dado que el nivel de contaminación, y por ende el tipo de tratamiento a emplear, depende de la región y sus características y del tipo de agentes químico-biológicos presentes, es importante precisar los siguientes aspectos:

- Actividad socio-económica de la región.
- Tipo de curso de agua: aguas residuales o subterráneas; aguas residuales de origen industrial o aguas residuales de origen municipal o urbano.
- Tipo de contaminantes.

El estudio de los contaminantes emergentes, actualmente, es una de las mayores preocupaciones a nivel mundial. Se entiende como tales a aquellas sustancias no necesariamente nuevas en los cursos acuáticos, pero que sí han sido recientemente reconocidas como contaminantes. Esto es debido a la preocupación que generan los efectos que su acumulación puede ocasionar sobre los ecosistemas y la salud. Si bien

suponen un problema sanitario y ambiental, no existe suficiente regulación ni legislación al respecto. Se trata de sustancias que comúnmente no son monitoreadas en el medio ambiente, pero una vez insertas en él, pueden ocasionar severos efectos adversos sobre la ecología y salud humana [15, 16].

Si bien son numerosos los criterios que existen para clasificar los contaminantes, genéricamente se pueden mencionar los siguientes grupos:

- Pesticidas o plaguicidas: de reciente crecimiento en los últimos veinte años. En esta categoría se incluyen los herbicidas, fungicidas, acaricidas, promotores del crecimiento, hormonas, etc.
- Fármacos: de uso humano y veterinario. Aquí se pueden encontrar los analgésicos, antiinflamatorios, reguladores lipídicos, medicación psiquiátrica. Constituyen el grupo de mayor crecimiento en la actualidad, dado que los sistemas de purificación tradicionales no logran su eliminación. Se caracterizan por ser poco biodegradables.
- Agentes tensioactivos o surfactantes y químicos en general: empleados en la cotidianidad (detergentes domésticos, antiespumantes, colorantes) y en el laboratorio o industria química (formulación de nuevos materiales químicos; limpieza industrial; diversos procesos/tratamientos químicos).
- Productos de higiene personal: repelentes, protectores solares, fragancias.
- Retardantes de llama, plastificantes, aditivos de gasolina.

En cuanto a las fuentes de agua (Tabla 1.1), por un lado, se encuentran las aguas residuales provenientes de los hogares o municipios que, si bien presentan una alta carga bacteriana (donde precisamente se centran los métodos de purificación), últimamente han notado un incremento en la cantidad de contaminantes emergentes. Por otro lado, están las aguas residuales producto de la actividad industrial y minera que, por lo general, están contaminadas con sustancias orgánicas de carácter persistente, cloradas, y volátiles [17], y dependen del tipo de industria en particular. Se puede decir que, mayoritariamente, provienen de las aguas residuales del tipo doméstico e industrial, así como de efluentes hospitalarios, actividades agrícola-ganaderas, residuos de las plantas de tratamiento y tanques sépticos [18]. Por otro lado, las investigaciones apuntan al estudio y tratamientos de aguas superficiales más que subterráneas [19] por cuanto existe mayor posibilidad de existencia de contaminantes emergentes en las primeras.

Particularmente en Argentina, es destacable cómo la industria farmacéutica (de acuerdo con lo reportado por el INDEC y la Dirección Nacional de Estadísticas y Precios de la Producción y el Comercio) ha aumentado su facturación casi un 70% en apenas un año (2018-2019). En este porcentaje, es llamativo indicar que, si sólo se referencia la facturación nacional, la misma ha mostrado un incremento del 63% en ventas para el mismo período. En el marco de la producción nacional, uno de los grupos que presenta mayor facturación está compuesto por aquellas drogas que actúan sobre el metabolismo. En esta categoría se ubican los analgésicos, medicamentos de venta libre, entre los cuales el paracetamol (solo o combinado con ibuprofeno y diclofenac) es uno de los más vendidos en el país [20].

Los medicamentos ingeridos son eliminados en su forma activa (en la mayor parte de los casos) a través de la orina. Dado que las plantas de tratamiento de efluentes no pueden degradar estas sustancias, terminan llegando fácilmente a los cursos de agua dulce a través del vertido de las aguas residuales. De este modo, pueden causar (incluso en concentraciones bajas) alteraciones endócrinas en los seres humanos y fauna acuática.

Estas especies, además, pueden generar efectos tóxicos del tipo cancerígenos y teratogénicos, y según sean sus propiedades fisicoquímicas, las de sus metabolitos, intermediarios y productos de degradación, cuando llegan al agua y contaminan los acuíferos, se retienen en los suelos y pueden acumularse [21-23].

Actualmente, los fármacos que generan mayor preocupación (Tabla 1.2) se pueden dividir en los siguientes grupos:

- Antibióticos: pueden desarrollar cepas bacterianas resistentes. Los más comunes son la amoxicilina y el sulfametoxazol, aunque los más reportados por su presencia en agua son las tetraciclinas.
- Especies utilizadas para realizar estudios de contraste por rayos X.
- Citostáticos: exhiben propiedades carcinogénicas y mutagénicas.
- Antihipertensivos.
- Analgésicos: son los de mayor consumo mundial y los de mayor automedicación, dada su venta libre.

En términos generales, son los analgésicos los de mayor preocupación mundial, dado el elevado nivel de automedicación. Particularmente es el ibuprofeno el fármaco en el que más se ha centrado la atención, ya que se han detectado también sus metabolitos

en cursos de agua, dando cuenta de lo importante que es conocer la ruta metabólica de cada droga. A su vez, otro compuesto que genera dificultades es el paracetamol. Su presencia en los cuerpos acuáticos, y su posterior consumo, podría dar lugar a complicaciones hepáticas y gastrointestinales. Fundamentalmente su presencia ha sido reportada en aguas residuales hospitalarias [24-27].

También es posible mencionar a los antihipertensivos (utilizados para combatir la hipertensión arterial y arritmias cardíacas), entre los que se encuentran algunos β -bloqueadores, detectados recientemente en efluentes de aguas municipales [28].

En cuanto a los antibióticos, al igual que los analgésicos, representan una categoría que también ha despertado mucho interés. En algunos países europeos, se estima que el consumo anual de antibióticos es de varias toneladas, siendo empleados en cantidades similares a los pesticidas. En Latinoamérica, Argentina lidera el consumo en la región, superando a países como Brasil y Chile [29]. Entre los antibióticos más prescritos se encuentran la amoxicilina y el sulfametoxazol, y entre los antibióticos con mayor reporte en los cuerpos de agua están las tetraciclinas, los aminoglicósidos, los macrólidos, los betalactámicos y la vancomicina [30-32]. Lo preocupante, una vez que llegan a los cursos de agua, son los efectos sinérgicos que pueden existir ante la coexistencia de más de un tipo de droga a la vez. De este modo, los efectos tóxicos se manifiestan en concentraciones menores a las necesarias para provocar toxicidad aisladamente. Si bien el impacto y monitoreo de los efectos aún continúa en estudio, y no existe demasiada información sobre estos temas, se considera que el mayor peligro de aguas contaminadas con fármacos radica en la resistencia que las bacterias pueden adquirir con los antibióticos, debido a un proceso de transferencia de genes de resistencia [33].

Además, también es necesario nombrar a los antilipídicos necesarios para disminuir los niveles de colesterol en sangre. Finalmente, también se ha determinado la presencia de antidepresivos y antiepilépticos, que actúan sobre algunas funciones del cerebro para disminuir la ansiedad [34].

Las drogas ilícitas y sus metabolitos también constituyen un gran grupo dentro de los contaminantes emergentes. Llegan a los cursos de agua (en concentraciones de nanogramos por litro) a través de la excreción, saliva, sudor, o liberación accidental de laboratorios clandestinos [35]. Dado que poseen una naturaleza recalcitrante, es necesaria la aplicación de procesos de remediación alternativos a los usualmente aplicados. Entre los principales contaminantes de este tipo se pueden mencionar la cocaína, heroína y anfetamina [36].

También se han encontrado hormonas esteroideas en agua, dado que las plantas de tratamiento no las eliminan. Se ha reportado la presencia de 17- β -estradiol (natural) y 17- α -etinilestradiol (sintético) [37].

En cuanto a la cafeína, nicotina y sus metabolitos, y edulcorantes artificiales de sacarina, ciclamato y sucralosa, que también han sido hallados en cursos de agua, forman parte del denominado grupo de contaminantes provenientes del ritmo diario de vida [36]. Aquí también se pueden mencionar perfumes, fragancias, protectores solares y repelentes, como productos de cuidado personal [38]. Es importante diferenciarlos de los fármacos, ya que, a diferencia de éstos, pueden llegar al medioambiente de forma directa y en grandes cantidades.

Otros contaminantes que también se encuentran presentes y en investigación son: los derivados que se generan como subproductos de las reacciones de desinfectantes con la materia orgánica del agua; aditivos industriales disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo y plastificantes; los retardantes de llama; los aditivos alimentarios (como el citrato de trietilo, también en recubrimientos farmacéuticos); y los surfactantes [39].

En la Tabla 1.1 [40] y en la Tabla 1.2 [41] se pueden encontrar clasificaciones referidas a las fuentes de contaminantes y algunos tipos de contaminantes y su presencia ambiental, respectivamente.

Tabla 1.1. Componentes presentes en los cursos de agua

Fuentes de aguas residuales	Componentes
Aguas residuales domésticas	Microorganismos patógenos en excrementos humanos; nutrientes y materia orgánica. Contaminantes emergentes (productos farmacéuticos; disruptores endócrinos).
Aguas residuales municipales	Microorganismos patógenos, materia orgánica, nutrientes, contaminantes emergentes y metales pesados.
Escorrentía urbana	Productos de combustión incompletos procedentes de los combustibles fósiles, aceite de motor, cauchos, plásticos, pesticidas de uso doméstico (césped).
Aguas residuales industriales	Depende del tipo de industria. Textiles (colorantes, solventes, detergentes, surfactantes); pulpa y papel; de alimentos, etc.
Escorrentía agrícola	Microorganismos patógenos, nutrientes, materia orgánica, fertilizantes, pesticidas e insecticidas.

Tabla 1.2. Algunos tipos de contaminantes y su presencia ambiental.

Contaminante	Presencia ambiental
Sulfonamidas	Antibiótico. Se ha encontrado hasta en concentraciones máximas de 6 ppm en vertederos municipales.
Paracetamol	Analgésico. Excretado por los humanos en su forma libre o conjugada.
Ibuprofeno	Analgésico. Excretado por los humanos en su forma libre o conjugada.
Diazepam	Medicamento psiquiátrico. Detectado hasta en concentraciones de nanogramos por litro.
Ácido acetil-salicílico	Analgésico. Es uno de los primeros fármacos detectados en cursos de agua
Bezafibrato	Antilípídico. Detectado en plantas de tratamiento de aguas servidas.

A diferencia de otros contaminantes orgánicos, los fármacos son fácilmente bioacumulables, y aun cuando se encuentren en bajas concentraciones, pueden ocasionar perturbaciones en los sistemas hormonales de animales y humanos.

En este sentido, debido al problema que significa que los contaminantes emergentes alcancen los cursos de agua (ya sea en su forma original o metabolizada), que su consumo esté en vías de crecimiento, y que representen peligrosidad debido a la capacidad de alterar las funciones hormonales de las especies aún en bajas concentraciones, es que son cada vez mayores los esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento que den respuesta a lo que las plantas convencionales depuradoras no pueden hacer.

En Argentina, no abunda información respecto a la presencia de estos contaminantes. Sin embargo, algunas investigaciones han reportado su presencia en algunos cursos de agua. En este sentido, Carriquiriborde y col. [42] afirman haber detectado concentraciones (en ppm) de productos farmacéuticos en descargas de aguas residuales en Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe. Entre las sustancias encontradas se pueden mencionar al ibuprofeno y la cafeína, y en menor proporción al diclofenac y

carbamazepina. Algo particular respecto al ibuprofeno fue su prevalencia a elevadas concentraciones, incluso a más de 1 km del punto de descarga del vertido residual [43]. También se ha informado de la existencia de antibióticos en la Cuenca del Plata, y de ibuprofeno en el Río de la Plata [44].

Finalmente, en Argentina, las normas regulatorias que existen respecto a la contaminación de los recursos hídricos se remontan más a las aguas del tipo industrial, no existiendo normativa en relación con los contaminantes emergentes.

Algo similar sucede con otro tipo de sustancias que también está llegando a las aguas superficiales y subterráneas. Se trata de los colorantes que, al igual que los fármacos, irrumpen en los ecosistemas y pueden convertirse en intermediarios o metabolitos cancerígenos y mutagénicos.

Los colorantes son sustancias de origen químico o biológico, que usualmente se encuentran en fase acuosa en efluentes de la industria del cuero y textil, utilizados para teñir algún tipo de material como alimentos, cueros, pieles, cosméticos, textiles y plásticos, entre otros. La mayor parte presenta moléculas cromóforas con el grupo azo, más anillos aromáticos y distintos sustituyentes. Estos colorantes azoicos pueden ser (entre otras categorías) básicos (como los usados para el papel, nylon, poliéster) o ácidos (aplicados en nylon, lana, seda). Se trata de sustancias capaces de causar serias perturbaciones tanto en los seres humanos como en otros animales cuando ellos están presentes en sus ecosistemas, siendo importantes los efectos a largo plazo como: carcinogenicidad, citotoxicidad, neurotoxicidad y alteraciones cromosomales [45]. Se estima que el 50% de los colorantes utilizados en la industria textil termina en las aguas descargadas debido al bajo grado de fijación en las telas, por ello (y como consecuencia de su poca biodegradabilidad) ocasionan numerosos problemas en los ecosistemas [46]. En Córdoba, la industria textil en los últimos años (al menos hasta el 2015) visibilizó un incremento del 72% en su producción. A su vez, realizando la comparación a nivel nacional, la provincia representa el 7% de la producción total [47].

Ambos tipos de sustancias, fármacos y colorantes, presentan cuestiones a abordar, por cuanto se trata de contaminantes cuyo monitoreo en los cursos de agua es reciente. Sin embargo, los efectos dañinos pueden ser extremadamente perjudiciales y, por lo tanto, representan un asunto pendiente en materia de investigación y conocimiento. De este modo, es imprescindible continuar investigando en materia de desenvolvimiento y dinámica de este tipo de contaminantes en los distintos recursos hídricos y demás compartimentos ambientales. A su vez, resulta fundamental continuar indagando sobre

nuevas tecnologías y métodos para su eliminación. Los estudios a futuro que se realicen deben incursionar o profundizar en técnicas que permitan sondear y monitorear la presencia de estas sustancias. No debe dejarse de lado el hecho que aún existe un amplio campo normativo y regulatorio que no ha sido abordado. De no continuar una línea de investigación en este sentido, se estaría dejando fuera de consideración una temática en auge, dado que involucra a contaminantes que aún en dosis pequeñas, pueden alterar fuertemente la salud de seres humanos y especies acuáticas animales, mediante perturbaciones en el sistema endocrino y hormonal, y confiriendo resistencia en patógenos bacterianos. Así, resulta imprescindible desarrollar técnicas o procesos de remediación que logren remover estas sustancias del agua.

1.2. Alternativas de remediación

El tratamiento de aguas involucra la aplicación de una serie de operaciones que tienen que ver con la naturaleza de los líquidos a tratar y las sustancias presentes. A su vez, debe evaluarse el nivel de depuración que se desea alcanzar junto con el costo de las instalaciones requeridas. En este marco, existen dos alternativas posibles para tratar aguas residuales:

- **Sistemas ex-situ:** los residuos son trasladados hacia una planta de tratamiento.
- **Sistemas in-situ:** los residuos se acumulan en una fosa y son tratados en la misma planta antes de ser eliminados o pueden incluir sistemas de pequeña escala que trasladan las aguas residuales hacia otras plantas de tratamiento, situadas cerca. De este modo suelen tratarse las aguas residuales industriales, siempre y cuando se disponga de los permisos de descarga y límites de calidad. Para las aguas residuales domésticas también se pueden emplear sistemas sépticos (de montaje sencillo, aunque con la necesidad de complementar con algún otro método), o emplear estanques de estabilización o humedales artificiales.

En términos generales, todo proceso de tratamiento involucra una etapa previa de filtración, desarenado y homogeneizado. Luego, según sea la naturaleza de las sustancias a tratar, se puede aplicar un método de tratamiento primario o uno secundario. Los métodos primarios pueden abarcar la coagulación y sedimentación; en tanto que los

métodos secundarios involucran procedimientos biológicos, biorreactores y sistemas de lodos o fangos. Métodos complementarios son la desinfección con cloro o la aplicación de radiación UV [48, 49].

Procesos ampliamente conocidos para tratar contaminantes, como la adsorción con carbón activado o cloración, son eficientes, pero no para la amplia gama de contaminantes emergentes y/o recalcitrantes. Estos contaminantes aún no se encuentran suficientemente regulados en la legislación de ningún país, dado que sólo hace aproximadamente quince años han comenzado a cuantificarse en los cursos de agua y a ser distinguidos como potencialmente peligrosos. Su particularidad es que son bioacumulables, persistentes, de naturaleza refractaria y tóxica. Se encuentran en bajas concentraciones, pero pueden llegar a tener un impacto importante en los ecosistemas. Dadas estas características es que se vienen realizando considerables esfuerzos en la búsqueda de distintas alternativas que permitan removerlos [50]. Algunas de estas opciones incluyen a los procesos avanzados de oxidación (PAOs), y en algunos casos, en combinación con un sistema de tratamiento biológico. Los PAOs han demostrado ser eficientes también en la completa desinfección del agua mediante la inactivación de bacterias, parásitos y virus [51]. Sólo aplicando metodologías nuevas y avanzadas es posible lograr un nivel de descontaminación apreciable. Los países en vía de desarrollo ya implementan este tipo de tecnologías.

El interés en la aplicación de estos métodos proviene de buenos resultados que se han alcanzado a nivel laboratorio y de las excelentes expectativas para su escalado a nivel industrial. Estas tecnologías se basan en la generación de radicales libres de elevado poder oxidante (sobre todo OH^{\bullet}), capaces de atacar a la mayoría de los contaminantes orgánicos produciendo su degradación y/o mineralización (conversión de compuestos orgánicos a sustancias menos tóxicas, principalmente CO_2 y H_2O).

Los PAOs se pueden clasificar entre procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Tabla 1.3) [52]. La principal ventaja de estos, en comparación con los convencionales, radica en que los contaminantes aquí no solo cambian de fase si no que se promueve su transformación y destrucción química. De este modo, es menos factible la generación de especies intermediarias que, en algunas ocasiones, resultan más tóxicas y contaminantes que el sustrato inicial [53]. Por otro lado, luego de aplicar estas tecnologías, no son generadas grandes cantidades de lodos o barros que requieran un tratamiento posterior, y tampoco son demasiado extensos los tiempos para alcanzar la descontaminación.

Tabla 1.3. Procesos Avanzados de Oxidación [52].

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en condiciones supercríticas	Ozonización en medio alcalino
Fotólisis en UV (vacío)	Ozonización con peróxido de hidrógeno
UV/peróxido de hidrógeno	Procesos Fenton
UV/ozono	Oxidación electroquímica
Foto-Fenton	Radiólisis y tratamiento con haz de electrones
Fotocatálisis heterogénea	Plasma no térmico

Entre los principales procesos no fotoquímicos, es posible mencionar la ozonización. La misma puede ser no catalítica o catalítica. La primera se lleva a cabo en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales OH^\bullet . La producción de éstos puede ser fomentada con la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), incrementando su concentración en el medio acuoso de reacción. En el segundo caso, la actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición del ozono disuelto y la consiguiente generación de los radicales. Los principales catalizadores que se utilizan en este tipo de tecnologías son los óxidos de metales de transición (manganeso, titanio, aluminio), metales u óxidos soportados (cobre u óxido de titanio sobre alúmina), carbón activo (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM-41 o SBA-15 modificados [54]. Si bien una de las principales ventajas de estas técnicas es la capacidad de reducir la carga orgánica total de las muestras (TOC), color, turbidez, sumado al elevado poder oxidante, los equipos necesarios para llevar a cabo el procedimiento son costosos. Además, el ozono es corrosivo y tóxico, y tiene un tiempo de vida promedio que implica la necesidad de complementar el tratamiento con cloro [55].

Otra metodología en auge tiene que ver con la implementación de PAOs acoplados al uso de plasma no térmico. Los plasmas no térmicos, generados a presión atmosférica mediante descargas en gases, consisten en una mezcla de partículas cargadas (electrones e iones), radicales, átomos y moléculas excitadas, ondas de choque, ultrasonidos, radicales y radiación UV. Todas desencadenan reacciones involucradas en diferentes

PAOs en modo sinérgico. La aplicación directa de descargas al agua, para su descontaminación, presenta algunas ventajas como ser la generación *in situ* de las diferentes especies reactivas, o la generación simultánea de radiación UV. Sin embargo, el elevado costo de inversión para el equipamiento y la necesidad de un permanente mantenimiento, son algunas de las desventajas que se pueden citar [56].

A su vez, la generación de las especies radicalarias también se puede dar cuando se aplica corriente eléctrica entre dos electrodos, la oxidación electroquímica. Cuando el agua es expuesta a electrones altamente reactivos, iones o radiación (rayos X o gamma), los choques entre unas especies y otras ocasionan la formación de los OH[•]. Este proceso corresponde a las técnicas denominadas fotólisis y procesos con haces de electrones.

Como se puede apreciar, el objetivo final que persiguen estas tecnologías tiene que ver con la generación de especies radicalarias, a partir de otras especies elevadamente reactivas. Si bien aquí no se generan residuos o lodos, el consumo energético demandado es elevado. De igual modo, si la dosis de radiación es baja, se pueden generar formaldehídos y ácidos orgánicos resistentes, generando más contaminantes además de los iniciales. Finalmente, se puede mencionar la fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío y la fotólisis del peróxido de hidrógeno. Nuevamente, se trata de tecnologías que demandan un elevado consumo de energía, sumado a la utilización de lámparas de vapor de mercurio (no amigables con el medio ambiente) [57]. Esto potencia la búsqueda e indagación en otras alternativas de remediación.

Entre las tecnologías mencionadas, los procesos Fenton fueron de los primeros en lograr la oxidación de compuestos orgánicos utilizando soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas para producir especies radicalarias oxidantes. Los mismos han resultado efectivos para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes tipo azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados y formaldehído, entre otros [58]. Esta reacción entre el peróxido y los cationes hierro genera los radicales OH[•] y también los radicales HO₂[•], aunque de menor poder oxidante (Ec. 1.1 y 1.2)



Cuando los OH[•] alcanzan a la materia orgánica contaminante, se desencadena una reacción del tipo: $\text{RH} + \text{OH}^{\bullet} \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$ Ec. 1.3

El proceso es efectivo para la generación de radicales OH^\bullet , siempre y cuando se trabaje bajo condiciones de reacción óptimas, por cuanto un exceso de cationes ferrosos, por ejemplo, puede implicar un atrapamiento de estas especies. Incluso el mismo peróxido de hidrógeno puede actuar como atrapador, ya que los HO_2^\bullet generados (Ec. 1.2), pueden reaccionar según:



Por otro lado, la tasa a la cual los radicales OH^\bullet se forman, puede incrementarse mediante el uso de la radiación UV (proceso foto-Fenton), lo que provoca el aumento de la velocidad de degradación de los contaminantes [59]. Esto es debido a que se favorece la regeneración de los cationes ferrosos. Un esquema se propone en la Figura 1.1.

El proceso Fenton original es un proceso homogéneo donde todas las especies químicas se encuentran en fase acuosa. Si bien ha resultado una tecnología muy prometedora, presenta una principal desventaja asociada a los costos operacionales que implica necesitar un proceso de separación (luego del tratamiento) de los cationes de hierro solubilizados en el efluente. Esto puede significar un problema medioambiental por cuanto el hierro solubilizado puede conducir a la precipitación de hidróxidos, según sea el pH del medio. Este inconveniente se ve parcialmente resuelto con los procesos Fenton heterogéneos, donde las especies de hierro se pueden anclar en soportes dando lugar a catalizadores sólidos que pueden ser luego separados del medio de reacción.

Por otro lado, la definición de un rango de pH resulta de especial atención, desde el punto de vista operacional, dado que valores extremadamente bajos también contrarrestarían la presencia de OH^\bullet por la presencia de H^+ en el medio. Además, valores elevados de pH conducen a la hidrólisis y precipitación de Fe^{3+} , lo cual también impacta negativamente en la eficiencia del proceso, por cuanto se ve reducida la regeneración de Fe^{2+} (Ec. 1.2). [58].

Es importante mencionar que los mejores resultados de la aplicación de los procesos Fenton se han observado a bajos valores de pH (2,8-3), donde las especies de hierro presentes son más eficientes [60]. Sin embargo, la elevada acidez que debe asegurarse en los medios de reacción también genera la necesidad de un paso posterior de reajuste del pH antes de la reutilización de los efluentes tratados. Además, estas condiciones impactan negativamente en la vida útil de los catalizadores heterogéneos resultando de fundamental

importancia definir con precisión las condiciones de reacción que eviten la pérdida de estabilidad y el lixiviado del metal soportado.

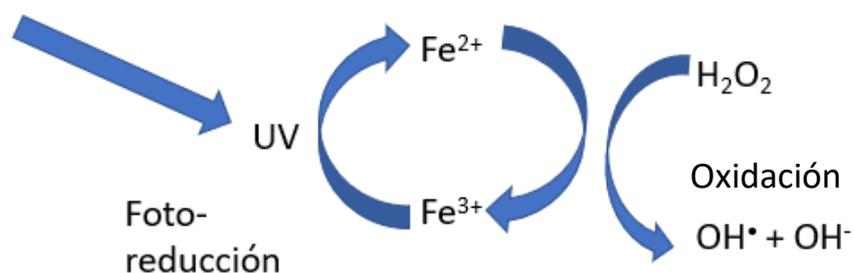


Figura 1.1. Esquema de los procesos Fenton.

Entre los PAOs mencionados en la Tabla 1.3 figura también la *fotocatálisis heterogénea* la cual es una de las tecnologías fotoquímicas de mayor interés de los últimos años. Se caracteriza por ser no selectiva, pudiendo tratarse mezclas complejas de contaminantes. Este proceso resulta eficiente cuando la carga a tratar de materia contaminante es relativamente baja a media (hasta cientos de ppm), siendo de 1 g.L^{-1} el límite máximo que puede tratarse. Se aplica en mezclas de contaminantes que resisten a los tratamientos convencionales, o cuando se trabaja con grandes mezclas en donde al menos un contaminante es persistente, recalcitrante o emergente. Entre ellos, se pueden mencionar los colorantes, fármacos, agroquímicos y pesticidas [61].

La fotocatalisis heterogénea, por otro lado, requiere sólo de la presencia de un sólido semiconductor que, al ser irradiado con energía de cierta frecuencia, induce la generación de pares “electrón/hueco” (e^-/h^+). Esto sólo es posible si los fotones que llegan a la superficie son de igual o mayor energía que la correspondiente a la separación existente entre la banda de conducción y de valencia del material que se está empleando. Cuando el sólido es alcanzado por luz cuya energía es igual o superior a la mencionada brecha energética (*band gap*) se generan los pares “electrón/hueco”. La eficiencia del proceso radica en evitar la recombinación de esas especies con carga, para que puedan reaccionar con especies adsorbidas en la superficie (como agua y oxígeno), y generar los radicales oxidantes tales como los hidroxilos (OH^\bullet) y superóxido (O_2^\bullet), entre otros. Un esquema propuesto puede ser observado en la Figura 1.2.

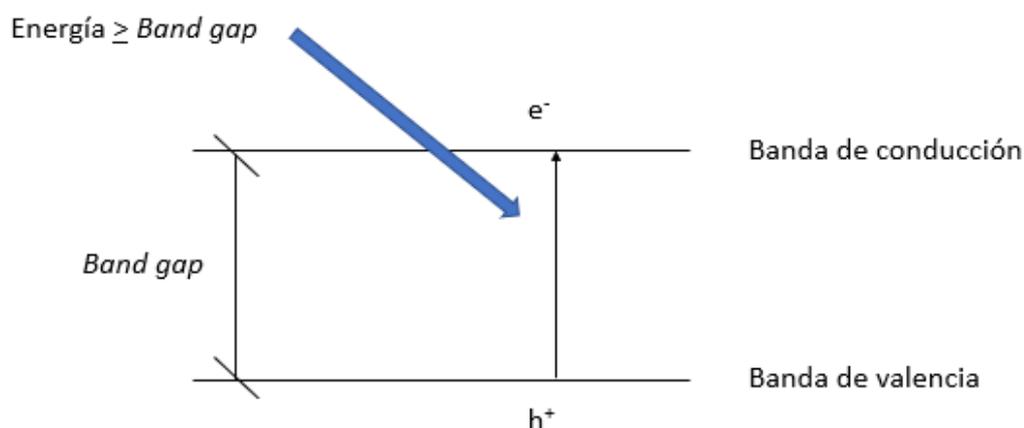


Figura 1.2. Esquema de una típica reacción fotocatalítica.

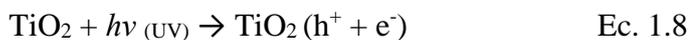
En ese momento (luego de la excitación electrónica del material) y, de acuerdo con el potencial redox (o *band gap*) del catalizador, el electrón transferido a la banda de conducción reacciona con una molécula aceptora (Ox1) adsorbida en la superficie del sólido produciendo su reducción; al mismo tiempo, el hueco positivo que se generó en la banda de valencia es transferido hacia una molécula donadora (Red2), que se oxidará. A través de las reacciones de reducción y oxidación que resultan de los pares e^-/h^+ generados, se producen especies radicalarias capaces de atacar a las sustancias orgánicas presentes en el medio para formar productos intermedios y finalmente alcanzar la completa mineralización de los mismos. El flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado [62].



Existen distintos tipos de materiales a utilizar como fotocatalizadores, entre ellos se destacan los óxidos y sulfuros metálicos. En los últimos tiempos, materiales del tipo core-shell o *Metal Organic Frameworks* (MOFs) también han despertado interés en este tipo de reacciones [63].

El sólido con el que se han obtenido los mejores resultados es el TiO_2 , el cual a su vez es requerido por la estabilidad que ofrece en cuanto a la acción química y la corrosión.

Cuando el TiO_2 absorbe radiación (UV cercano, $\lambda \leq 400$ nm), se produce la generación de pares e^-/h^+ . Estas especies fotogeneradas son las que reaccionarán luego con el oxígeno del medio de reacción y el agua (disolvente), dando lugar a la formación de los radicales oxidantes [62].



La eficiencia del proceso radica en impedir la recombinación entre los electrones y huecos generados. Para ello, se han desarrollado contables esfuerzos, desde el agregado de agentes oxidantes (como el persulfato de sodio), el agregado de sustancias que actúen como captadoras o atrapadoras de electrones y huecos, hasta la modificación del propio catalizador con especies metálicas y no metálicas [64]. Las ventajas de la fotocatalisis heterogénea, en comparación con otras tecnologías, pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Se trata de un método que destruye por completo a la materia contaminante, transformándola en productos inocuos (dióxido de carbono y agua).
- Permite tratar mezclas complejas de contaminantes emergentes, resistentes o recalcitrantes.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en el mismo proceso, no requiriendo etapas de separación posteriores.
- Si el catalizador es eficiente, no es necesario el agregado de sustancias oxidantes extras, como peróxido de hidrógeno.
- Se pueden acoplar con procesos biológicos de remediación.

Sin embargo, es importante señalar que, si bien se han conseguido resultados prometedores empleando TiO_2 como fotocatalizador en la destrucción de varias sustancias orgánicas e inorgánicas, esto sólo ha sido posible activando el semiconductor con radiación UV. Este hecho constituye una gran desventaja para los procesos fotocatalíticos desde el punto de vista medioambiental y energético. En este sentido, cuando un semiconductor sólo puede ser activado con luz UV, resulta en elevados costos

asociados a la generación de energía y limita la eficiencia del proceso bajo radiación solar o visible (de mayores longitudes de onda). Además, la radiación de alta energía produce efectos dañinos sobre la fauna acuática [65]. Finalmente, es muy importante considerar que los medios utilizados para generar luz UV han involucrado frecuentemente el uso de lámparas de mercurio de mediana y alta presión [66, 67], cuya disposición final (una vez agotadas) representan un problema ambiental adicional.

Los módulos LED como fuentes de radiación Visible, han llamado la atención en los últimos tiempos, surgiendo como un posible reemplazo a las clásicas lámparas de mercurio utilizadas en fotocátalisis (para generar radiación tanto UV-Vis o Vis). Así, Ghosh y col. estudiaron la degradación de cuatro pesticidas en solución acuosa, utilizando lámparas UV LED empleando catalizadores de TiO_2 de distintos tipos (comercial y en forma de fibras) [68]. También se ha reportado la degradación de fármacos y hasta de compuestos orgánicos volátiles en aire empleando este tipo de dispositivo también con distintos catalizadores de titania [69]. Los reportes demuestran que la versatilidad de estas lámparas y la no necesidad de aplicar refrigeración, permiten ampliar el abanico de posibilidades para diseñar sistemas de remediación ambiental en base a módulos LEDs; esto, obviamente redundaría directamente en una disminución de costos de instalación y en menor consumo energético.

La elección de uno u otro método de remediación para aplicar, dependerá fundamentalmente de la naturaleza de los contaminantes a tratar, de la concentración y procedencia de estos y finalmente de la tecnología que se requiera e instalaciones disponibles (equipamiento y consumo energético) así como del nivel de descontaminación exigido.

1.3. Nanomateriales como catalizadores para PAOs

1.3.1. Nanotecnología y nano-catálisis

La Nanociencia es la rama que estudia los fenómenos, propiedades y manipulación de la materia a escala nanométrica en el orden de 0,1-100 nm. El objeto de estudio de esta área de la ciencia radica en la manipulación de los átomos y moléculas, cuyas propiedades son distintas a la de los materiales de mayores dimensiones. De este modo, es posible mencionar a la nanotecnología como la ciencia aplicada que se enfoca exclusivamente en el diseño, producción y caracterización de estructuras, dispositivos y sistemas capaces de

demostrar propiedades nuevas o superiores, mediante la manipulación controlada de las nanopartículas [70].

La Nanocatálisis se enfoca en el diseño, síntesis y evaluación de catalizadores eficientes y selectivos que, debido a características intrínsecas al nanoescalado, presentan gran capacidad de manipulación, pudiendo diseñar a medida su composición espacial, superficial, estabilidad química y térmica.

De este modo, la nanotecnología abarca a la nanocatálisis y cobra gran importancia, [71] ya que involucra el trabajo a niveles atómicos y moleculares para lograr el diseño de materiales nanoestructurados, dispositivos y sistemas con nuevas propiedades específicas resultantes del nanoescalado o ensamblado controlado de nanopartículas. Los electrones en estos materiales se ubican en espacios muy reducidos, lo que les confiere nuevas propiedades relacionadas con los efectos cuánticos del confinamiento [72]. Particularmente, al diseñar un nuevo material que sea capaz de actuar como catalizador en fase heterogénea (sólido), se hace necesario considerar que su actividad estará estrechamente relacionada con el área específica del material. Elevadas áreas darán lugar a una mayor disponibilidad de sitios activos para la reacción bajo estudio.

1.3.2. Materiales mesoporosos de silicio

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales porosos pueden dividirse en tres categorías de acuerdo al diámetro de poro que presentan: microporosos (diámetro de poros menores a 2 nm), mesoporosos (diámetro de poros entre 2 y 50 nm), y macroporosos (diámetro de poros mayores a 50 nm).

Dentro de los materiales microporosos, las zeolitas han sido de los más utilizados en catálisis; sin embargo, estos sólidos presentan un tamaño de poro demasiado pequeño para algunas aplicaciones prácticas.

Dadas las características estructurales y de los procedimientos de síntesis, los materiales mesoporosos son efectivamente materiales nanoestructurados. A su vez, la eficiencia de los sólidos mesoporosos en las diferentes aplicaciones en que se utilizan como catalizadores está principalmente vinculada al tamaño de sus poros, una de las variables que se controla durante su síntesis.

En la década de los 90s, tanto en Japón como en Estados Unidos, se sintetizaron los primeros materiales mesoporosos de hojas plegadas (*folded-sheets*) y los correspondientes de la Mobil Oil Corporation, respectivamente. Desde entonces, la

atención ha estado centrada en el desarrollo de materiales mesoporosos de sílice, como MCM-41 y SBA-15, cuyo método de síntesis está basado en principios de Química Suave, que implican reacciones sol-gel de hidrólisis y condensación de una fuente de silicio en presencia de agregados supramoleculares como agentes directores de la estructura y en condiciones de bajas presión y temperatura [73-75].

Es importante señalar que ambos silicatos mesoporosos por sí mismos no resultan activos catalíticamente, por lo que es necesario modificarlos químicamente. Esta funcionalización química de la superficie puede ser realizada directamente durante la síntesis o mediante metodologías post-síntesis. De hecho, estos sólidos presentan un arreglo hexagonal a largo alcance de poros de tamaño definido constituyendo una estructura que ofrece la posibilidad de ser modificada con distintas especies metálicas, y de este modo convertirlos en activos para diferentes procesos catalíticos [76-78]. Particularmente, estos tamices moleculares, al funcionar como *host porous structure*, resultan ideales para ser modificados con especies efectivas y sensibles a los estímulos de la radiación [79-82], dando lugar a sólidos con prometedoras aplicaciones en diferentes PAOs.

Entre los reportes bibliográficos sobre aplicación de catalizadores mesoestructurados para PAOS, se puede mencionar el empleo de catalizadores del tipo MCM-41 modificados con hierro para la remoción de atrazina en agua empleando un proceso foto-Fenton [83]. En este caso, radiación UV-Vis es necesaria para la activación de los sólidos. A su vez, Lam y col. [84, 85] han dado cuenta de la necesidad de codopar los materiales MCM-41 con dos metales, como hierro y cobre, para lograr tratar soluciones acuosas de Ácido Naranja 7 (AO7) bajo radiación UV. Es importante remarcar que ha sido reportada en varias investigaciones [82-86] la imperiosa necesidad de llevar a cabo un estricto control del pH del medio de reacción, al trabajar con hierro en procesos foto-Fenton, efectivos a pH bajos [60]. De hecho, Gomes Junior y col. [86] realizaron un estudio profundo respecto a la relación que existe entre el pH y la presencia de hierro en el medio, concluyendo en que la degradación de ciprofloxacina fue óptima a $\text{pH} = 2,5$.

Por otro lado, también se ha reportado actividad de catalizadores MCM-41 modificados con hierro, cromo, cobalto y titanio, tanto bajo radiación UV-Vis como Vis, en el tratamiento de soluciones acuosas de AO7 [87] bajo los principios de la fotocatalisis heterogénea. Aquí es importante recalcar que, sobre las matrices de silicio, fue necesario incorporar titanio para permitir la activación de los materiales.

En todos los casos, como se puede apreciar, los catalizadores fueron efectivos bajo modificación y/o funcionalización de la superficie con distintas especies (hierro, cobre, titanio) y en general a bajos valores de pH (debido a la naturaleza de los procesos foto-Fenton), lo cual implica las desventajas ya mencionadas asociadas al tiempo de vida útil de los catalizadores. Además, los buenos resultados en cuanto a la degradación y mineralización de los contaminantes, sólo fue obtenida en la mayoría de los casos bajo radiación UV. Por lo tanto, es necesario indagar en estudios y técnicas que permitan trabajar en condiciones menos agresivas de reacción (valores de pH cercanos a la neutralidad), y a radiaciones de menor energía. De este modo, las investigaciones en esta tesis están orientadas al estudio de condiciones de tratamiento más amigables con el medio ambiente, y que además garanticen la estabilidad de los sólidos que se empleen.

1.3.3. Dióxido de titanio (TiO_2) mesoporoso

En las últimas décadas, el dióxido de titanio ha sido uno de los semiconductores más estudiados por sus propiedades fotocatalíticas, electrónicas y ópticas, su estabilidad química, baja toxicidad y costo. No obstante, son más recientes los estudios que buscan desarrollar este material con una estructura porosa que le confiera elevada superficie específica para poder ser utilizado en distintas aplicaciones. En este sentido, Antonelli y Ying [88] sintetizaron por primera vez titania mesoporosa, con un arreglo hexagonal de poros, empleando un surfactante fosfatado. Desde entonces, diversos métodos se han llevado a cabo para su obtención [89]:

- Síntesis hidrotérmica: por lo general se lleva a cabo en autoclaves, a elevadas temperaturas y alcanzando condiciones de saturación en cuanto a la presión.
- Síntesis por microondas: energía de microondas llega al reactor donde se encuentran los reactivos, y se realiza bajo un campo electromagnético.
- Síntesis sonoquímica: se trata de una cavitación, que consiste en la producción, crecimiento y colapso de burbujas en un líquido. Se trabaja a elevadas temperaturas y presiones.
- Método sol-gel: sólo requiere de la presencia de un precursor o fuente de Ti (como los alcóxidos). Conducen a la formación de estructuras mesoporosas, a partir de la hidrólisis y condensación controlada de dichos

precursores. También se utilizan glicolatos. El proceso sol gel es bien diferenciado respecto a aquel asociado a la obtención de sílice. Los precursores de titanio presentan tendencia a hidrolizar más rápido, por lo que esta etapa debe controlarse. El Pluronic P123 ha sido usualmente empleado como un agente plantilla para ayudar en este sentido.

- Método sol-gel sin el uso de plantilla: los mesoporos que se forman se encuentran en los espacios confinados que existen entre las nanopartículas que comienzan a aglomerarse durante el tratamiento hidrotérmico.
- Sílice u otro material poroso como plantilla: en este caso el exoesqueleto constituido por el material mesoporoso es utilizado como soporte para el posterior confinamiento de sus poros con las especies de Ti. Luego de eliminar selectivamente el material molde, el TiO_2 que se obtiene presenta una estructura que es la réplica de los mesoporos del material soporte.

El método que se emplee debe garantizar obtener un material mesoporoso de elevada área específica y tamaño de poro, y la remoción del agente director de estructura (si se usara) debe ser sencilla y a partir de un único proceso de calcinación.

El dióxido de titanio sin modificar, y como soporte único, ha demostrado responder a los estímulos de la radiación UV en procesos de degradación fotocatalítica, a diferencia de los materiales SBA-15 y MCM-41 que sin ser modificados carecen de actividad. Sin embargo, el dióxido de titanio no resulta activo ante la radiación visible. Por ello, muchas investigaciones apuntan a funcionalizar o modificar las estructuras de los materiales mesoporosos, tanto los de silicio como los de titanio [90], con especies que le brinden u optimicen su actividad catalítica en la aplicación específica para la cual se los está diseñando, en especial bajo radiaciones de mayores longitudes de onda. Numerosos intentos se han llevado a cabo dopando los sólidos con metales (como hierro, cobre o cromo) y en el caso de la titania, además con no metales (como carbono, nitrógeno y azufre) o moléculas orgánicas como colorantes [91-92]. La presencia de los heteroátomos en los soportes porosos de silicio y titanio no sólo da lugar al desarrollo de especies catalíticamente activas, también pueden inducir la generación de nuevos estados electrónicos, que reducen el *band gap* de los sólidos sin dopar, alterando las propiedades de transferencia de carga entre los fotocatalizadores y las sustancias presentes en el medio de reacción. Por lo tanto, todavía resulta un desafío sintetizar nanopartículas de TiO_2 con elevada área específica, que dé lugar a su modificación con especies químicas que amplíen su respuesta bajo radiación de menor energía (solar).

Finalmente, el marco teórico y referencial presentado, y la vasta experiencia y conocimiento acerca de la síntesis y modificación de materiales nanoestructurados que posee el grupo de investigación en el que se desarrolló esta tesis, hizo posible encarar el desafío de sintetizar materiales nanoestructurados mesoporosos en base de silicio y de titanio como catalizadores para procesos avanzados de oxidación aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos. En la búsqueda de tecnologías más eco-compatibles y eficientes para la remediación de la contaminación acuosa, se postuló que es posible lograr un aprovechamiento más eficiente de la radiación de menor energía mediante el desarrollo de materiales capaces de activarse con luz Visible y que además presenten elevada área para optimizar el contacto con los sustratos.

Referencias

[1] T. A. Abiye; H. Sulieman; M. Ayalew. *Environmental Geology* 58, 1 (2009) 55-59. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1490-y>.

[2] A. J. Ajiboye; A. O. Olaniyi; B. A. Adegbite. *International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research*, 1, 2 (2012) 1-9.

[3] K. Andersson; A. Rosemarin; B. Lamizana; E. Kvarnström; J. McConville; R. Seidu; S. Dickin; C. Trimmer (2016) *Sanitation, Wastewater Management and Sustainability: From Waste Disposal to Resource Recovery*. UN Environment Programme and Stockholm Environment Institute.

[4] M. Boufaroua; A. Albalawneh; T. Oweis. *British Journal of Applied Science and Technology*, 3, 4 (2013) 962-972.

[5] M. Lancaster, *Introduction to Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.

[6] La Declaración de Dublín sobre el Agua y el Desarrollo Sostenible constituye la conclusión de la *Conferencia Internacional sobre el Agua y el Medio Ambiente* (CIAMA), mantenida en la ciudad de Dublín entre el 20 y el 31 de enero de 1992, una reunión técnica previa a la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD) que se desarrolló en Rio de Janeiro en junio de 1992. La Declaración puede leerse en: http://www.xeologosdelmundo.org/files/declaracion_dublin.pdf

[7] Cepal, Río+20. <https://www.cepal.org/rio20>

[8] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

<https://www.un.org/ruleoflaw/es/un-and-the-rule-of-law/united-nations-environment-programme/>

[9] Health in water resources development. Disponible en: http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/vector/water_resources.htm.

Acceso desde 23 de setiembre 2003.

[10] PNUMA, 2017. Estrategia sobre el agua dulce 2017-2021. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Nairobi (Kenya).

[11] Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. <https://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>

[12] WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos) / ONU-Agua. 2018. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. París, UNESCO.

[13] WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos) / ONU-Agua. 2017. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017: Aguas residuales, el recurso desaprovechado. París, UNESCO.

[14] T. Sato; M. Qadir; S. Yamamoto; T. Endo, A. Zahoor. Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management*, 130 (2013) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.08.007>.

[15] M. Raghav; S. Eden; K. Mitchell, B. Witte. 2013. Contaminants of emerging concern in water.

[16] O. González; B. Bayarri; J. Acena; S. Pérez; D. Barceló. 2016. Treatment technologies for wastewater reuse: Fate of contaminants of emerging concern. Vol. 45 of D. Fatta-Kassinos, D. D. Dionysiou and K. Kümmerer (eds.), *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse: The Handbook of Environmental Chemistry*, pp. 5-37. https://doi.org/10.1007/698_2015_363.

[17] C. Tejada, E. Quiñonez, M. Peña. Revista Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Militar Nueva Granada. 10, 1 (2014) 80-101. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>.

[18] C. Swartz, S. Reddy, M. Benotti, H. Yin, L. Barber, B. Brownawell, R. Rudel. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4894-4902. <https://doi.org/10.1021/es052595+>

- [19] D. Lapworth, N. Baran, M. Stuart, R. Ward. *Environ Pollut.* 163 (2012) 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- [20] Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). *Informes Técnicos*. Vol. 3, n° 172 ISSN 2545-6636. *Industria manufacturera*. Vol. 3, n° 24 *Industria farmacéutica en la Argentina*. Segundo trimestre de 2019. ISSN 2545-6733
- [21] Barceló D. y López M. 2012. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf>.
- [22] C. Teodosiu, A. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore. *J. Clean. Pro.* 197 (2018) 1210-1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
- [23] [H. Stiborova, M. Kolar, J. Vrkoslavov, J. Pulkrabova, J. Hajslova, K. Demnerova, O. Uhlik, J. Hazard. Mater. 321 \(2017\) 672-680.](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.051)
- [24] H. Buser, T. Poiger, M. Muller. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2529-2535. <http://dx.doi.org/10.1021/es981014w>.
- [25] F. Méndez Arriaga, R. A. Torres Palma, C. Petrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin. *Water Research* 42 (2008) 4243-4248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.033>.
- [26] J. Brown, N. Paxéus, L. Förlin, J. Larsson. *Conference Paper: 5th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water*. 2007. Germany. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4244.3929>
- [27] O. González, C. Sans, S. Esplugas, *J. Hazard. Mater.* 146 (3) (2007) 459-464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.055>
- [28] M. Hernando, E. Heath, M. Petrovic, D. Barcelo. *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (6) (2006) 985-991. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0394-5>.
- [29] Sitio web: <https://revistadosis.com.ar/noticias/antibioticos-argentina-tiene-el-mayor-consumo-de-la-region-y-alertan-por-la-automedicacion.html>
- [30] A. Sophia, E. Lima. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 (2018) 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [31] X. Wen, Z. Zeng, C. Du, D. Huang, G. Zeng, R. Xiao, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, J. Wan, L. Hu, L. Yin, C. Zhou, R. Deng. *Chemosphere* 222 (2019) 865-871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.020>.
- [32] J. Serrano, M. Silva. *J. Chromatogr. A.* 1117 (2) (2006) 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.086>.

- [33] C. García-Gómez, P. Gortáres-Moroyoqui, P. Drogui. *Química Viva* 10 (2011) 96-105.
- [34] J. Gielbultowicz, G. Nalecz-Jawecki. *Ecotox. Environ. Safe.* 104 (2014) 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.02.020>.
- [35] Y. Valcárcel, F. Martínez, S. González-Alonso, Y. Segura, M. Catalá, R. Molina, J. Montero-Rubio, N. Mastroianni, M. López de Alda, C. Póstigo, D. Barcelo. *Environ Int.* 41 (2012) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.12.006>
- [36] A. Van Nuijs, S. Castiglioni, I. Tarcomnicu, C. Postigo, M. Lopez de Alda, H. Neels, E. Zuccato, D. Barcelo, A. Covaci. *Science of the Total Environment* 409 (2011) 3564-3577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.030>
- [37] A. Krein, J. Pallier, C. Guignard, A. Gutleb. *Environment and Pollution* 1, 2 (2012) 86-96. <https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.5539%2Fep.v1n2p86>
- [38] V. Cunha, K. Burkhardt, P. Wellner, M. Santos, P. Moradas-Ferreira, T. Luckenbach, M. Ferreira. *Ecotox. Environ. Safe* 136 (2017) 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.022>.
- [39] M. Scott, M. Jones. *Biochimica et Biophysica Acta* 1508 (2000) 235-251.
- [40] Basado en EPA EUA (2015 y s.f.b.) EPA Victoria (Environment Protection Authority Victoria). 2002. Guidelines for Environmental Management: Disinfection of Treated Wastewater. Victoria, Australia, EPA Victoria. www.epa.vic.gov.au/our-work/publications/publication/2002/september/730.
- [41] D. Henríquez Villa (2012). Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, Región del Biobío, Chile. Disponible en <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/102748>.
- [42] P. Carriquiriborde, A. Ronco, Y. Elorriaga, D. Marino. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 90 (2013) 397-400. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0919-x>
- [43] M. Valdés, D. Marino, D. Wunderlin, G. Somoza, A. Ronco, P. Carriquiriborde. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94 (2015) 29-33. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1417-0>.
- [44] Sitio web: <https://investiga.unlp.edu.ar/cienciaenaccion/cientificos-de-la-unlp-revelan-la-presencia-de-altas-concentraciones-de-antibioticos-en-la-cuenca-del-plata-17078>.

- [45] A. Mittal, D. Jhare, J. Mittal. *Journal of Molecular Liquids* 179 (2013)133-140. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.11.032>.
- [46] F. J. Cervantes. *Biotecnología* 12, 3 (2008) 6–20. <https://docplayer.es/79957383-Reduccion-de-colorantes-azo-por-distintos-grupos-microbianos-en-consorcios-anaerobios.html>.
- [47] Sitio web: <https://www.ucc.edu.ar/noticiasucc/la-industria-textil-en-cordoba/>
- [48] Y. Yang, Y. Sik Ok, K. Kim, E. Kwon, Y. Tsang. *Sci. Total Environ.* 596 (2017) 303-320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- [49] P. Rout, T. Zhang, P. Bhunia, R. Surampalli. *Sci. Total Environ.* 753 (2021) 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>.
- [50] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, J. Rodrigues Acevedo. *Environ. Pollut.* 255 (2019) 113140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>.
- [51] Z. Shu, J. Bolton, M. Belosevic, M. Gamal El Din. *Water Research* 47(8) (2013) 2881-2889. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>.
- [52] P. Gogate, A. Pandit. *Advances in Environmental Research* 8 (3–4) (2004) 553-597. [http://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](http://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)
- [53] G. Martínez. *Procesos avanzados de oxidación*. Capítulo III.
- [54] X. Fi, X. Liu, Y. Wen, J. Ma, Z. Wu. *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.071>.
- [55] S. Ma, X. Zuo, J. Xiong, C. Ma, Z. Chen. *J. Water Process Eng.* 32 (2019) 100956. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100956>.
- [56] S. Ma, K. Kim, S. Chun, S. Moon, Y. Hong. *Chemosphere* 243 (2020) 125377. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125377>.
- [57] Marta Irene Litter. *Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares*. Capítulo 5. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM. San Martín. 2005. 73-89.
- [58] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng. *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
- [59] A. Gharaee, M. Khosravi-Nikou, B. Anvaripour. *J. Ind. Eng. Chem.* 79 (2019) 181-193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033>
- [60] Q. Wang, S. L. Tian, P. Ning. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6334-6340. <https://doi.org/10.1021/ie500115j>
- [61] F. Nobre, F. Mariano, F. Santos, M. Rocco, L. Manzato, J. de Matos, P. Couceiro, W. Brito. *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (6) (2019) 103501. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103501>

- [62] M. Al-Mamun, S. Kader, M. Islam, M. Khan. *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (5) (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- [63] Y. Zhang, J. Zhou, X. Chen, L. Wang, W. Cai. *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 745-757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.108>
- [64] M. Khan, R. Siwach, S. Kumar, A. Alhazza. *Opt. Laser Technol.* 118 (2019) 170-178. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.05.012>
- [65] D. Häder, C. Williamson, S. Wängberg, M. Rautio, K. Rose, K. Gao, E. Walter Helbling, R. Sinha, R. Worrest. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015 (14) 108-126. <https://doi.org/10.1039/C4PP90035A>
- [66] A. Machado, A. Furuyama, S. Falone, R. Ruggiero, D. da Silva Pérez, A. Castellan. *Chemosphere* 40 (1) (2000) 115-124. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00269-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00269-6)
- [67] A. Paleologou, H. Marakas, N. Xekoukoulotakis, A. Moya, Y. Vergara, N. Kalogerakis, P. Gikas, D. Mantzavinos. *Catal. Today* 129 (1-2) (2007) 136-142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.059>
- [68] J. Ghosh, R. Sui, C. Langford, G. Achari, C. Berlinguette. *Water Res.* 43 (2009) 4499. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.027>
- [69] W. Jo, R. Tayade, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>
- [70] Sitio web: <http://www.nanopo-lis.net/subject.php?id=4343>
- [71] M. Gorman, J. Groves, J. Shrager (2004) “Societal Dimensions of Nanotechnology as a Trading Zone: Results from a Pilot Project”, *Discovering the Nanoscale*, Amsterdam.
- [72] K. Varma, R. Tayade, K. Shah, P. Joshi, A. Shukla, V. Gandhi. *Water-Energy Nexus* 3 (2020) 46-61. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.03.008>
- [73] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- [74] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. J. Kuroda. *Chem. Soc. (1993) Chem. Commun.*, 680–682. <https://doi.org/10.1039/C39930000680>.
- [75] J. Beck, C. Vartulli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmidt, C. Chu, D. Holson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), pp. 10834-10843, <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [76] C. Rizescu, B. Cojocaru, N. Than Hien, P. Huyen, V. Parvulescu. *Micropor. Mesopor. Mat.* 281 (2019) 142-147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.020>

- [77] K. Lakhi, G. Singh, S. Kim, A. Baskar, S. Joseph, J. Yang, H. Ilbeygi, S. Ruban, V. Vu, A. Vinu. *Micropor. Mesopor. Mat.* 267 (2018) 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.024>
- [78] V. Elías, N. Cuello, L. Andrini, F. Requejo, M. Oliva, G. Eimer. *J. Porous Mater.* 25 (3) (2018) 789-799. <https://dx.doi.org/10.1007/s10934-017-0492-0>
- [79] N. Banic, B. Abramovic, J. Krstic, D. Sojic, D. Loncarevic, Z. Zheleva, V. Guzvany. *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 363-371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.037>.
- [80] M. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam. *Chemosphere* 72 (2008) 644-651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.042>.
- [81] P. Kolinko, P. Smirniotis, D. Kozlov, A. Vorontsov. *J. Photochem. Photobiol. A* 232 (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.013>.
- [82] F. Martínez, G. Calleja, J. Melero, R. Molina. *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.004>.
- [83] T. Benzaquén, N. Cuello, O. Alfano, G. Eimer. *Catal. Today* 296 (2017) 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.021>
- [84] F. Lam, X. Hu. *Catal. Commun.* 8 (2007) 2125-2129. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.025>
- [85] F. Lam, A. Yip, X. Hu. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 10 (2007) 3328-3333. <https://doi.org/10.1021/ie061436b>
- [86] O. Gomes Junior, V. Silva, A. Machado, C. Sirtori, C. Lemos, A. Freitas, A. Trovó. *J. Environ. Manage.* 213 (2018) 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.041>.
- [87] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer. *Appl. Catal. A: General* 413-414 (2012) 280-291. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.019>.
- [88] D. Antonelli, J. Ying. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2014-2017. <https://doi.org/10.1002/anie.199520141>.
- [89] S. Bagheri, Z. M. Hir, A. T. Yousefi, S. Abdul Hamid, *Micropor Mesopor Mat* 2018 (2015) 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.028>.
- [90] M. Murthy, S. Tubaki, S. Lokesh, S. Rangappa. *Mater. Today Proceedings* 4 (11) 3 (2017) 11873-11881. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.106>.
- [91] E. Ovodok, H. Maltanova, S. Poznyak, M. Ivanovskaya, A. Kudlash, N. Scharnagl, J. Tedim. *Mater. Today Proceedings* 5 (9) 2 (2018) 17422-17430. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.044>.

[92] J. Díaz Angulo, A. Arce Sierra, M. Mueses, A. Hernández Ramírez, F. Machuca Martínez. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 103 (2019) 104640. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104640>.

Capítulo II:
Objetivos y Metodología

Capítulo II: Objetivos y Metodología

En este capítulo se expone el objetivo general de la presente tesis, así como los objetivos específicos que surgen de éste. También se mencionan las actividades y equipos implementados para el cumplimiento de las tareas planteadas.

2.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar materiales mesoporosos nano-estructurados basados en óxidos de silicio o titanio, y evaluarlos en Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes provenientes de la industria textil y farmacéutica. Mediante el diseño de catalizadores sólidos con propiedades específicas, se espera entonces contribuir al desarrollo de procesos tecnológicos más eficientes y sustentables para el tratamiento de efluentes contaminados.

2.2. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos se pueden mencionar:

- I. Diseñar y desarrollar materiales mesoporosos de silicio (SBA-15) y de titanio (TiO_2) y doparlos con diferentes especies que le confieran actividad y eficiencia para ser usados como catalizadores en procesos avanzados de oxidación aplicados a la degradación de contaminantes en agua.
 - a. Preparar el material silíceo puro SBA-15 y modificarlo con especies de hierro por el método postsíntesis de impregnación húmeda. Evaluar la influencia de diferentes variables de síntesis sobre el desarrollo de las especies catalíticamente activas y estables.
 - b. Sintetizar el material TiO_2 de elevada área específica, generando la mesoporosidad mediante el uso de un agente director de estructura. Modificar estas nanopartículas con especies de hierro aplicando el método postsíntesis de impregnación húmeda, en busca de mejorar la capacidad de absorción de radiación de menor energía y por lo tanto su eficiencia catalítica bajo luz visible.
 - c. Sintetizar TiO_2 mesoporoso por una ruta alternativa que no utilice agentes directores de estructura y que resulte más simple y menos costosa. Comparar con las propiedades de los sólidos obtenidos según el punto anterior. Evaluar

el posible autodopado de carbono en estos materiales, y el efecto sinérgico que surge al codopar con hierro, en busca de mejorar la respuesta de estos bajo radiación Visible.

- II. Caracterizar las propiedades estructurales, texturales, superficiales y la morfología de los materiales sintetizados y determinar la composición, presencia, tipo, estados de oxidación, entorno de coordinación y cantidad de especies metálicas (hierro) y no metálicas (carbono) presentes en la estructura.
- III. Evaluar las propiedades de los materiales sintetizados en procesos fotocatalíticos aplicados a la de remediación ambiental de contaminantes en medio acuoso.
 - a. Estudiar la actividad de los silicatos SBA-15 modificados con hierro como catalizadores para la degradación fotocatalítica del colorante azoico Ácido Naranja 7 (AO7), evaluando condiciones de reacción (pH, oxidante, tipo de radiación, etc.) que aseguren eficiencia y estabilidad.
 - b. Evaluar la actividad del TiO₂ mesoporoso modificado por ambas rutas de síntesis, descritas en los puntos I.b y I.c en un proceso fotocatalítico aplicado a la degradación del AO7, usando un reactor tubular irradiado con luz UV_{A-Vis} o únicamente Visible.
 - c. Evaluar la actividad de las nanopartículas de titania codopadas con hierro y carbono, sintetizadas según el punto I.c, en la degradación de AO7 empleando un reactor más eco-compatible, que utiliza lámparas LED como fuentes de radiación Visible. Extender la evaluación a otros contaminantes tal como fármacos (ibuprofeno, paracetamol)
- IV. Correlacionar las propiedades de los materiales, determinadas por las técnicas de caracterización, con su actividad en los procesos avanzados de oxidación aplicados.
- V. Reformular los catalizadores en función de los resultados de evaluación obtenidos, con el fin de desarrollar sólidos estables que permitan una degradación efectiva, principalmente bajo radiación Visible y en condiciones suaves de reacción.

2.3. Metodología

Para dar cumplimiento a los objetivos mencionados anteriormente, primero se procedió a indagar respecto a los métodos de síntesis existentes para obtener materiales mesoporosos de sílice y de titania. Al mismo tiempo, se investigó respecto a los modos de funcionalizar estos sólidos, con especies que permitieran llevar a cabo procesos catalíticos eficientes. En este sentido, se pueden mencionar las siguientes actividades:

Objetivo I.a: Los sólidos SBA-15 sintetizados se modificaron con especies de hierro por el método postsíntesis de impregnación húmeda. Se evaluó la influencia de diferentes variables de síntesis sobre el desarrollo de especies catalíticamente activas y estables, como la temperatura de calcinación, la polaridad del solvente utilizado (agua o etanol) y la carga de metal.

Objetivo I.b: Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 mesoporosas por un método sol-gel que utiliza P123 como agente porógeno. Estos materiales se modificaron con especies de hierro aplicando el método de postsíntesis de impregnación húmeda, en busca de una mejor respuesta bajo radiación de menor energía. Se evaluó el efecto de aplicar diferentes cargas del metal sobre la matriz de titania mesoporosa.

Objetivo I.c: Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 mesoporosas por un método sol-gel sin el uso de agentes directores de estructura. Se comparó esta síntesis con la del TiO_2 mesoporoso obtenido según el punto I.b. Se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación sobre las especies de carbono autodopantes presentes en la estructura de los sólidos obtenidos. Se estudió el efecto conjunto de incorporar una fuente de hierro en el gel de síntesis y aplicar diferentes temperaturas de calcinación, sobre un posible sinergismo entre las especies de hierro, carbono y titanio desarrolladas en los catalizadores.

Objetivo II: Se utilizaron las técnicas de caracterización que se mencionan a continuación:

- Difracción de rayos X (DRX): permitió identificar la estructura cristalina de las muestras.
- Isotermas de adsorción-desorción con N_2 : permitió efectivamente corroborar la naturaleza mesoporosa desarrollada en los sólidos sintetizados.

- Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM-TEM): permitieron indagar en la morfología de los sólidos, así como dilucidar el tipo de aglomeración entre las nanopartículas, y el origen de la mesoporosidad generada en los materiales sintetizados.

- Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD): permitió precisar, principalmente la capacidad de absorción de los fotocatalizadores. Esta técnica es fundamental, por cuanto un material que muestre absorción más allá de los 400 nm es un sólido potencialmente activo bajo luz Visible. Además, esta técnica fue utilizada para hacer un análisis de las especies de hierro formadas en las estructuras de los soportes mesoporosos (de titanio y de silicio).

- Espectroscopia IR-TF: permitió confirmar la presencia o ausencia de especies de carbono en los sólidos mesoporosos de titanio.

- Espectroscopias de Absorción Atómica (AA) y de emisión con plasma acoplado (ICP-MS): permitieron determinar la carga metálica (de hierro) efectivamente incorporada en los sólidos.

- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): permitió caracterizar los materiales mesoporosos a nivel superficial, indagando sobre el tipo de especies metálicas y no-metálicas presentes en la superficie de los mismos. Por otra parte, constituyó una de las técnicas fundamentales para poder explicar la respuesta ante la luz visible de los materiales de TiO₂ mesoporosos modificados con un autodopado de carbono. Aplicando la técnica de decapado por XPS se realizaron estudios de profundidad analizando, además del nivel superficial de las nanopartículas de TiO₂, dos niveles más internos. De esta forma se determinó cuáles son las especies activas que mejoran la eficiencia catalítica de los materiales bajo radiación Visible.

Para todos los materiales y los PAOs evaluados, los resultados de las reacciones de degradación de los contaminantes fueron correlacionados con las propiedades físico-químicas y estructurales de los sólidos.

Objetivo III.a: Los sólidos SBA-15 modificados con hierro se evaluaron como catalizadores en un proceso fotocatalítico (empleando H₂O₂ como oxidante y radiación UV_A-Vis), optimizando el pH del medio de reacción, y determinando el lixiviado de la fase metálica. Se evaluó su actividad en la degradación del AO7 utilizando un reactor tubular irradiado con lámparas de mercurio de alta presión.

Objetivo III.b: Las nanopartículas de TiO₂ mesoporoso obtenidas según lo descrito en los puntos I.b y I.c (autodopadas con carbono) se evaluaron como fotocatalizadores en la degradación de AO7 empleando radiación UV_A-Vis, y sólo visible, utilizando un fotoreactor tubular.

Objetivo III.c: Las nanopartículas mesoporosas de TiO₂ sintetizadas según el punto I.c modificadas con hierro y carbono se evaluaron en la degradación del colorante AO7 y los fármacos IBU (ibuprofeno) y PCT (paracetamol) utilizando un reactor batch construido con lámparas LED de alta potencia como fuentes de radiación de luz Visible. Se analizó el efecto sinérgico logrado por la presencia de las distintas especies de hierro, carbono y titanio sobre la eficiencia catalítica de los sólidos. En todos los casos el seguimiento de la concentración de AO7 se realizó por espectrometría de UV-Vis y en el caso de los fármacos cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Se realizó también un seguimiento del grado de mineralización alcanzado mediante medidas de carbono orgánico total (TOC), en tanto que el análisis de los intermediarios de reacción se realizó analizando los espectros completos por UV-Vis.

Capítulo III:
Experimental

Capítulo III: Parte experimental

En este capítulo se presenta la síntesis de los materiales utilizados como catalizadores en los procesos avanzados de oxidación (PAOs) aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos en agua, así como las técnicas de caracterización empleadas para conocer las propiedades físico-químicas y estructurales de los sólidos. Además, son descritos los sistemas de reacción empleados y el modo en que se llevó a cabo el seguimiento de las reacciones.

3.1. Preparación de los catalizadores

En esta tesis doctoral se sintetizaron materiales mesoporosos a base de sílice (SBA-15) y a base de titanía (TiO_2 mesoporoso) empleando el método sol-gel, procedimiento ya estudiado en el grupo de trabajo [1-3], que presenta la ventaja de encuadrarse dentro los procesos de “Química Suave”, los cuales requieren condiciones suaves de presión y temperatura y permiten el diseño de materiales a medida en función de los requerimientos de cada aplicación [3]. Es muy importante tener en cuenta que los procesos sol-gel dan lugar a la formación de una amplia variedad de materiales, cuyas propiedades se derivan de las notables modificaciones que pueden provocar ligeros cambios en las condiciones experimentales durante la síntesis, como el pH, temperatura, presión, solventes, etc. Estas características confieren a dichos procesos una extremada versatilidad a la hora de ser aplicados en el diseño a medida de materiales para aplicaciones específicas.

Los primeros materiales de estructura mesoporosa en ser sintetizados fueron los silicatos de la familia M41S desarrollados por primera vez en 1992 por la compañía Mobil Oil Corporation [4]. Desde entonces estos materiales han tenido múltiples aplicaciones, entre ellas, en la liberación controlada de fármacos, en sistemas de adsorción y separación, etc. [5-7]. Estos sólidos presentan las ventajas de poseer un arreglo ordenado de poros en su red y elevada área específica, lo cual los convierte en atractivos para depositar una gran cantidad de nuevas especies en su estructura, dando lugar a un diseño adecuado en función de la aplicación concreta en la que vayan a ser utilizados, como por ejemplo en catálisis [8].

El proceso de obtención de los materiales mesoporosos se basa en la combinación del autoensamblado de moléculas de un surfactante utilizado como agente moldeante de la estructura porosa, junto a reacciones del tipo sol-gel del precursor inorgánico (silicio, titanio, etc.). La clave de estos procesos es llevar a cabo una hidrólisis controlada, junto

con la posterior condensación del precursor que se utiliza en la síntesis. No sólo se prefiere desarrollar síntesis sol-gel por las condiciones suaves de reacción, sino además porque es factible obtener materiales con elevada homogeneidad. Un sol es una suspensión coloidal estable de partículas sólidas en un líquido; en tanto que un gel es una estructura porosa tridimensional que se expande a través del líquido (inmovilizado en esa fase sólida). Una ruta sol-gel implica entonces la conversión del sol en gel, una vez que se ha eliminado el solvente. Los precursores de las estructuras porosas que constituyen los geles suelen ser el elemento inorgánico coordinado a un ligando que tiene la función de acomplejar el elemento en un estado estable en la fase líquida, constituyendo el monómero de polimerización para la formación del gel polimérico [13, 14]. De esta manera, mediante reacciones de hidrólisis y condensación se va formando el óxido conectando los centros de los elementos inorgánicos mediante puentes oxo y generando así los polímeros en solución del elemento en cuestión.

La generación de las diferentes estructuras mesoporosas surge cuando el gel se forma en presencia de ciertas sustancias que actúan como agentes moldeantes [3] las cuales impactan directamente en el tipo de estructura, volumen y tamaño de poros obtenidos. Los agentes moldeantes utilizados para obtener óxidos mesoporosos pueden ser de distinto tipo [4], y están constituidos por moléculas que presentan tanto dominios hidrofóbicos como hidrofílicos, los cuales provocan que los surfactantes en solución puedan formar micelas. Entre estos agentes moldeantes se pueden mencionar surfactantes iónicos como ciertas aminas alquílicas de cadena molecular larga (bromuro de dodecil o hexadecil trimetil amonio, entre otras) o no iónicos como el Pluronic 123 (P123). Cuando la concentración del moldeante en el medio supera la “concentración micelar crítica”, sus micelas interactúan de diferente manera dando lugar a arreglos regulares. Este proceso de ordenamiento de las moléculas sin influencia externa se denomina auto-ensamblado y depende del tipo de solvente y concentraciones.

El precursor inorgánico del óxido mesoporoso que se pretende formar, polimerizará sobre las micelas auto-ensambladas del surfactante a través de reacciones de hidrólisis y condensación. De esta manera el ordenamiento de los poros del óxido replicará la organización micelar del agente director de estructura utilizado.

Dependiendo del óxido inorgánico mesoporoso que se busque serán las diferentes condiciones de síntesis. Es sabido que la velocidad del proceso se controlará manipulando condiciones de reacción como son: tipo de precursor del elemento, solvente, pH y concentraciones de los reactivos utilizados. Un control preciso de estas variables

permitirá entonces definir el tamaño, la forma y la química superficial de los polímeros inorgánicos y por lo tanto las propiedades del material obtenido.

3.1.1. Síntesis de un material mesoporoso en base a siliceo y su funcionalización: SBA-15

Además de los silicatos de la familia M41S, con el tiempo fueron descubiertos y propuestos otros materiales de naturaleza semejante también a base de sílice, entre los que se encuentran los sistemas HMS, KIT-6, y SBA-15 [9-13].

Particularmente, los sólidos SBA-15 pueden ser obtenidos a partir de una ruta de síntesis sol-gel que utiliza al Pluronic P123 como surfactante no iónico. Este es un copolímero tribloque cuya masa molar es 5800 g/mol y comprende bloques poli (óxido de etileno) (PEO) y poli (óxido de propileno) (PPO) los cuales se alinean de la siguiente manera: PEO-PPO-PEO. El bloque PPO es hidrofóbico y el PEO hidrofílico y se ha reportado que las micelas están formadas por un núcleo de PPO y una corteza de PEO [12].

En este trabajo de tesis se sintetizaron sólidos SBA-15 empleando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de silicio y Pluronic P123 como surfactante o agente director de estructura. La utilización de este agente plantilla da lugar a materiales con un elevado tamaño promedio de poros, paredes gruesas y una estabilidad estructural considerable [15].

En un procedimiento de síntesis típico el agente director de la estructura fue disuelto en una solución 2 M de HCl bajo agitación a 40°C. Una vez disuelto el P123, el TEOS fue añadido gota a gota a esta solución manteniéndose el gel bajo agitación a 40 °C por 4 h. Luego, la mezcla se dejó envejecer sin agitación a la misma temperatura durante 20 h y a 80 °C por 48 h. Después de este tratamiento, el sólido se recuperó, lavó y secó a 60 °C. Finalmente, para eliminar la plantilla orgánica, el sólido se sometió a calcinación con una rampa de 1 °C/min hasta 500 °C manteniendo esta temperatura por 8 h.

En la búsqueda de funciones activas específicas para la generación de radicales oxidantes para la degradación de las moléculas orgánicas mediante procesos avanzados de oxidación, los materiales sintetizados se modificaron con hierro por el método de impregnación húmeda. Para ello se usaron soluciones del precursor metálico (nitrato férrico) en diferentes concentraciones según la carga nominal que se busca depositar. La matriz fue dispersada en la solución que contiene el precursor metálico, siendo luego el

solvente (agua o etanol) lentamente eliminado mediante evaporación en un dispositivo rotatorio (mostrado en Figura 3.1). El sólido resultante se secó y sometió a un proceso de calcinación evaluando una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 500 °C manteniendo esta temperatura durante 8 h y de 3 °C/min hasta 350 °C manteniendo esta temperatura durante 3 h.



Figura 3.1. Evaporador rotatorio para impregnar los catalizadores. Recuperado y modificado de <https://es.aliexpress.com/item/32760995182.html> [16]

En la Figura 3.2 se representa un esquema general de la síntesis de SBA-15 modificada con hierro.

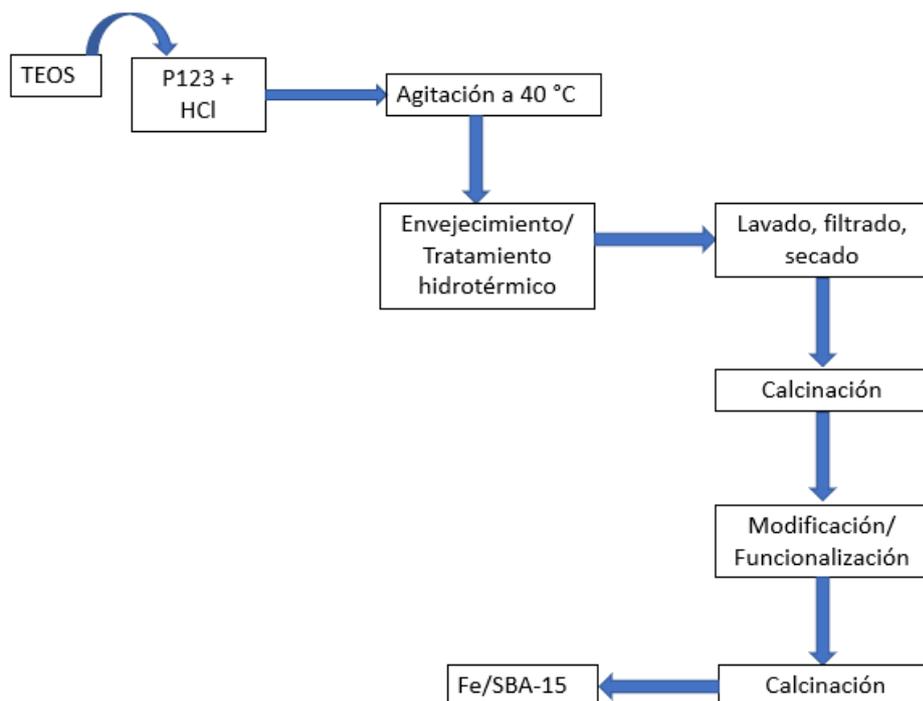


Figura 3.2. Esquema del procedimiento típico de síntesis de SBA-15 funcionalizada.

3.1.2. Síntesis de materiales mesoporosos de titanio (TiO_2) y su funcionalización

3.1.2.1 Método utilizando agente moldeante

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los compuestos más estudiados a nivel mundial debido a sus propiedades electroquímicas, y fundamentalmente debido a sus bajos costos, estabilidad química y baja toxicidad [17]. Si bien se ha reportado su uso en aplicaciones catalíticas, en general presenta bajas áreas específicas ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) y dado que las partículas presentan un diámetro muy pequeño (menor a 100 nm) pueden suceder problemas de aglomeración resultando en una ulterior reducción de su superficie disponible [18]. Es por esto por lo que, a raíz del descubrimiento de los materiales mesoporosos silíceos (mencionados en el punto anterior de este capítulo), comenzó a llamar la atención la posibilidad de sintetizar otros óxidos mesoporosos distintos al silicio. Estos, además de ofrecer las propiedades intrínsecas del óxido en sí, presentarían las ventajas propias de los sistemas porosos [19].

Existen distintos métodos para la obtención de la titania mesoporosa, entre los que se incluye, además de la metodología sol-gel ya mencionada, el procesado por

microondas o la síntesis sonoquímica. Dado que las condiciones que estos dos últimos procedimientos exigen (condiciones agresivas o equipamiento complejo) en este trabajo de investigación se optó por la síntesis clásica sol-gel [20, 21]. Tal como se explicara anteriormente, los nanomateriales obtenidos mediante esta ruta provienen de la evaporación del solvente de un gel, que previamente fue un sol. Los alcóxidos metálicos son la fuente del metal principal de la red (en este caso titanio), que al reaccionar con agua desencadenan una hidrólisis, seguida de una policondensación. Aquí los solventes se evaporan del gel, quedando las nanopartículas o xerogeles, los cuales luego de ser sometidos a otros tratamientos térmicos dan lugar a las nanopartículas mesoporosas de elevada área específica y diámetro de poro [22]. El proceso, en términos generales, puede resumirse en el siguiente esquema:

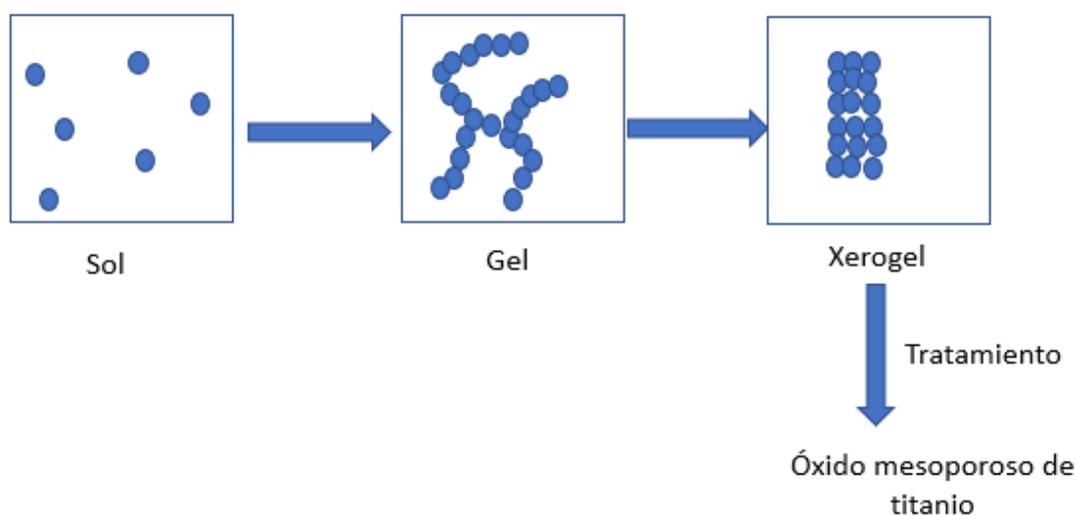


Figura 3.3. Esquema general de síntesis sol-gel de un óxido mesoporoso de titanio [22]

En el primer método de síntesis aplicado para obtener nanopartículas de TiO_2 mesoporosas se empleó n-butóxido de titanio (TBOT) como fuente de titanio y Pluronic 123 (P123) como surfactante o agente director de estructura. La matriz mesoporosa de TiO_2 se preparó utilizando etanol como disolvente y ácido acético para el ajuste del pH de manera de asegurar que la síntesis se produzca en condiciones ácidas. Acá es importante destacar que la síntesis de la titania mesoporosa requiere de condiciones ácidas, ya que elevados valores de pH del medio de reacción se derivan en una muy veloz precipitación de los óxidos de este metal. Así, el surfactante fue disuelto en etanol, y luego agregado a la solución de TBOT en ácido acético. Luego de dejar el sistema bajo agitación

a temperatura ambiente, el gel fue sometido a tratamiento hidrotérmico y presión autogenerada a 85 °C durante 48 h. Finalmente, el material se recuperó por filtración, se lavó, y para eliminar el agente plantilla, se sometió a un tratamiento final de calcinación a 450 °C durante 4 h. Como se mencionó anteriormente, la titania es un semiconductor que sólo responde a radiación de alta energía (luz UV). Con el fin de extender la fotosensibilidad de la titania sintetizada hacia el rango de Visible del espectro electromagnético la misma se funcionalizó con hierro por el método de impregnación húmeda. De esta manera se espera obtener un sólido que pueda ser activado con luz de menor energía y que actúe como un fotocatalizador eficiente capaz de generar radicales oxidantes para degradar los sustratos orgánicos bajo luz Visible. Para ello se emplearon soluciones del precursor metálico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en diferentes concentraciones según la carga nominal que se busca depositar. Siguiendo el método de funcionalización explicado en la Sección 3.1.1, el sólido mesoporoso se dispersó en esta solución para luego evaporar el solvente en un evaporador rotatorio (Figura 3.1). El sólido resultante se secó a 60 °C y calcinó a 450°C durante 4 h.

En la Figura 3.4 se muestra un esquema general de la metodología empleada para sintetizar las nanopartículas de TiO_2 mesoporosas utilizando agente moldeante y modificadas con hierro.

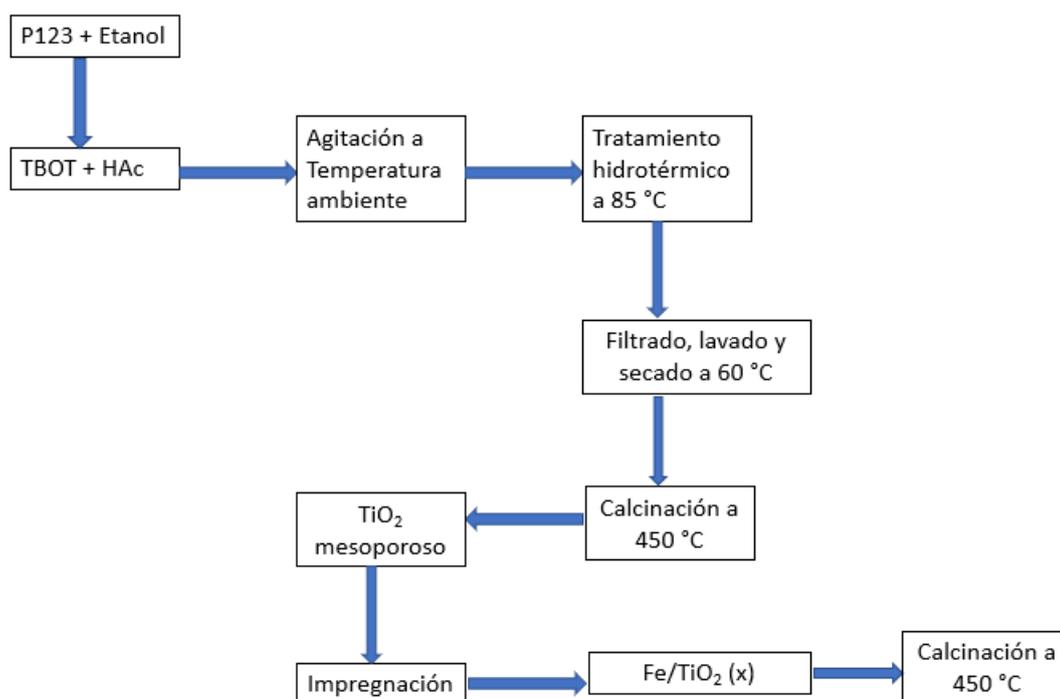


Figura 3.4. Esquema de síntesis para obtener titania mesoporosa utilizando un agente director de estructura.

3.1.2.2 Síntesis de TiO_2 utilizando una ruta alternativa eco-compatible

Esta segunda alternativa para la síntesis de un material mesoporoso a base de titania emplea la misma fuente de titanio que en el caso anterior. La principal diferencia radicó en la no utilización de un agente plantilla o director de estructura. Simplemente, una vez obtenido el sistema compuesto por los solventes y el TBOT, se continuó con las etapas de envejecimiento y tratamiento hidrotérmico a 180 °C. El sólido fue recuperado mediante lavado y filtración. Como no existe agente orgánico para eliminar, se puede prescindir de la etapa final de calcinación a elevadas temperaturas. No obstante, resultó interesante analizar (como se analizará en los Capítulos VI y VII) qué sucede a temperaturas intermedias de calcinación, y qué efecto tiene sobre las especies activas remanentes el aplicar este proceso. Las nanopartículas mesoporosas obtenidas por esta ruta fueron también modificadas con hierro por el método de incorporación directa de la fuente del metal en el gel de síntesis. Para esto se añadió una cantidad suficiente de un precursor orgánico de hierro (acetilacetonato férrico) al gel de síntesis, con el fin de alcanzar un contenido de hierro del 0,1 %p/p en todos los materiales. Los detalles de esta novedosa metodología de síntesis desarrollada en esta tesis serán abordados en más profundidad en el Capítulo VII. En la Figura 3.5 se muestra un esquema general del procedimiento aplicado.

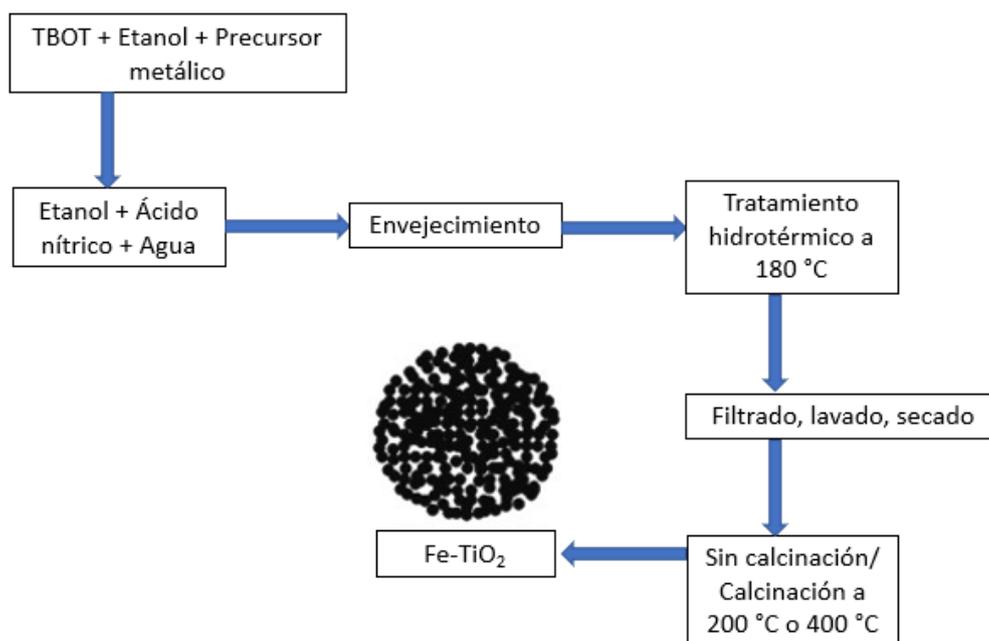


Figura 3.5. Esquema de síntesis para obtener titania mesoporosa sin usar surfactante y modificada con hierro por el método directo.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales mesoporosos SBA-15 y TiO₂.

Reactivos utilizados	Abreviatura	Marca	Pureza (%) / Grado	Uso	Fórmula Química
Tetraetoxisilano	TEOS	Aldrich	98	Precursor o fuente de silicio	Si(OC ₂ H ₅) ₄
N-butóxido de titanio	TBOT	Aldrich	97	Precursor o fuente de titanio	Ti(OBu) ₄
Pluronic P-123	P123	Aldrich		Agente director de estructura	(C ₃ H ₆ O·C ₂ H ₄ O)*x
Ácido clorhídrico	HCl	Cicarelli	Pro-análisis 36	Hidrólisis y ajuste de pH	HCl
Ácido nítrico	HNO ₃	Cicarelli	Pro-análisis 65	Solvente del precursor metálico	HNO ₃
Ácido Acético	HAc	BioPack	99,7	Solvente	CH ₃ COOH
Alcohol etílico	Et (OH)	Cicarelli	Pro-análisis 99,5	Solvente	C ₂ H ₅ (OH)
Nitrato de hierro (III)	Fe(NO ₃) ₃	Aldrich	98	Fuente de hierro	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Cloruro de hierro (III)	FeCl ₃	Aldrich	98	Fuente de hierro	FeCl ₃ ·6H ₂ O
Acetilacetonato de hierro (III)	Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	Aldrich	97	Fuente de hierro	Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃

3.2. Métodos de Caracterización

A continuación, se describirán brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores sintetizados.

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda λ , con una sustancia cristalina. Es una técnica de carácter cuali/cuantitativo que se basa en la dispersión del haz por parte de los átomos de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. La difracción de rayos en una muestra policristalina permite la identificación de fases cristalinas de las sustancias presentes en la misma. Cada sólido cristalino posee un difractograma que le es propio. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc, se realizan por difracción de rayos X [23, 24].

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ec. 3.1), que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por el cristal.

Si se considera que el material está compuesto por planos paralelos, moléculas o átomos separados una distancia d entre sí, la diferencia en el camino de un haz reflejado en un plano, y el reflejado en el plano siguiente, será $2d \sin \theta$.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. 3.1}$$

n : orden de reflexión

λ : longitud de onda incidente (Cu K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

d : distancia interplanar

θ : ángulo de reflexión

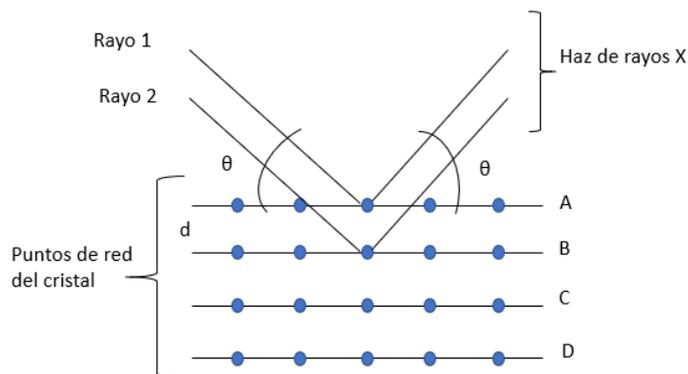


Figura 3.6. Condiciones de Bragg, d es la distancia interplanar

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra en forma de polvo colocada en el centro óptico de un goniómetro y un detector de radiaciones ubicado sobre el borde del sistema angular. El portamuestras gira en torno a su eje θ con una velocidad α . El haz de rayos X es colimado por un juego de rendijas de divergencia, y el barrido se realiza de manera sincronizada para garantizar la geometría θ - 2θ . El haz difractado es tomado por el detector de radiaciones cuando son alcanzadas las condiciones de Bragg. Los equipos de difracción de rayos X son tales que siempre está garantizado el perfecto sincronismo del giro entre la muestra, la rendija y el detector. En esa posición se realiza el registro del número de cuentas y entonces, se desplaza el contador a un nuevo ángulo 2θ para realizar una nueva medida. El número de cuentas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de los rayos X que inciden en el detector. Un difractograma es la gráfica de esta intensidad en función de 2θ . En esta tesis los difractogramas de rayos X fueron recolectados en el rango de alto ángulo ($2\theta = 20$ - 80°) para los materiales a base de dióxido de titanio y silicio, y en el rango de bajo ángulo ($2\theta = 0,5$ - 6°) para estos últimos.

Las medidas fueron realizadas en un equipo PANalytical X' Pert Pro perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físico-química de la Universidad Nacional de Córdoba y el CONICET. El equipo cuenta con lámpara de cobre de voltaje y corriente variable (máx.: 40 kV; 40 mA) y filtro de níquel. La radiación es Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para los materiales de TiO_2 , la técnica fue utilizada para verificar la existencia de la fase cristalina formada (anatasa o rutilo), ya que cada una presenta un difractograma característico donde aparecen señales asociadas a los distintos planos cristalográficos correspondientes a su estructura. También, aplicando esta técnica, se pudo determinar la

presencia o ausencia de fases cristalinas asociadas a otros elementos incorporados en ambas matrices mesoporosas (SBA-15 y TiO₂ modificados con hierro).

En el caso de los materiales SBA-15, el análisis a bajo ángulo permitió identificar su estructura en cuanto al tipo de arreglo de los poros y el nivel de ordenamiento estructural.

3.2.2. Dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS, por sus siglas en inglés) se trata de una técnica basada en analizar la dispersión de los rayos X en un material, cuando sobre este incide un haz a ángulos cercanos a cero. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones de la muestra, los cuales emitirán radiación. Cuando las ondas interfieren constructivamente, se detectará un máximo de intensidad a 2θ . Los materiales de dimensiones nanométricas mostrarán estos máximos a ángulos pequeños.

Las principales aplicaciones de esta técnica consisten en determinar distribuciones de tamaño de nanopartículas, tamaño de poros, relación superficie-volumen, distancias características o parámetros en materiales que gozan de un determinado orden estructural, etcétera. El método es no destructivo y no requiere demasiada preparación previa de las muestras.

Se estudia la forma de la curva de dispersión, para lo cual hay que tener en cuenta ciertos factores como la forma del ente dispersante y la distribución electrónica.

En esta tesis, la técnica fue utilizada para analizar el orden estructural y otros parámetros geométricos de los sólidos SBA-15 presentados en el Capítulo IV. Las medidas fueron llevadas a cabo en un equipo XENOCSS con una radiación del tipo K α de cobre (longitud de onda = 1,54 Å). Se utilizó un detector Pilatus 100 K con una distancia de detección de muestra de 521 mm. El tiempo de adquisición de cada patrón fue de 30 min. Se obtuvieron curvas unidimensionales mediante la integración radial del patrón isotrópico 2D utilizando el software Foxtrot. Las muestras se colocaron entre dos ventanas Kapton® en un soporte adecuado para polvos. Los ensayos fueron realizados en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata.

3.2.3. *Isotermas de adsorción/desorción con N₂*

La isoterma de adsorción de N₂ está basada en el estudio de las cantidades de gas (adsorbato) que son adsorbidas por un sólido (adsorbente), en función de la presión relativa del gas a temperatura constante. La curva característica de estas medidas de cantidad de volumen de gas adsorbido por el sólido en función de la presión relativa (P/P_0), es la isoterma de adsorción. A partir de cada isoterma obtenida, se puede conocer el volumen de gas adsorbido a una determinada presión, y a partir de esa información calcular el área específica, el volumen de poros y el tamaño medio/distribución de diámetro de los poros de la muestra [24]

La adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido poroso puede ser descrita a partir del modelo de Langmuir, quien define al proceso de adsorción como un fenómeno en monocapa. El gas que se suele utilizar para realizar estas mediciones es el nitrógeno (N₂).

Antes de la determinación de una isoterma de adsorción es necesario desgasificar la muestra, eliminando todas las especies fisisorbidas previamente en la superficie del material bajo estudio.

El método volumétrico estático es el usado normalmente y se basa en medir el volumen de gas adsorbido en la muestra cuando se produce una disminución de la presión en la fase gaseosa. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y con la aplicación de las leyes de los gases.

Siempre que se mencione la existencia de una isoterma de adsorción, es posible mencionar la isoterma de desorción. Una vez alcanzadas, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/P_0 . La curva resultante es la isoterma de desorción. La diferencia entre la curva de adsorción/desorción se conoce como curva de histéresis. Este ciclo de histéresis es propio y característico de la estructura porosa del sólido y existen diferentes clases. La IUPAC resume principalmente seis casos de isotermas de adsorción y cuatro tipos de ciclo de histéresis (Figura 3.7) [25].

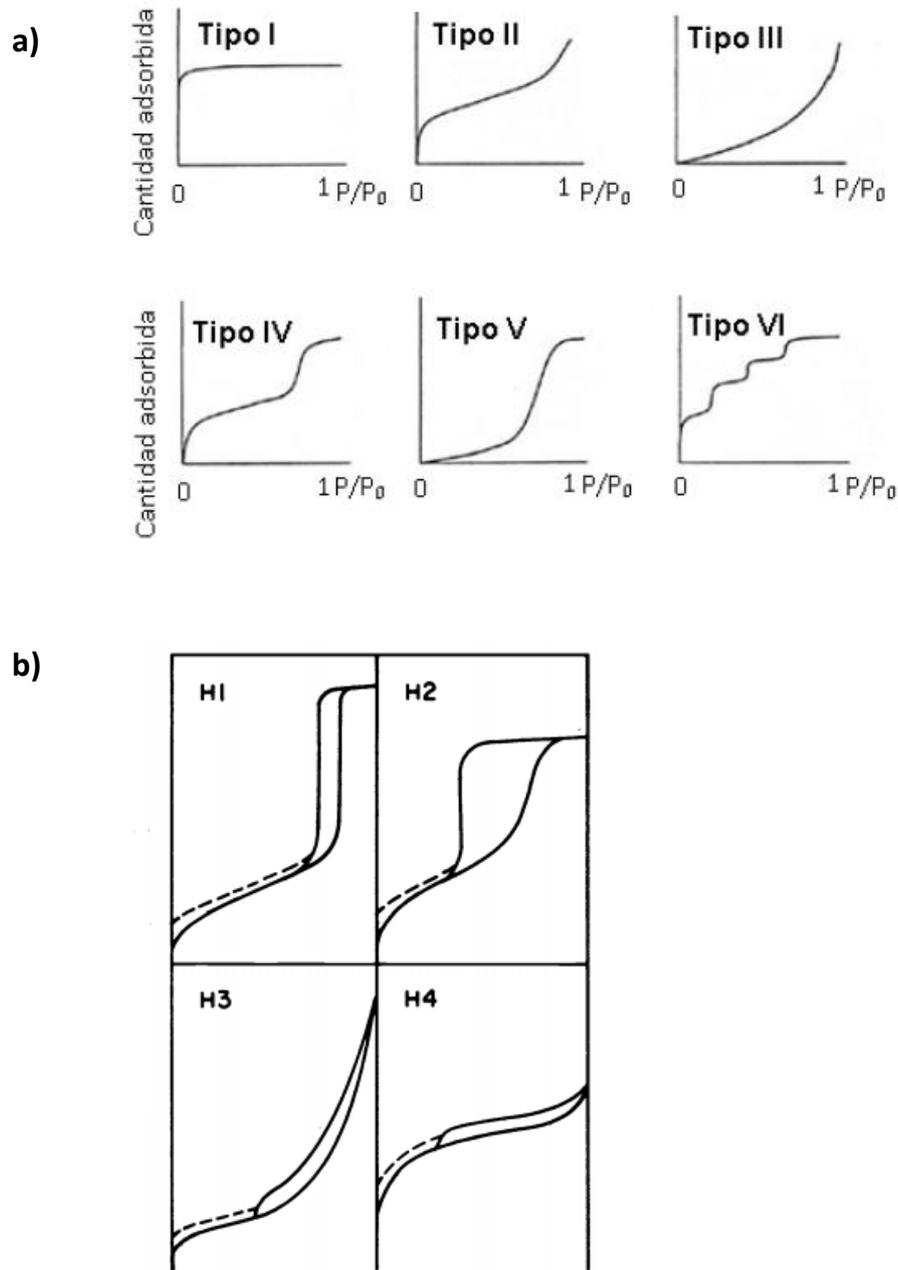


Figura 3.7. a) Tipos de isothermas de fisisorción de N_2 b) Tipos de ciclos de histéresis.

Para la medida de área específica, se utiliza el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Para su desarrollo se tienen en cuenta algunas consideraciones:

- Se siguen las premisas del modelo de Langmuir en cuanto a la adsorción mediante monocapas.

- Se considera que todos los sitios de adsorción presentan la misma energía superficial, e iguales posibilidades de adsorción.

- Los modelados se resumen a una ecuación matemática que permite calcular el volumen de la monocapa adsorbida, para luego finalmente conocer el área específica.

Los datos experimentales del volumen adsorbido frente a las presiones relativas permiten conocer la distribución de los diámetros del poro del material. El método se basa en considerar que los vapores condensan en los espacios reducidos por un efecto capilar. Los datos experimentales son conducidos a una ecuación matemática, de la cual deriva el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [26].

Para los materiales sintetizados en esta tesis se reconoció la presencia de la naturaleza mesoporosa principalmente a partir del tipo de isoterma encontrado. Luego, en función del ciclo de histéresis observado, se pudo inducir el proceso de llenado de los mesoporos, o el tipo de interacción adsorbente-adsorbato.

Las mediciones fueron realizadas en dos equipos: Micromeritics Tristar II 3020 V1.03 (V1.03) (Capítulos IV y V), y ASAP 2020 (Capítulos VI y VII) también de Micromeritics, pertenecientes al Laboratorio de Nanomateriales (Universidad de Concepción, Chile) del Centro Núcleo Milenio; y al Laboratorio SECEGRIN (CONICET-Santa Fe), respectivamente. En todos los casos, las muestras fueron desgasificadas antes de realizarse las mediciones. El tratamiento de desgasado implica calentar en vacío las muestras a 300 °C (para los materiales SBA-15) y no más de 100 °C (para los materiales de TiO₂) durante 3 h. El propósito es eliminar los gases, moléculas adsorbidas o humedad, que puedan interferir con las mediciones.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

Para los dos tipos de estructuras mesoporosas sintetizadas, las características relacionadas a la morfología, dimensión y ordenamiento de los poros como también, aquellas relacionadas a la morfología y superficie externa fueron analizadas mediante el estudio de imágenes TEM y SEM. Si bien en ambas técnicas se utiliza un cañón donde se genera un haz de electrones y se cuenta con lentes condensadoras y de objetivo y con un sistema de vacío, la diferencia entre ambas radica en la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada técnica sea

distinta. Mientras que mediante TEM es posible indagar en el tipo de estructura mesoporosa, con SEM se puede conocer la morfología superficial.

3.2.4.1. *Microscopía electrónica de barrido (1.2. EM)*

El estudio consiste en barrer la superficie y analizar las distintas señales:

- Electrones retrodispersados: dan cuenta de la composición superficial.
- Electrones secundarios: son de baja energía y pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria, para obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Aquí se realiza un análisis topográfico.
- Rayos X: son generados cuando el haz de electrones interactúa con los átomos del material. De este modo, se obtiene información sobre el tipo de elemento y su concentración superficial. La espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) es una técnica directamente asociada al análisis superficial que se realiza mediante SEM. Dado que ningún elemento tiene exactamente el mismo espectro de emisión de rayos X, el mismo puede utilizarse para medir su concentración en la superficie [27].

En esta tesis, las imágenes SEM fueron tomadas utilizando un equipo JEOL JSM–6380 LV (20 kV). Un metalizado de oro fue realizado sobre los materiales SBA-15 para aumentar su naturaleza conductora. Los análisis fueron realizados en Laboratorio de Nanomateriales (Universidad de Concepción, Chile) del Centro Núcleo Milenio.

En el caso de materiales del tipo SBA-15 el estudio permitió evaluar la alteración en la forma de las partículas y agregados según el solvente utilizado y la carga de metal incorporada.

En el caso de los materiales de titania, mediante SEM se buscó también evaluar la diferencia en cuanto a la morfología de las partículas dependiendo de la ruta de síntesis aplicada (con o sin agente moldeante de estructura).

3.2.4.2. *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Un microscopio electrónico de transmisión permite generar una imagen bidimensional de una muestra delgada al hacer incidir sobre ésta un haz de electrones de alta energía, en un sistema de vacío que impide que estas partículas negativas puedan ser desviadas. El preparado de las muestras implica que las mismas sean lo suficientemente

delgadas como para poder ser atravesadas por este haz, el cual debe atravesar dos lentes magnéticas en el equipo que lo conducen y enfocan, antes de impactar finalmente sobre los materiales depositados sobre una rejilla de cobre (Figura 3.8). Es importante aclarar que las muestras son reducidas a gotas (luego de ser suspendidas en una solución) y éstas son llevadas a la rejilla [28]. La imagen se hace visible cuando el haz de electrones llega a una pantalla fluorescente en la base del equipo.

En esta tesis se utilizó un equipo JEOL Model JEM-1200 Sistema EXII, equipado con un analizador EDS, Noran Instrument, Inc. Modelo 611K-3SSS, siendo 120 kV el voltaje de trabajo. Los análisis fueron realizados en Laboratorio de Nanomateriales (Universidad de Concepción, Chile) del Centro Núcleo Milenio.

Con esta técnica, se indagó respecto a la estructura mesoporosa de los materiales de TiO_2 , y se pudo inferir sobre el posible origen/ruta de formación de dicha mesoporosidad.



Figura 3.8. Microscopio electrónico de transmisión [28].

3.2.5. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP)

La espectroscopía de emisión atómica es una técnica usualmente utilizada para la determinación de trazas de elementos en muestras. La técnica se basa en la medición de la línea espectral emitida por los átomos excitados en un plasma de argón, generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. Los principales elementos de un equipo de determinación de ICP son: una antorcha o lámpara energizada por un campo de radiofrecuencias; un acelerador de los iones creados producto

de la ionización del argón; un nebulizador por donde se introduce la muestra que posteriormente será excitada por los iones [29].

En esta tesis, los análisis de ICP de las diferentes muestras sintetizadas se llevaron a cabo en un equipo ICP-Optima 2100 DV Perkin Elmer en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-UNL-CONICET).

3.2.6. Espectroscopía de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

La espectroscopia de UV-Vis RD se trata de una técnica que se basa en la capacidad que tienen algunos materiales para absorber radiación e interactuar con ella. La radiación absorbida por los sólidos en las diferentes regiones del espectro electromagnético provoca transiciones electrónicas en las especies desarrolladas en los mismos que dan lugar a los espectros obtenidos, los cuales pueden brindar información sobre entornos de coordinación y localización de tales especies.

El fundamento de la técnica involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible (UV-Vis) por una muestra sólida, causando la promoción electrónica desde el estado basal a uno excitado tanto en moléculas, átomos o iones presentes, liberándose el exceso de energía en forma de calor. Las longitudes de onda (λ) de estudio comprenden el rango de 200 a 900 nm. Cuando una radiación alcanza la superficie del sólido, existe un gran número de puntos de contacto en el material a distintos ángulos de incidencia; algunos rayos ocasionarán una reflexión y otros una refracción. La técnica brinda información a partir de la luz reflejada en diferentes posiciones o ángulos (reflectancia difusa) [30].

Dado que la naturaleza de los materiales que se analizan es diversa, la reflectancia difusa (RD) tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. De este modo, la espectroscopia UV-Vis RD es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales (películas, polvos inorgánicos, filtros y pigmentos). Los espectros se construyen recuperando los rayos dispersados por la muestra. Además, resultan de la medición de la reflectancia de la muestra contra la reflectancia de un material utilizado como blanco estándar, el cual suele ser sulfato de bario.

En este trabajo doctoral esta técnica fue empleada para indagar sobre la posición y los entornos de coordinación de las especies de hierro desarrolladas en las matrices mesoporosas SBA-15 y TiO₂ modificadas con este metal. Además, el análisis de los

espectros de UV-Vis RD permitió determinar la capacidad de absorción de radiación Visible por parte de los sólidos. La información obtenida fue usada para calcular el *band gap* (E_g) de los fotocatalizadores sintetizados. Para esto se consideró la teoría de Kubelka-Munck, la cual se basa en el comportamiento óptico de un material que absorbe y dispersa la radiación de determinada longitud de onda. Los datos de R (reflectancia (%)) se procesaron aplicando la Ecuación 3.2 para ser graficados en función de la energía (en eV). Así, se puede obtener el valor de E_g para cada sólido a partir de la intersección de $F(R)$ con la energía fotónica (eV) (Figura 3.9) [31, 32].

$$F(R)=(1-R)^2/2R$$

Ec. 3.2

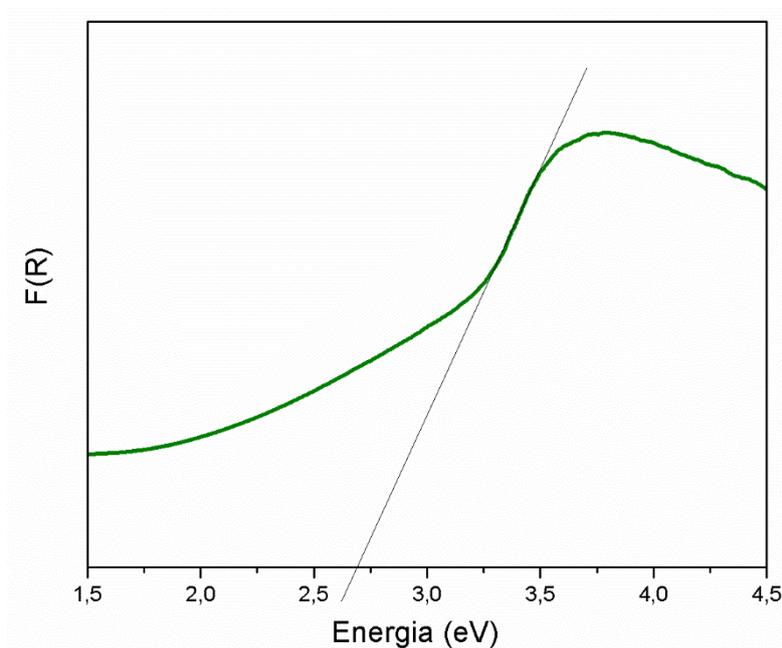


Figura 3.9. Determinación de *band gap* (E_g) de los catalizadores sintetizados.

Los espectros de UV-Vis RD de los sólidos en forma de polvo se registraron en un equipo Jasco V 650 equipado con una esfera integradora de 10 cm, propiedad del CITEQ (UTN-CONICET). Para ello se colocó el material en un portamuestras adecuado, cubriéndolo con una ventana de cuarzo y colocándolo en una abertura de la esfera integradora. En el caso de las medidas realizadas en esta tesis, previamente se determinó el espectro de un material sintético denominado Spectralon (resina termoplástica) utilizado como referencia. Luego, se procedió al análisis del material en cuestión obteniendo los espectros en % de Reflectancia en función de la longitud de onda (nm) o en función de la energía (eV) [31].

3.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza para obtener información cuali y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, particularmente a nivel superficial. Mediante esta técnica se puede determinar qué elementos se encuentran presentes, obtener información respecto a su entorno molecular y/o estados de oxidación identificar algunos grupos funcionales orgánicos, e incluso registrar perfiles a distintos niveles de profundidad en la superficie de la muestra sólida bajo estudio.

El principio de la técnica radica en el fenómeno que ocurre cuando un fotón alcanza a un electrón, le transfiere la totalidad de su energía, y el electrón es emitido con determinada energía cinética (efecto fotoeléctrico) dado que los fotones interactúan con los átomos. De esta manera esta técnica brinda información a partir de los electrones emitidos desde niveles internos con un valor de energía cinética característico. Teniendo en cuenta que la energía de enlace de un electrón depende exclusivamente del entorno químico del átomo en el que se encuentre, se hace posible dilucidar los estados de oxidación de las especies, además de conocer la composición química superficial relativa.

El proceso de fotoemisión se puede ilustrar de acuerdo con esquema presentado en la Figura 3.10 [33] y describirse a partir de la siguiente Ecuación 3.3:

$$E_B = h\nu - E_{cin} \quad \text{Ec. 3.3}$$

E_B : energía de enlace del electrón al átomo (depende fundamentalmente de la carga nuclear)

$h\nu$: energía de la fuente de rayos X (fotones)

E_{cin} : energía cinética del electrón que llega al detector

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para un nivel en particular involucrado. Debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, existe una amplia gama de energías cinéticas para los electrones emitidos. Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, también se emiten electrones Auger debido a la relajación de los iones después de la fotoemisión. Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética. El analizador se opera como una ventana que sólo acepta aquellos electrones que tienen una energía dentro del intervalo fijado, referida como la energía de paso. Los electrones se detectan como eventos discretos, y el número

de electrones para una energía y un tiempo de detección dados se almacenan digitalmente [32].

Todo instrumental de XPS debe reunir los siguientes elementos:

- Cámara de vacío: aquí los fotoelectrones viajan desde el sólido hasta el detector. La muestra, una vez ubicada en la cámara, puede ser rotada a distintas posiciones. De esta manera se puede elegir la zona a tratar.
- Fuente de rayos X: la radiación suele ser monocromatizada antes de llegar a la muestra.
- Analizador de energía de electrón.

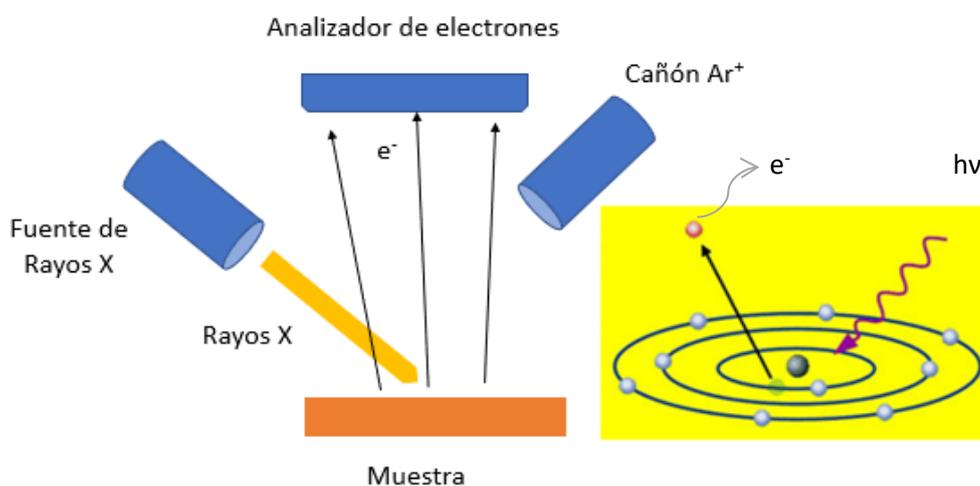


Figura 3.10. Principio de la técnica XPS. Recuperada y modificada de [TranspTema8.pdf \(uco.es\) \[33\]](#)

En esta tesis, las mediciones de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizaron en un equipo Thermo Scientific K-alpha, perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), FAMAF/UNC, Sistema Nacional de Microscopía-MINCYT (Córdoba, Argentina), que cuenta con los siguientes elementos [35]:

- Monocromador de rayos X, Al $K\alpha$, alta resolución.
- Sonda de rayos X microenfocada para imágenes del estado químico
- Óptica de visualización avanzada para una alineación precisa de características y defectos
- Fuente de iones de perfilado para estudios de profundidad enfocada para análisis de capas y multicapa.

- Fuente de neutralización para un análisis preciso de áreas pequeñas.
- Sistema de detección de 128 canales para una rápida adquisición de imágenes instantáneas en paralelo.
- El equipo puede analizar más allá del nivel superficial ya que posee un cañón de iones monoatómico y da lugar a la posibilidad de hacer estudios de profundidad [36].

En esta tesis doctoral, la técnica de XPS constituyó una de las principales herramientas para dilucidar las especies activas en los materiales de TiO₂ modificados con hierro y autodopados con carbono, y poder correlacionar la presencia de éstas a la actividad fotocatalítica observada. Uno de los principales aspectos abordados fue el análisis del rol del carbono en función de su posición en la estructura mesoporosa. El estudio permitió diferenciar los tipos de carbono que pueden estar presentes en la superficie de los sólidos de manera de evitar confusiones en torno al carbono medioambiental el cual es netamente superficial. Para esto fue necesario llevar a cabo un estudio de perfiles de profundidad en la superficie (ver Capítulo VII).

Para realizar los estudios de profundidad o decapado, anteriormente mencionados, es de gran importancia el uso de un cañón de iones de argón (Ar⁺) mediante el cual se puede erosionar la superficie del material para quitar las capas atómicas más externas y de esta manera eliminar la posible existencia de contaminación debida al contacto con el ambiente [34]. Dado que en los materiales analizados en el Capítulo VII, el principal objetivo fue dilucidar las verdaderas especies de carbono que contribuyen al efecto fotocatalítico, este tratamiento con Ar⁺ resultó fundamental para poder diferenciar éstas del carbono medioambiental. En este sentido, el cañón de iones permitió ir decapando la superficie del sólido y obtener los perfiles de XPS a distintos niveles de profundidad. Esto permitió realizar análisis comparativos respecto a la presencia de determinadas especies a través de los distintos niveles alcanzados.

En cuanto a los materiales SBA-15 (Capítulo IV) modificados con hierro, los estudios de XPS (sin realizar estudios de profundidad) se utilizaron para analizar las especies de hierro desarrolladas en las estructuras de los sólidos e inferir sobre aquellas responsables de su actividad catalítica.

3.2.8. Espectroscopia de Infrarrojo (IR-TF)

Esta técnica se fundamenta principalmente en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de una molécula cuando la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de vibración de diferentes modos, entre los que pueden encontrarse los de alargamiento y flexión.

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-TF) es una técnica, de carácter cuanti y cualitativo, que se emplea para obtener la huella dactilar molecular de una muestra que absorberá distintas radiaciones de la región del infrarrojo (IR) según los enlaces químicos y estructurales presentes en ella. La región de IR abarca tres regiones: la porción cercana ($12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), media ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) y lejana ($400\text{--}25\text{ cm}^{-1}$). De estas tres regiones, la sección media es la que más se utiliza con propósitos de identificación, funcionando principalmente cuando las sustancias que se analizan presentan diferencias estructurales.

El principio de la técnica se basa en el fenómeno que ocurre cuando la radiación alcanza a la molécula, y la energía recibida es suficiente como para garantizar la vibración en un modo determinado. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y característica de esa especie [37].

Se trata de una técnica de suma aplicabilidad en química orgánica, por cuanto es posible asignar frecuencias de vibración a grupos funcionales específicos, y en función de esto, se puede conocer la fórmula molecular de la especie.

En esta tesis, la técnica IR-TF fue utilizada para la caracterización de los materiales de TiO_2 autodopados con carbono. El propósito fue indagar en los grupos funcionales presentes según las frecuencias observadas en el espectro. Se trabajó en el rango de $3000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ puntualizando en las señales asociadas a los enlaces de carbono, como ser C-H o C-C. Para las mediciones se prepararon pastillas de los sólidos diluidos en KBr. El equipo utilizado fue un Thermo Scientific Nicolet IS10 perteneciente al CITEQ.

3.2.9. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Cuando se hace incidir un haz de luz monocromática de determinada frecuencia sobre una muestra, la mayor parte de la luz dispersada presentará la misma frecuencia que la luz incidente. Sólo una fracción muy

pequeña tendrá un cambio frecuencial. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente no es tenida en cuenta por esta técnica y sólo la luz dispersada de distintas frecuencias aportará información sobre la composición molecular del material bajo estudio.

Al incidir un fotón sobre la muestra, las moléculas (cuyos iones y átomos están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales) adquieren niveles de energía vibracional superiores no permitidos. Cuando éstas pretenden regresar a los estados permitidos liberan ese exceso de energía en forma de fotón, siendo de interés para esta técnica, aquellos fotones cuya frecuencia sea distinta la de los fotones incidentes en un principio. Así, un espectro Raman se construye representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda [38].

Esta técnica fue empleada como complemento a la técnica de difracción de rayos X para verificar la estructura cristalina anatasa de los sólidos mesoporosos de titanía autodopados con carbono. Las mediciones fueron llevadas a cabo en un equipo Confocal Horiba Jobin–Yvon LabRam HR, perteneciente al Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN), INFIQC-CONICET/UNC, Sistema Nacional de Microscopía-MINCYT, utilizando una longitud de onda de 514,53 nm con un láser al 10% de potencia y 50x el objetivo óptico. Las muestras son colocadas, en pequeña cantidad, en un portamuestras de vidrio que luego se ubica en el equipo, no requiriéndose una preparación especial.

3.2.10. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica fue utilizada en la caracterización de los materiales SBA-15 modificados con distintas cargas de hierro, con el propósito de analizar la reducibilidad (con hidrógeno) de las muestras para inferir sobre las especies metálicas generadas. [39].

Mediante esta técnica, es posible conocer el estado de oxidación de las especies desarrolladas, su nivel de dispersión y cuantificación. Dependiendo de la reducibilidad de las especies presentes en el sólido se producirán ciertos consumos del gas reductor utilizado en el experimento (H_2 en este caso) a temperaturas características. De esta manera, graficando el consumo de H_2 en función de la temperatura se obtendrá el “termograma” correspondiente.

Para las medidas presentadas en esta tesis se utilizó una mezcla reductora (5% H_2/N_2 , flujo de 20 mL/min) la cual se divide en dos partes, una pasa al detector y es usada

como referencia, y la otra pasa por la muestra. El sólido se coloca en un tubo de cuarzo en forma de U el cual se introduce en un horno cuya temperatura se controla con una termocupla tipo K. La temperatura de la muestra se mide con otra termocupla que se coloca en el interior del tubo en contacto con el sólido, el cual es calentado a una velocidad de 10 °C/min. El gas que sale luego de interactuar con la muestra es enfriado con una mezcla de hielo-sal permitiendo condensar el agua producida durante la reducción. Luego, el gas pasa a un detector que opera con una corriente de 150 mA, el cual mide la diferencia en la conductividad térmica del gas que proviene de la muestra y aquél que viene de la referencia, convirtiendo esta medida en consumo de H₂.

Las mediciones fueron llevadas a cabo en un equipo Micromeritic ChemiSorb 2720 perteneciente al CITEQ, midiendo el consumo de H₂ con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés).

3.3. Evaluaciones fotocatalíticas

3.3.1. Sistemas de reacción

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados tanto bajo radiación Visible como UV_A-Vis, se utilizaron dos reactores diseñados en el laboratorio. Los contaminantes que se estudiaron fueron el Ácido Naranja 7 (sustancia presente en efluentes que provienen de la industria textil – AO7), Paracetamol e Ibuprofeno (sustancias presentes en efluentes domésticos y de industrias de tipo farmacéutico – PCT, IBU).

3.3.1.1. Sistema de reacción tubular

En la Figura 3.11 se puede observar el reactor tubular utilizado. El mismo consiste en un tubo de vidrio de borosilicato de 0,85 L de capacidad con una pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo. Como fuente de radiación se utilizaron cuatro lámparas UV_A-Vis (Actinic BL 20 W, Philips) las cuales son colocadas alrededor del tubo. Estas lámparas emiten un espectro continuo entre 350 y 400 nm y dos bandas a 404 y 438 nm (Figura 3.12). Para evitar la dispersión de la radiación una lámina de aluminio se coloca alrededor del foto-reactor rodeando las lámparas. Para controlar la temperatura de la reacción un tubo de vidrio se colocó en el centro del reactor para permitir la circulación

de agua de refrigeración. Para esto se utilizó una bomba de recirculación y un baño termostático cuya temperatura se reguló en $20 \pm 0,2$ °C.

En las evaluaciones fotocatalíticas bajo radiación Visible llevadas a cabo con los materiales de titania, fue necesario asegurarse que sólo este tipo de radiación alcance el medio de reacción y, por lo tanto, debió excluirse la radiación UV (< 380 nm). Para esto se colocó un filtro de acrílico de 4 mm de grosor entre las lámparas y el tubo de vidrio. De esta manera, sólo dos bandas de la radiación de las lámparas quedaron disponibles para la reacción, y aproximadamente el 90% de la radiación original emitida por las lámparas fue excluido.

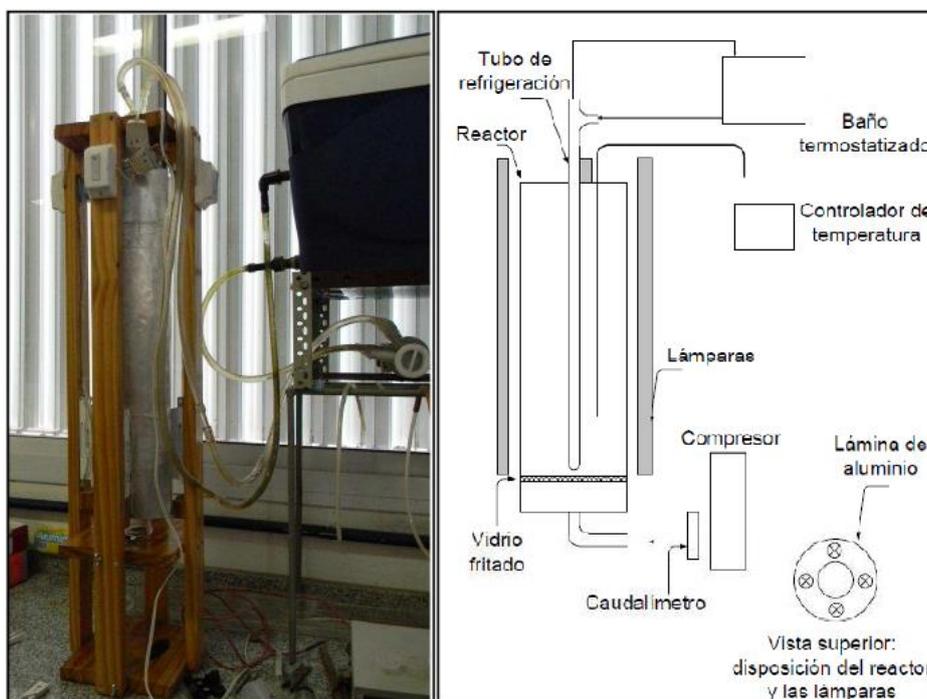


Figura 3.11. Esquema del foto-reactor tubular utilizado.

El espectro de emisión de las lámparas (obtenidas del fabricante) y el espectro de transmisión del acrílico (obtenido por espectrofotometría) se presentan en la Figura 3.12. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: para un volumen de reacción de 0,5 L se utilizó una concentración de partida del contaminante de 20 ppm, y 1 g/L de catalizador. Para asegurar una adecuada suspensión del catalizador, un flujo de aire de 1 L/min fue inyectado desde un compresor a través de la pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo de éste.

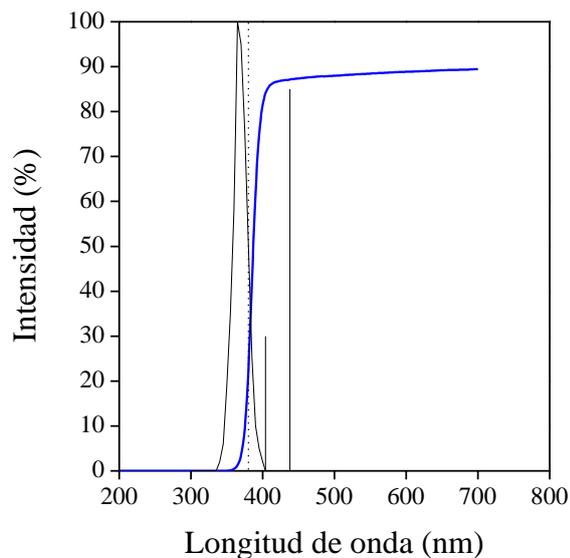


Figura 3.12. Espectros de emisión de las lámparas y de transmisión del filtro de acrílico.

Antes de realizar la carga en el reactor tubular y permitir la llegada de la radiación a la solución, la suspensión formada por la solución del contaminante y el catalizador fue agitada en la oscuridad bajo flujo de aire por 45 min para garantizar el equilibrio de adsorción – desorción. Luego de este periodo, una muestra inicial fue extraída para poder calcular la concentración inicial (C_0) del contaminante y entonces empezar a irradiar la suspensión dando inicio a la corrida experimental. Se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo para hacer el seguimiento de la degradación del sustrato bajo estudio.

3.3.1.2 Sistema de reacción con módulos LED

Con la idea de diseñar un sistema de reacción más eco-compatible, que permitiera realizar las evaluaciones de los sólidos bajo radiación Visible, se construyó un nuevo foto-reactor que utiliza módulos LED como fuente de radiación (Figura 3.13). Este dispositivo iluminado por estos módulos de alta potencia fue construido en el CITEQ durante el desarrollo de este plan doctoral con el objetivo de utilizarse en las experiencias bajo radiación Visible con los sólidos de TiO_2 aut dopados con carbono y modificados con hierro. La iniciativa surge a partir de la tendencia actual de utilizar dispositivos LED como reemplazo a las fuentes tradicionales de radiación, principalmente por su mayor eficiencia energética, vida útil, flexibilidad y eco-compatibilidad con el medio ambiente por cuanto no requieren de la presencia de metales pesados [40]. De hecho, ya existen

investigaciones sobre la respuesta de la titania funcionalizada empleada en este tipo de dispositivos para la remoción de contaminantes orgánicos [41].

El foto-reactor consta de un recipiente de vidrio borosilicato aireado a través de un difusor, cuyo arreglo geométrico permite una intensidad de radiación de $22\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. El medio de reacción es agitado magnéticamente para mantener homogénea la suspensión y la temperatura del sistema (alrededor de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este recipiente está montado en una estructura metálica que consta de dos ventiladores y cuatro barras disipadoras de calor, donde, de a pares, se ubican ocho módulos LED de alta potencia (10 W cada uno). Estos módulos emiten radiación Visible en el rango de 400 a 650 nm según el espectro proporcionado por el mismo fabricante (Figura 3.14).

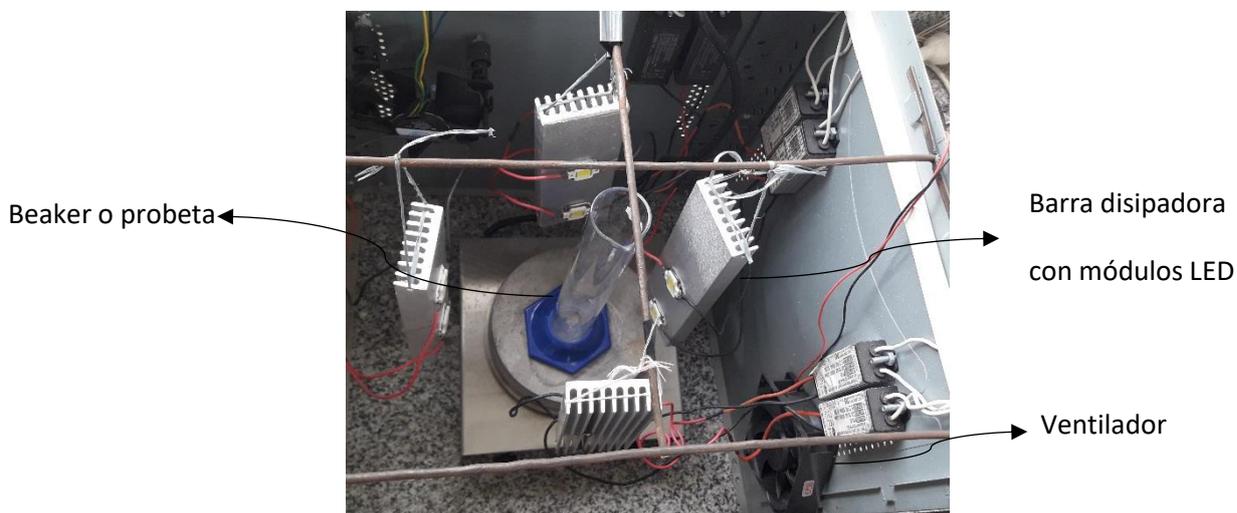
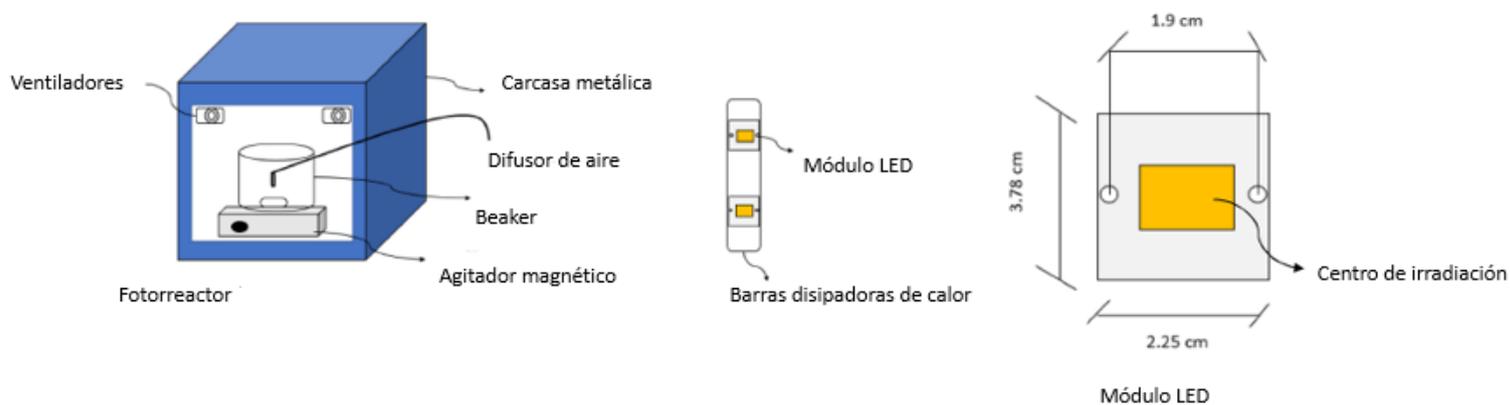


Figura 3.13. Esquema del foto-reactor LED utilizado.

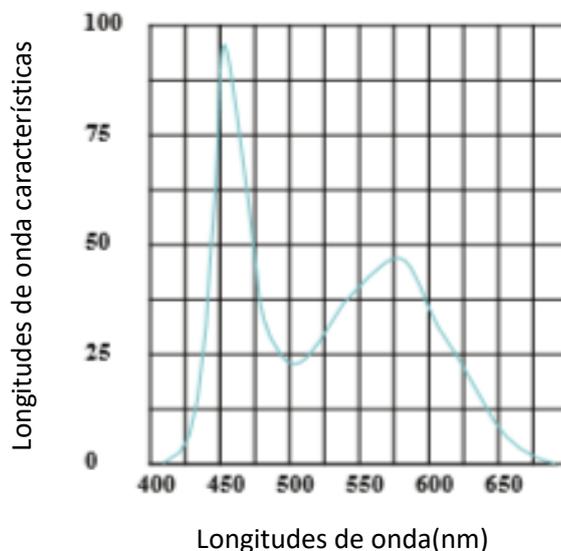


Figura 3.14. Espectros de emisión de los módulos LED, marca DEMASLED, utilizados.

En este reactor fueron llevadas a cabo las reacciones fotocatalíticas de degradación de todos los contaminantes estudiados (AO7, PCT e IBU). Para esto, en todos los ensayos se introdujo una suspensión formada por 100 mL de una solución del sustrato a degradar (20 mg/L) y el catalizador (1 g/L). Previamente, el sólido y la solución del contaminante se pusieron en contacto durante 45 min en condiciones de oscuridad, para asegurar el equilibrio adsorción-desorción descrito en el punto anterior. La concentración inicial (C_0) fue tomada como la correspondiente al momento en que la solución es sometida a la irradiación de las lámparas ya estabilizadas. A intervalos regulares de tiempo, se extrajeron muestras del medio de reacción las cuales luego de ser filtradas se analizaron para hacer un seguimiento de la concentración del contaminante.

3.3.2. Seguimiento de las reacciones

3.3.2.1. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica de carácter cuali y cuantitativo, que además de permitir identificar especies, permite conocer su concentración en distintas matrices acuosas. Esta técnica trabaja fundamentalmente con radiaciones que abarcan las longitudes de onda desde 200 a 400 nm (UV cercano) y 400 a 800 nm (región visible).

Cuando la luz de cierta energía alcanza una suspensión, sucede la promoción de un electrón de la molécula (o analito) hacia un estado electrónico excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor.

Los datos que arrojan los equipos que trabajan con esta técnica, miden la absorbancia de la solución, la cual está directamente asociada a la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 3.4) [42]:

$$A = \epsilon l C \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde ϵ : coeficiente de absortividad molar

l : paso óptico

C : concentración de la especie absorbente o analito

Es decir, midiendo la absorbancia del medio de reacción, se puede conocer la concentración molar de la especie de interés. Para ello, es necesario realizar curvas de calibración con anterioridad. Esta técnica fue utilizada principalmente para el seguimiento de las reacciones de degradación de AO7 (Figura 3.15) [43]. Analizando el espectro de absorción del colorante (Figura 3.16), se pueden observar tres picos de máxima absorción a: 230, 311 y 485 nm. En la región del UV, las dos primeras señales pueden ser asociadas a las transiciones π - π^* de los anillos bencénicos y naftalénicos presentes en la molécula de AO7 [44, 45]. En la región visible, el máximo de absorción a 485 nm y el hombro a 430 nm se asignan a las dos formas tautoméricas de la molécula de AO7 que están presentes y se encuentran en equilibrio en solución acuosa. El máximo a 485 nm revela la presencia de la forma hidrazona, mientras que el hombro a 430 nm indica la presencia de la forma azo. De esta manera, la desaparición de la banda a 485 nm revela que el grupo azo presente en la molécula de AO7 fue totalmente eliminado [46]. Por este motivo, es que se monitorea la desaparición de esta señal.

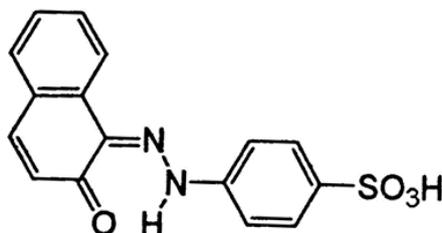


Figura 3.15. Molécula de AO7.

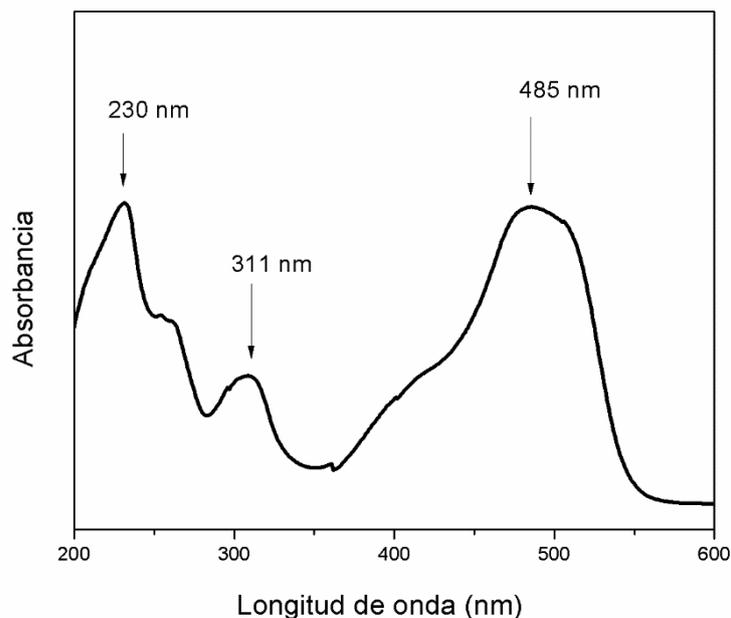


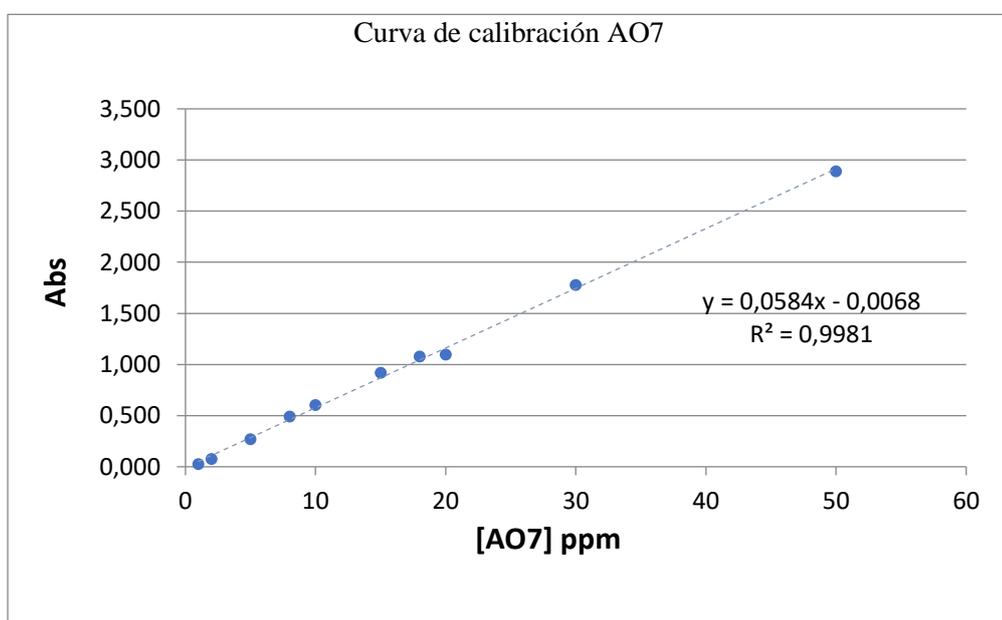
Figura 3.16. Espectro de absorción del AO7.

Las mediciones fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Persee T7DS, propiedad del CITEQ, construyendo previamente una curva de calibración. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.3. Primeramente, se preparó una solución de concentración conocida de colorante (solución madre) y a partir de ella se efectuaron varias diluciones para preparar soluciones de distintas concentraciones. El procedimiento fue repetido tres veces, y en cada uno de ellos se midió la absorbancia del medio de reacción a 485 nm.

La absorbancia promedio fue representada gráficamente en función de las concentraciones, realizándose un ajuste mediante el método de mínimos cuadrados, verificando la relación de linealidad que existe entre las magnitudes relacionadas (Figura 3.17).

Tabla 3.3. Datos para la construcción de la curva de calibración.

Concentración AO7 [ppm] ([AO7])	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Absorbancia Promedio (Abs)
1	0,0252	0,0252	0,026	0,025
2	0,0739	0,0755	0,0738	0,074
5	0,2705	0,2697	0,2695	0,270
8	0,4842	0,4918	0,4916	0,489
10	0,593	0,6066	0,6106	0,603
15	0,9183	0,9187	0,918	0,918
18	1,0782	1,0782	1,0782	1,078
20	1,0953	1,0956	1,095	1,095
30	1,7716	1,7782	1,7781	1,776
50	2,8877	2,8896	2,8876	2,888

**Figura 3.17.** Curva de calibración AO7 a 485 nm.

A partir de los ensayos experimentales anteriores, se pudo concluir que la relación que existe entre la absorbancia del medio de reacción (a 485 nm) y la concentración (ppm)

de la especie analito, se encuentra representada por la siguiente Ecuación 3.4 que responde a una función lineal:

$$y = 0,0584x - 0,0068$$

$$\text{o bien: Abs} = 0,0584C - 0,0068 \quad \text{Ec. 3.4}$$

De esta manera, a partir del valor de absorbancia tomado en el instrumento, utilizando la Ec. 3.4, es posible deducir el valor de la concentración del colorante (C) a cualquier tiempo de reacción.

Finalmente, el porcentaje de degradación del colorante (X) puede ser estimado a partir de la Ec. 3.5:

$$X = (C_0 - C/C_0)*100 \quad \text{Ec. 3.5}$$

3.3.2.1.1. *Determinación de Fe²⁺ y Fe total por colorimetría*

En el Capítulo IV, con el propósito de evaluar la estabilidad de los materiales sintetizados, se estudió el grado de lixiviación de hierro desde el sólido midiendo su concentración en el medio de reacción en función del tiempo. Este análisis se realiza para verificar que los resultados de la actividad catalítica corresponden efectivamente a la acción del metal en la matriz sólida empleada como catalizador.

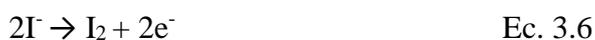
El ion ferroso disuelto forma un complejo de color anaranjado-rojizo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9. Aunque éste es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo, es necesario mantener el pH entre 3 y 3,5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo Fe²⁺ - 1,10-fenantrolina ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), medida en el espectrofotómetro Persee T7DS (CITeQ) a una absorbancia de 510 nm, es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por ello las muestras para determinación del Fe²⁺ fueron pre-tratadas con bifluoruro de amonio [47]. Por su parte, para la determinación de hierro total, las muestras fueron pre-tratadas con ácido ascórbico (agente reductor) para reducir todo el Fe³⁺ en solución a Fe²⁺; de esta manera se midió el hierro total disuelto y por diferencia el Fe³⁺.

3.3.2.1.2. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno

La concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), reactivo que principalmente se consume en los procesos Fenton y foto-Fenton, se obtuvo utilizando una técnica iodométrica modificada [48]. Esta técnica requiere la utilización de dos soluciones por partes iguales. La primera solución está compuesta por hidróxido de sodio, yoduro de potasio y molibdato de amonio; en tanto que la segunda por ftalato ácido de potasio.

En esta técnica la determinación del H_2O_2 es posible debido a que éste reacciona con los iones yoduros en medio ácido. Las hemi-reacciones involucradas son:



Con la adición de molibdato de amonio el H_2O_2 reacciona rápidamente con el yoduro para dar el triioduro. Esta solución es de color amarillo claro por lo que es posible su determinación colorimétrica.

Las mediciones se realizaron en el espectrofotómetro Persee T7DS (CITeQ) a 350 nm ($\epsilon = 2,33 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que es la longitud de onda de máxima absorción del ion triioduro. El paso óptico de la celda espectrofotométrica de cuarzo empleada fue de 1 cm. Siempre fue necesario eliminar el ion férrico, ya que interfería en la medición de la absorbancia. Para ello cada muestra se trató con bifluoruro de amonio [48].

Para la cuantificación de este reactivo se construyeron curvas de calibrado a partir de una solución madre de H_2O_2 con el objetivo de generar un gráfico absorbancia en función de la concentración, y determinar el coeficiente de absorptividad correspondiente.

3.3.2.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía es una técnica que se utiliza para caracterizar mezclas complejas mediante la separación física de los componentes de la misma. Se basa en el principio de retención selectiva, que da lugar a la separación de los distintos componentes para su posterior identificación y cuantificación. Se cuenta con dos fases, una estacionaria y una móvil y en el caso particular de la cromatografía líquida (HPLC), la fase móvil está compuesta por un líquido. Cada componente de la mezcla a analizar tiene diferentes coeficientes de partición entre estas fases dando como resultado una retención diferencial

sobre la fase estacionaria y, por ende, una separación efectiva en función de los tiempos de retención de cada componente. Básicamente, por la acción de una bomba se hace pasar, a un flujo determinado, la mezcla de solventes que constituyen la fase móvil a través de una columna que contiene la fase estacionaria. Cuando se inyecta el analito o mezcla a analizar, la separación y análisis se realiza en función de la interacción de los compuestos con ambas fases.

La cromatografía en fase líquida es ampliamente utilizada dado que permite determinaciones cuantitativas exactas y es idónea para la separación cuando las sustancias que se desean analizar son termolábiles, de elevada masa molar y no volátiles [49].

En esta tesis se utilizó HPLC cuando las reacciones de fotodegradación involucraron el seguimiento de la concentración de fármacos (Figura 3.18) que son moléculas cuyo análisis por otros medios resulta dificultoso. Algunos reportes dan cuenta del seguimiento de la degradación de sustancias como IBU y PCT mediante espectrofotometría UV-Vis a través de la desaparición de las señales a 222 y 245 nm, respectivamente (máximos de absorción de cada droga observados en las Figuras 3.19 y 3.21) [50-57]. No obstante, durante el proceso de degradación de estas moléculas, diferentes intermediarios de reacción pueden superponerse en esta región dificultando la cuantificación de los compuestos de interés con esta técnica. Por esta razón, se prefirió utilizar HPLC.

En esta tesis, todos los ensayos de HPLC fueron llevados a cabo en un equipo PerkinElmer 200 Series que cuenta con un detector UV-Vis, donde se mide la absorbancia de las especies eluidas de la columna.

Para llevar a cabo el seguimiento de degradación de cada contaminante, primero fue construida una curva de calibración, a partir de la determinación del área de la señal correspondiente a cada compuesto eluido en función de su concentración. En la Tabla 3.4 se pueden apreciar resultados para el IBU y la curva utilizada para los análisis posteriores (Figura 3.20). Aquí la fase móvil se compuso de una mezcla de 40% agua acidificada con ácido acético (a pH 3,5) y 60% acetonitrilo [50, 51]. La columna utilizada para estas determinaciones fue Hypersil BDS-C18 (5 μm – 4x125 mm).



Figura 3.18. Moléculas de los fármacos evaluados.

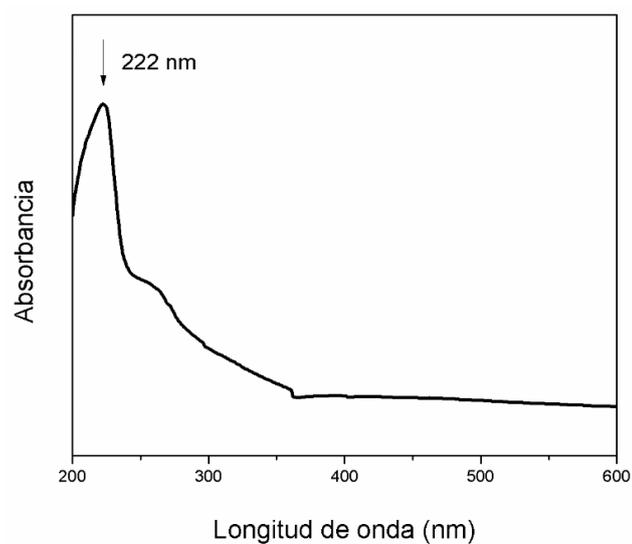


Figura 3.19. Espectro de absorción de IBU.

Tabla 3.4. Ensayo para la curva de calibración IBU.

Concentración IBU [ppm] ([IBU])	Área prom.
2	251374,61
5	338490,46
10	673624,43
15	1009731,99
20	1321197,19

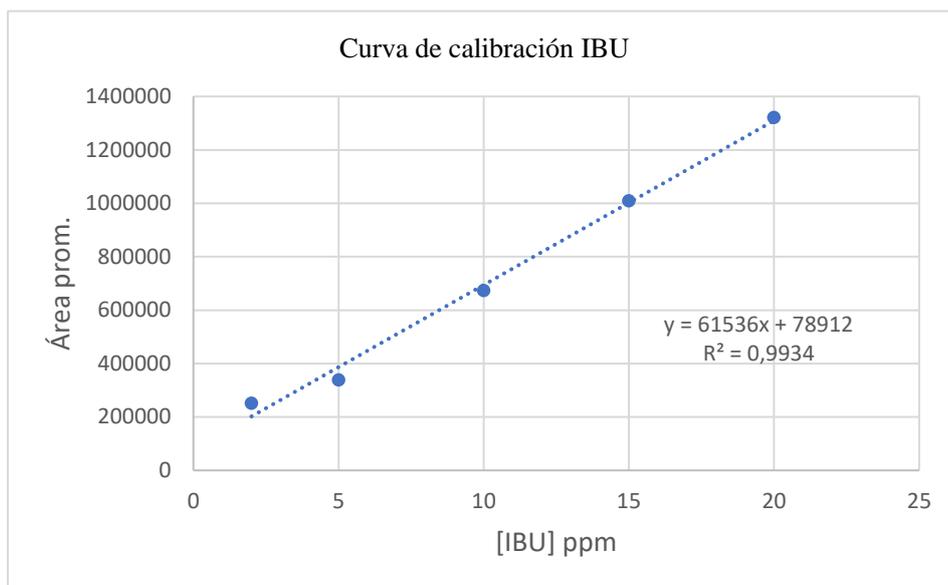


Figura 3.20. Curva de calibración del IBU a 222nm.

De este análisis se pudo precisar que la concentración de IBU (C) en una muestra de reacción puede ser obtenida a partir de:

$$\text{Área} = 61536 C + 78912$$

Así, el grado de degradación o monitoreo de la reacción se llevó a cabo utilizando la Ec. 3.5.

Para el caso del contaminante PCT, en la Tabla 3.5 se detallan los datos obtenidos con los que se construyó la curva utilizada para los análisis posteriores (Figura 3.22). Se utilizó un procedimiento similar al aplicado para el IBU, sólo que la fase móvil en este caso fue conformada con 25% de metanol y 75% de agua ultrapura [57]. La columna utilizada para estas determinaciones fue Variant C-18 (5).

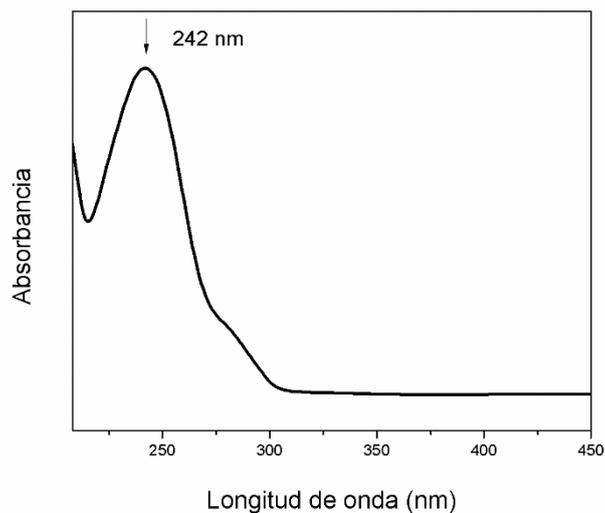


Figura 3.21. Espectro de absorción de PCT.

Tabla 3.5. Ensayo para curva de calibración PCT.

Concentración PCT [ppm] ([PCT])	Área prom.
2	293909,54
5	668367,65
10	1355354,51
15	2029918,48
25	3402430,04

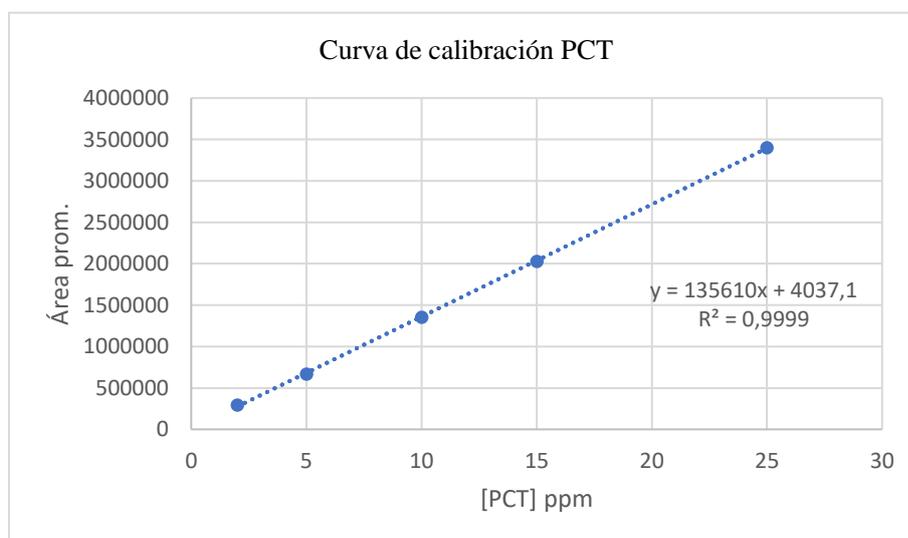


Figura 3.22. Curva de calibración de PCT a 242 nm.

De este análisis se pudo precisar que la concentración de PCT (C) en una muestra de reacción puede ser obtenida a partir de:

$$\text{Área} = 135610 C + 4037,1$$

Así, el grado de degradación o monitoreo de la reacción se llevó a cabo utilizando la Ec. 3.5.

3.3.2.3. *Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés)*

La medición del carbono orgánico total fue realizada en la muestra inicial y final de cada ensayo de degradación fotocatalítico, a los fines de determinar el nivel de mineralización del proceso global. Para esto el equipo medidor de carbono orgánico primero determina el carbono total, es decir, carbono inorgánico (proveniente de carbonatos, bicarbonatos, CO₂) más carbono orgánico (proveniente de átomos de carbono enlazados covalentemente en moléculas orgánicas). Para ello se inyecta la muestra homogeneizada en una cámara de reacción calentada y empacada con un catalizador. El CO₂ generado por la oxidación del carbono total es medido por un detector infrarrojo, dando como resultado el contenido de carbono total. Luego se determina el carbono inorgánico en condiciones ácidas. Así, el carbono inorgánico se convierte en CO₂ mientras que el carbono orgánico no es oxidado.

De este modo, por diferencia entre el contenido de carbono total y el carbono inorgánico, se obtiene el carbono orgánico total [55].

En esta tesis el TOC del medio de reacción, antes y después de aplicar el PAO correspondiente, se midió en un equipo TOC 5050A Shimadzu perteneciente al CITEQ y la eficiencia de la mineralización fue obtenida mediante la Ec. 3.8.

$$\% \text{TOC} = (\text{TOC}_0 - \text{TOC}) / \text{TOC}_0 * 100 \quad \text{Ec. 3.8}$$

TOC₀ = carbono orgánico total inicial

TOC = carbono orgánico al cabo de 5 h de reacción

Referencias

- [1] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer. *Micropor. Mesopor. Mat.* 236 (2016) 218-227. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.001>
- [2] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, L. Andrini, F. Requejo, S. Casuscelli, G. Eimer. *J. Solid State Chem.* 213 (2014) 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.002>
- [3] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. Casuscelli, G. Eimer. *Catal. Today* 172, 1 (2011) 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.003>
- [4] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature* 359 (1992) 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- [5] L.F. Giraldo, B.L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, M. Mesa. *Macromol. Symp.* 258 (2007) 129-141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>.
- [6] P. Makowski, X. Deschanel, A. Grandjean, D. Meyer, G. Toquer, F. Goettmann. *N. J. Chem.* 36 (2012) 531-541. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20703B>
- [7] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 56-77. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990115\)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E)
- [8] C. Pirez, J. Morin, J. Manayil, A. Lee, K. Wilson. *Micropor. Mesopor. Mat.* 271 (2018) 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.043>
- [9] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia. *Science* 269 (1995) 1242-1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
- [10] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601-7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>
- [11] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1242-1244. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
- [12] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8723-8732.
- [13] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S Bee Abd Hamid, *BioMed Res. Int.* 2014 (2014) Article ID 205636, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/205636>.
- [14] B. Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu, D. Zhao, *J. Chem. Commun.* 17 (2002) 1824-1825. <https://doi.org/10.1039/B205006D>
- [15] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao, *J. Chem. Mater.* 26 (2013) 287-298. <https://doi.org/10.1021/cm4014859>

- [16] <https://es.aliexpress.com/item/32760995182.html>. En línea.
- [17] S. Bagheri, Z.A. Mohd Hir, A. Termeh Yousefi, S Bee Abd Hamid, Desal. Water Treat (2015), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1038593>.
- [18] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura. J. Catal. 203, 1 (2001) 82-86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- [19] J.L. Vivero-Escoto, Y.D. Chiang, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi, J. Sci. Technol. Adv. Mater. 13 (2012) 1-9.
- [20] T.J. Mason, J. Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 476-483. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.008>
- [21] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, J. Mater. Sci. Eng. A 287 (2000) 153-158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00768-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00768-1)
- [22] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing, Gulf Professional Publishing, 1990 pp. xie2, Academic Press, Inc.
- [23] [Topic 5a XRD Lectures.PDF \(pdx.edu\)](#)
- [24] H. Khan, I. Khan Swati. Ind. Eng. Chem. Res. (2016) <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104>
- [25] K.S.W. Sing. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619. [5704x0603.pdf \(iupac.org\)](https://doi.org/10.1002/1522-2675(198507)57:7%3C603::AID-PURE570603%3E3.0.CO;2)
- [26] B. Bhash. Drying Technology. In handbook of Industrial Drying, 4th ed.; Mujumdar, A.S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2015; Volume 33, 128–129.
- [27] [Scanning Electron Microscopy \(SEM\) \(carleton.edu\)](#)
- [28] [¿Cómo funciona un microscopio electrónico de transmisión \(TEM\)? \(Ilustración\) - 100CIA](#)
- [29] [Ventajas y desventajas del análisis por ICP-MS de metales pesados en muestras biológicas – Boletín \(ins.gob.pe\)](#)
- [30] S. Judd, “*Photoelectric sensors and controls: selection and application*”, CRC Press., 1988. ISBN 978-082-477-886-6.
- [31] C. Chen, M. C. Long, H. Zeng, W. M. Cai, B. X. Zhou, J. Y. Zhang, Y.H. Wu, D.W. Ding, D.Y. Wu, J. Mol. Catal. A Chem. 314 (2009) 35. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.08.014>.
- [32] R. López, R. Gómez. J. Sol-Gel Technol. 61 (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [33] [TranspTema8.pdf \(uco.es\)](#)
- [34] P. Bartolo-Pérez, J. Peña. Rev. Mex. Fís. 44, 1 (1998) 9-23.

- [35] [Application Note: K-Alpha: A New Concept in XPS \(thermofisher.com\)](#)
- [36] [Application Note: Depth Profiling of an Organic FET with XPS and Argon Cluster Ions \(thermofisher.com\)](#)
- [37] [FTIR Spectroscopy | Equipment, Examples, Definition \(mt.com\)](#)
- [38] [Raman Spectroscopy | Instrumentation, Introduction & Principle \(mt.com\)](#)
- [39] [TPD / TPR / TPO \(labte.es\)](#)
- [40] J. Ghosh, C. Langford, G. Achari. *J. Phys. Chem. A* 112, 41 (2008) 10310–10314. <https://doi.org/10.1021/jp804356w>.
- [41] X. Wang, T. Lim. *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 355-364. <https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1016%2Fj.apcatb.2010.08.012>.
- [42] [8 \(uco.es\)](#)
- [43] T. Somanathan, A. Pandurangan, D. Sathiyamoorthy, *J. Mol. Catal. A* 256 (2006) 193-199.
- [44] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A* 227 (2005) 269-278.
- [45] S. Morpurgo, M. Lo Jacono, P. Porta, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 324-332.
- [46] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 87-92.
- [47] R. Chen, J. Pignatello. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2399.
- [48] A. Allen, J. Hochanadel, A. Ghormley, T. Davis. *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 575.
- [49] <https://core.ac.uk/download/pdf/16361592.pdf>
- [50] Y. Gu, J. Yperman, R. Carleer, J. D'Haen, J. Maggen, S. Vanderheyden, K. Vanreppelen, R. Machado Garcia. *Chemosphere* 217 (2019) 724-731. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.068>
- [51] Z. Sun, X. Zhang, X. Dong, X. Liu, Y. Tan, F. Yuan, S. Zheng, C. Li. *J. Materiomics* 6, 3 (2020) 582-592. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.04.008>
- [52] J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G. U. Flesching, L. Frunza, A. Schulz. *Appl. Catal. B: Environ.* 129 (2013) 589-598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.053>
- [53] J. Rivera-Leyva, M. García-Flores, A. Valladares-Méndez, L. Orozco-Castellanos. *Indian J. Pharm. Sci.* 74, 4 (2012) 312-318. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.107062> ([researchgate.net](#))

-
- [54] V. Vaiano, O. Sacco, M. Matarangolo. *Catal. Today* 315 (2018) 230-236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.002>
- [55] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi. *Arab. J. Chem.* 10, 2 (2017) S3640-S3645. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.014>
- [56] S. Behera, S. Ghanty, F. Ahmad, S. Santra, S. Banerjee. *J. Anal. Bioanal Tech.* 3 (2012) 151. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000151>
- [57] C. Lin, W. Yang. *Chem. Eng.* 237 (2014) 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.027>.
- [58] “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 20th Ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC (1998).

Capítulo IV:

Materiales mesoporosos SBA-15 como catalizadores en procesos foto-Fenton. Optimización de condiciones de síntesis.

Capítulo IV: Materiales mesoporosos SBA-15 como catalizadores en procesos foto-Fenton. Optimización de condiciones de síntesis.

4.1. Introducción

Actualmente, existe una gran variedad de compuestos orgánicos descargados en los cursos de agua, producto de diferentes actividades industriales, como la fabricación de cuero, caucho y producción textil. Entre estas sustancias se encuentran los colorantes azoicos, cuyas estructuras tienen grupos azo que pueden reaccionar con otras especies en el medio acuoso, lo que lleva a la formación de compuestos aún más tóxicos. Debido a su naturaleza persistente y refractaria, estos colorantes son resistentes a los tratamientos convencionales y pueden ser evaluados como contaminantes orgánicos modelo susceptibles de degradación por tecnologías de remediación más avanzadas; entre ellas los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) emergen como estrategias muy prometedoras [1, 2]. Como se mencionó en el Capítulo I, el objetivo principal de estas tecnologías es la formación de especies radicalarias de elevado poder oxidante, capaces de atacar las moléculas orgánicas alcanzando su completa degradación y mineralización [3]. En este sentido el proceso foto-Fenton ha sido reportado como uno de los PAOs más eficientes para generar especies radicalarias altamente reactivas, mediante la reacción entre las especies Fe^{2+}/Fe^{3+} y el H_2O_2 bajo asistencia de radiación [4]. Sin embargo, los procesos Fenton homogéneos demandan una posterior separación del hierro solubilizado en el efluente líquido, lo cual puede significar una tarea complicada. Una alternativa en auge es anclar estas especies metálicas activas en sólidos porosos de elevada área específica [5, 6]. Esto daría lugar a la presencia de numerosos sitios activos disponibles y, a su vez, permitiría una rápida recuperación del material del medio de reacción al finalizar el tratamiento. No obstante, el proceso Fenton convencional es eficaz a valores de pH entre 2,8 y 3 [7, 8], lo cual no es favorable para la estabilidad de las especies de hierro ancladas en una matriz porosa. Por lo tanto, al utilizar estos materiales en procesos de remediación acuosos, debe realizarse un estudio del posible lixiviado metálico hacia el medio de reacción. Esto se realiza para verificar que la mayor o menor eficiencia del proceso pueda ser atribuida a una actividad catalítica heterogénea, y no al posible aporte de la catálisis homogénea fomentada por el lixiviado o *leaching* de las especies activas. De este modo, estudiar la estabilidad de un sólido es importante principalmente por dos

aspectos: 1) la lixiviación del metal puede provocar la pérdida de la actividad catalítica debido a la disminución del número de sitios activos en la superficie sólida y 2) el metal lixiviado también puede ser activo en fase homogénea y, por lo tanto, contribuir a la actividad observada.

Los silicatos SBA-15 con una matriz hexagonal de poros bien definidos, que se repite a largo alcance, son materiales de elevada área específica que resultan muy atractivos para el anclaje de especies metálicas activas [9]. Existen varios métodos para lograr la modificación de estos soportes inertes con especies de distinto tipo. Según sea la metodología, será el tipo de especies desarrolladas en la estructura y su estabilidad en la misma. Si bien el método de impregnación es simple y rápido, involucra varios pasos que influyen notablemente en los sólidos obtenidos y su actividad catalítica. Algunos investigadores encontraron que las especies activas generadas en diferentes soportes luego de su modificación con hierro variaron con la temperatura de calcinación influyendo, por ejemplo, sobre la reducción selectiva de NO_x con amoníaco [9, 10]. Se ha encontrado que las temperaturas de calcinación afectan la actividad de los óxidos de hierro dopados con Mn [11]. Una temperatura de calcinación de 350 °C resulta en la mayor formación de γ -Fe₂O₃ que es más eficiente en la conversión a NO que la fase α -Fe₂O₃, desarrollada a 450 °C. En el caso de las especies de metales soportadas en estructuras porosas, también se debe considerar que las altas temperaturas de calcinación pueden resultar en una gran cantidad de regiones de óxidos que pueden causar el colapso de la estructura.

Por otro lado, el método de impregnación húmeda involucra el uso de un solvente para la correcta dispersión del precursor metálico (en general sales metálicas) en la estructura del soporte o matriz (presentada en forma de polvo). En este sentido, se ha informado que el solvente utilizado podría afectar la interacción entre las especies metálicas desarrolladas y el soporte [12–14]. Tao y col. [15], por ejemplo, reportaron la influencia del solvente en las propiedades catalíticas del material Ni/SBA-15 para la reacción de metanización de CO. Se encontró que el etanol promueve la dispersión de las especies activas, afectando notablemente su actividad catalítica.

Por lo expuesto, indagar sobre el impacto de tales variables de síntesis resulta clave para evaluar la eficiencia catalítica de sólidos sintetizados a partir de una matriz silíceo. Con el objetivo de sintetizar y evaluar silicatos mesoporosos modificados con hierro como potenciales fotocatalizadores para procesos foto-Fenton, en este capítulo se focalizaron los estudios en la influencia del disolvente de impregnación y del proceso de

calcinación sobre la estructura, dispersión y anclaje de las especies metálicas desarrolladas. Luego se analizó su estabilidad frente a la lixiviación bajo diferentes condiciones de acidez del medio con el fin de determinar condiciones óptimas de síntesis y pH de reacción que aseguren dicha estabilidad. Finalmente se evaluó el efecto de la carga de hierro en la especiación metálica y en la actividad catalítica de los sólidos SBA-15 en la fotodegradación del Ácido Naranja 7 (AO7), empleado como contaminante modelo.

4.2. Experimental

4.2.1. Síntesis

El tamiz molecular mesoporoso puro, SBA-15, se sintetizó de acuerdo con lo descrito en el Capítulo III, Sección 3.1. Esta matriz SBA-15 calcinada se modificó con hierro por el método de impregnación húmeda usando soluciones del precursor metálico, nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), de concentraciones diferentes según la carga nominal deseada del metal. El sólido se dispersó en la solución del precursor metálico, siendo luego el solvente lentamente eliminado mediante evaporación a 50 °C durante 30 minutos. El polvo resultante se secó a 60 °C y se sometió a un proceso de calcinación. En este punto es importante aclarar que, previo al análisis de la influencia de la carga, se estudió la influencia de la naturaleza del solvente utilizado para preparar la solución del precursor metálico y el proceso de calcinación aplicado. La carga nominal de hierro elegida para este estudio fue del 10 % p/p. Los solventes probados fueron agua o etanol y los procesos de calcinación se evaluaron empleando una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 500 °C manteniendo esta temperatura durante 8 h, o calentando a 3 °C/min hasta 350 °C manteniendo esta temperatura durante 3 h. Los materiales fueron nombrados: Fe/SBA-15 (10)_{Tx}, donde "T" indica la temperatura de calcinación y "x" indica el solvente utilizado: agua (H₂O) o etanol (EtOH). Entre paréntesis figura la carga nominal de metal de 10 % p/p. Luego, cuando se eligió el disolvente de la solución precursora y la temperatura de calcinación, se estudió la influencia de la carga de metal. Las cargas de hierro evaluadas fueron: 1; 2,5; 5 y 10 %p/p. Estas muestras se llamaron: Fe/SBA-15 (i)_{Tx}, donde "i" indica la carga nominal de hierro.

4.2.2. Caracterización

Los sólidos se caracterizaron por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), DRX a bajo y alto ángulo (0.5–6 ° y 20–80 °), SEM, espectroscopia de absorción atómica (AA), adsorción/desorción con N₂, RPT, XPS y UV-Vis RD (Capítulo III, Sección 3.2). Los espectros UV-Vis RD originales fueron deconvolucionados en tres bandas aplicando el método de mínimos cuadrados y utilizando el software Origin Pro 7.5. Este análisis se aplicó a los sólidos modificados con distintas cargas de hierro con el objetivo de estudiar la influencia de su contenido sobre la especiación metálica. El ajuste permitió encontrar la localización y área relativa de cada banda, con un nivel de confiabilidad dado por: $R^2 \geq 0,99$ y $\chi^2 < 0,001$.

4.2.3. Análisis de estabilidad

La estabilidad de los sólidos en función del pH fue evaluada para determinar la viabilidad de su uso como catalizadores heterogéneos en la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas mediante procesos foto-Fenton. De esta forma, los sólidos se sometieron a un proceso que simulaba las condiciones de una típica reacción catalítica, pero en ausencia de reactivo. Esto es: concentración de catalizador = 1g/L, concentración de peróxido = 75,8 mg/L, pH = 2,8; 3,5 y 5 ajustado usando solución de ácido sulfúrico, tiempo de contacto bajo agitación = 5, 90 y 300 min, temperatura = 25 °C. Los dos primeros valores de pH son próximos al valor de pH óptimo para los procesos homogéneos Fenton [16, 17]. El valor de pH = 5 es el que le corresponde a una solución del colorante azoico AO7, elegido como molécula modelo para la evaluación de los catalizadores. El contenido de hierro lixiviado del sólido al medio de reacción se determinó aplicando el método colorimétrico de o-fenantrolina (3500-Fe) por espectrofotometría a 510 nm [18], ya explicado en el Capítulo III, Sección 3.3.2.1.1.

4.2.4. Experimentos fotocatalíticos

Las reacciones de degradación foto-Fenton se llevaron a cabo en el foto-reactor descrito en el Capítulo III, Sección 3.3.1.1, y las condiciones de los experimentos catalíticos pueden encontrarse en la misma sección. Para determinar el porcentaje de

degradación de AO7 (X) se monitoreó la concentración del colorante en la solución mediante espectrofotometría UV-Vis (Capítulo III, Sección 3.3.2.1).

4.3. Resultados y discusión

La Figura 4.1 muestra los patrones de dispersión de rayos X (SAXS) para la matriz SBA-15 y los materiales modificados con una carga de hierro del 10 %p/p, empleando diferentes disolventes y temperaturas de calcinación. Las curvas SAXS indican la presencia de un orden estructural de largo alcance. Las posiciones de los picos dentro del espacio recíproco relativo a la posición del primer pico son 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$, lo que caracteriza a una red hexagonal bidimensional en el plano normal a los poros cilíndricos. Las curvas se muestran en una escala semi-logarítmica a los fines de apreciar mejor el segundo y tercer orden. El parámetro de red “ a_{hex} ” se obtuvo a partir de la distancia entre las reflexiones: $d(hk) = a_{\text{hex}} / (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$ mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados utilizando una suma de funciones lorentzianas, donde la posición de los picos relativos está limitada por la progresión de la red hexagonal 2D. Este parámetro de red para la matriz sin dopar, SBA-15, fue de 9,94 nm (Tabla 4.1), evidenciándose un ligero encogimiento en la estructura hexagonal bajo la incorporación de hierro. No obstante, todos los sólidos mostraron un buen orden estructural más allá del solvente utilizado o la temperatura de calcinación empleada. Para las muestras Fe/SBA-15(10)_{500H₂O} y Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}, el ancho del primer pico de difracción (1,0) a la mitad de su altura máxima (FWHM) disminuyó en un factor de dos en comparación a Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}. Esta característica indica el mayor orden estructural de largo alcance para las dos primeras muestras, en las cuales también fue posible identificar las reflexiones (2,1) y (3,0) (picos insignificantes para Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}) con una relación de $\sqrt{7}$ y $\sqrt{9}$ con respecto al primer pico.

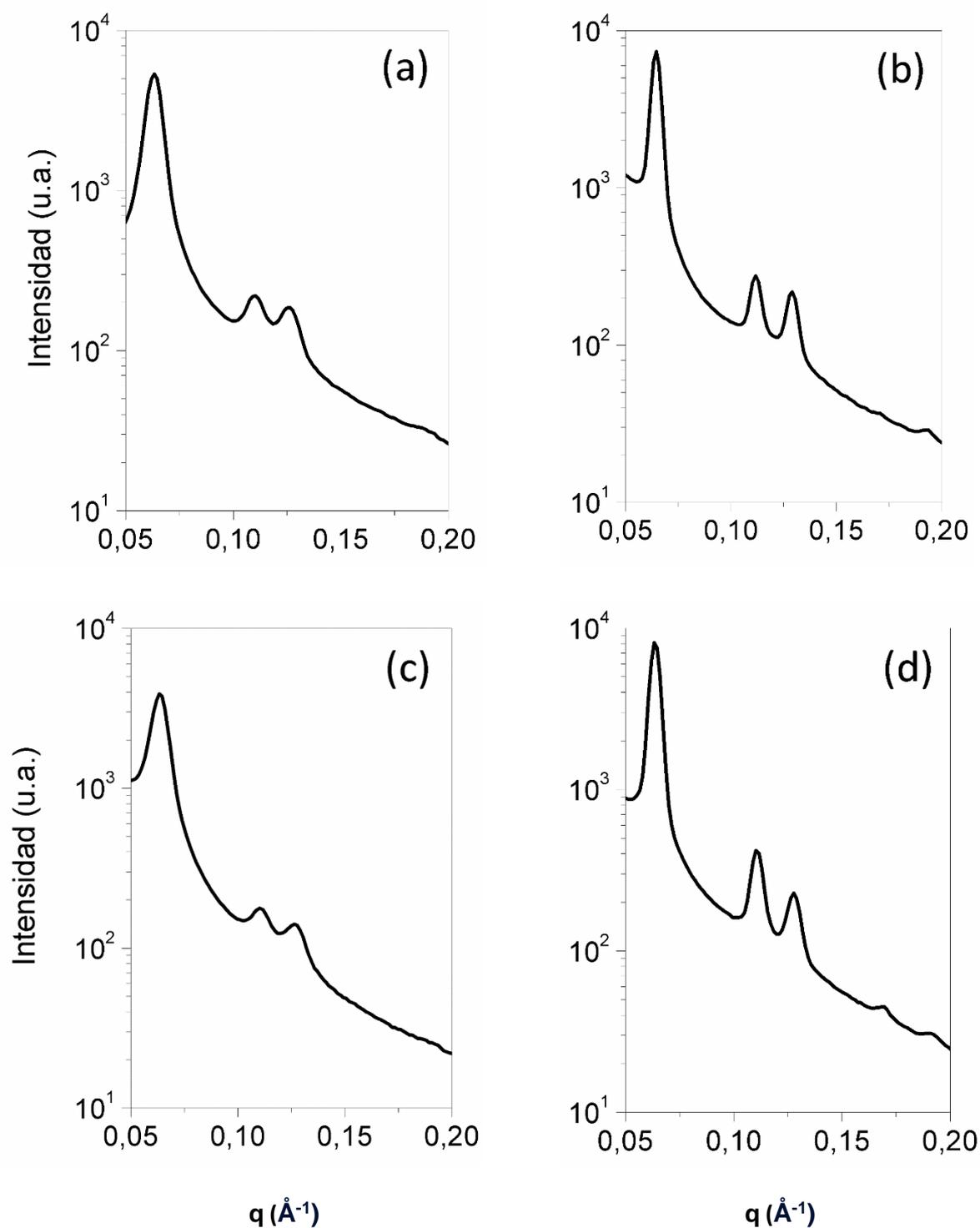


Figura 4.1. Patrones SAXS de los sólidos (a) SBA-15; (b) Fe/SBA-15(10)_{500H₂O}; (c) Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}; (d) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}

Tabla 4.1. Parámetro de la red Hexagonal 2D “ a_{hex} ” y FWHM del primer orden de difracción obtenido a partir de patrones SAXS y propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados con diferentes solventes y bajo diferentes procesos de calcinación.

Muestra	a_{hex} (nm)	FWHM (nm⁻¹)	Área (m² g⁻¹)	V_P (cm³g⁻¹)	D_P^a (nm)	Contenido de hierro^b (% p/p)
SBA-15	9,94	0,080	839	1,11	7,03	-
Fe/SBA-15(10) _{500H₂O}	9,87	0,045	716	0,83	7,08	6,57
Fe/SBA-15(10) _{350H₂O}	9,92	0,092	675	0,85	7,13	6,35
Fe/SBA-15(10) _{350EtOH}	9,75	0,047	708	0,81	6,34	6,66

^a D_P por BJH (isoterma de adsorción)

^b Determinado por AA.

La Figura 4.2 muestra los patrones de DRX de alto ángulo de las muestras. Aquí, se puede corroborar la presencia de nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formadas en la superficie externa del material sintetizado usando agua como disolvente [21, 22]. Por otro lado, cuando el etanol se usa como disolvente, la ausencia de picos correspondientes a hematita indica que, si esta fase está presente, está compuesta de cristales muy pequeños, o bien es amorfa.

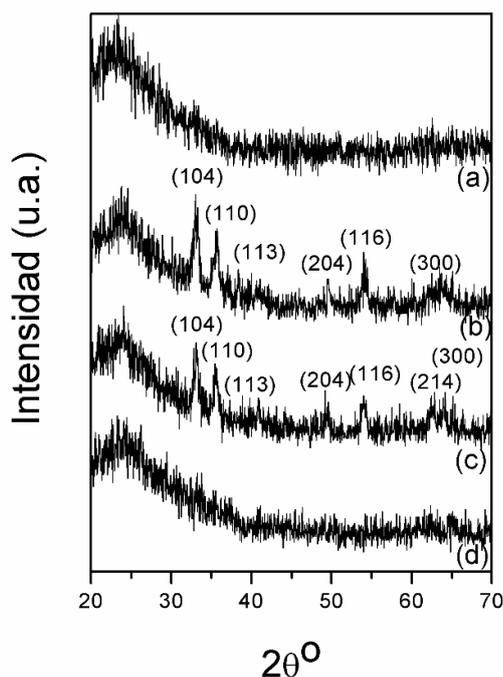


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de alto ángulo de los sólidos: a) SBA-15, b) Fe/SBA-15(10)₅₀₀H₂O, c) Fe/SBA-15(10)₃₅₀H₂O, d) Fe/SBA-15(10)₃₅₀EtOH. Entre paréntesis se identificaron los planos de difracción correspondientes a la presencia de la fase hematita α -Fe₂O₃, (330664, Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

La Figura 4.3 muestra las isotermas de adsorción-desorción con N₂ (determinadas a 77 K) de las muestras sintetizadas. La Tabla 4.1 reporta el área específica correspondiente, el volumen de poro (V_P) y el diámetro de poro (D_P). Como se puede observar, todos estos parámetros muestran valores típicos de las estructuras SBA-15. Teniendo en cuenta la clasificación IUPAC, todos los sólidos exhibieron isotermas de tipo IV que son reversibles hasta presiones relativas (P/P_0) de alrededor de 0,5/0,6 y luego muestran bucles de histéresis H1, típicos para materiales mesoporosos con estructura SBA-15. Según Barrera y col. [23], la adsorción a bajas presiones relativas (P/P_0) se debe al llenado de microporos o a la fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. A valores intermedios de P/P_0 , la adsorción se debe a la formación de una mono o multicapa de N₂ en las paredes de los mesoporos. Luego, la condensación capilar en los mesoporos primarios comienza a valores cercanos de 0,7, donde estos empiezan a llenarse. Es importante señalar que se observa una inflexión bien pronunciada en las curvas, lo cual evidencia un tamaño de mesoporo primario bien definido. Además, la posición de dicha inflexión a valores de P/P_0 cercanos entre sí para todos los sólidos indica la similitud en

los diámetros de poro primario. Los bucles de histéresis en las ramas de desorción muestran una fuerte caída a valores de aproximadamente 0,6, excepto para la muestra impregnada usando agua como solvente y calcinada a 500 °C. Esta última muestra exhibe un ciclo de histéresis extendido que se cierra a alrededor de 0,45. Este hecho puede deberse a un bloqueo parcial de los mesoporos por las partículas de hematita ya evidenciadas por DRX. Por otro lado, las ramas de adsorción y desorción verticales y paralelas en los bucles de histéresis dan cuenta de la presencia de poros cilíndricos con tamaños uniformes en el soporte SBA-15. Esta característica se ve sólo ligeramente afectada por la impregnación con hierro. Finalmente, la presencia de una meseta en las isothermas a P/P_0 superior a 0,8 es consecuencia de una adecuada alineación de los poros cilíndricos [23], la cual se ve ligeramente alterada en Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}, a juzgar por la pendiente observada en esta zona que estaría dando cuenta del menor orden estructural ya evidenciado también por SAXS (Figura 4.1). Finalmente, considerando el análisis completo, se puede arribar a las siguientes conclusiones parciales: 1) la mayor disminución en el área específica de la muestra Fe/SBA-15(10)_{350H₂O} con respecto a la matriz SBA-15, puede deberse al menor orden estructural evidenciado por SAXS y por el aumento de la pendiente de la isoterma en P/P_0 mayor que 0,8; 2) la disminución en la superficie del Fe/SBA-15(10)_{500H₂O}, podría atribuirse al bloqueo parcial de los mesoporos (evidenciado por el ciclo de histéresis extendido) probablemente a causa de la presencia de nanopartículas de hematita (evidenciadas por DRX); 3) la disminución del área y el menor valor de diámetro de poro para Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}, probablemente se debe a la presencia de especies de óxido de hierro finamente dispersas en la superficie interna de los poros.

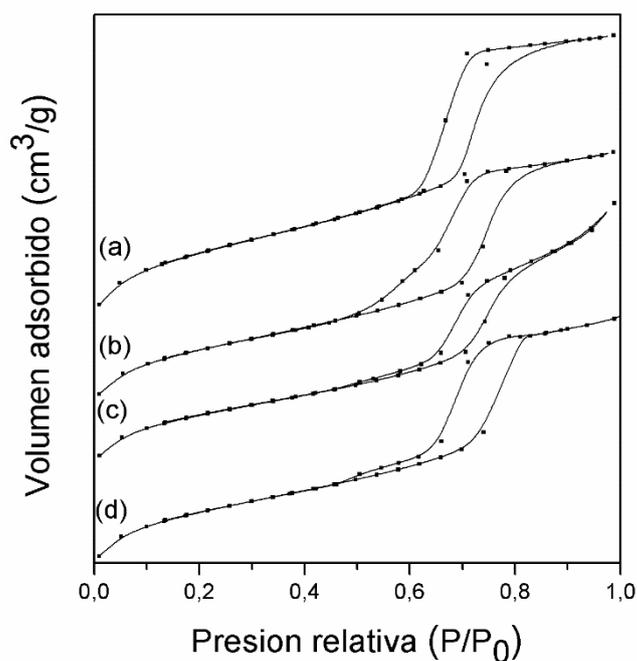


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción con N_2 de: a) SBA-15, b) Fe/SBA-15(10)500 H_2O , c) Fe/SBA-15(10)350 H_2O , d) Fe/SBA-15(10)350 $EtOH$.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los sólidos sintetizados se muestran en la Figura 4.4. Para el soporte sin dopar, SBA-15, se pudo observar una morfología consistente en partículas alargadas (similares a fibras), usuales en estas estructuras [24]. Esta morfología se mantuvo aun cuando se incorporó hierro usando agua como disolvente. Sin embargo, cuando se usó etanol para la impregnación de hierro, se observó una morfología predominantemente en forma de esponjas. Este hecho evidencia la influencia del solvente en la aglomeración de partículas.

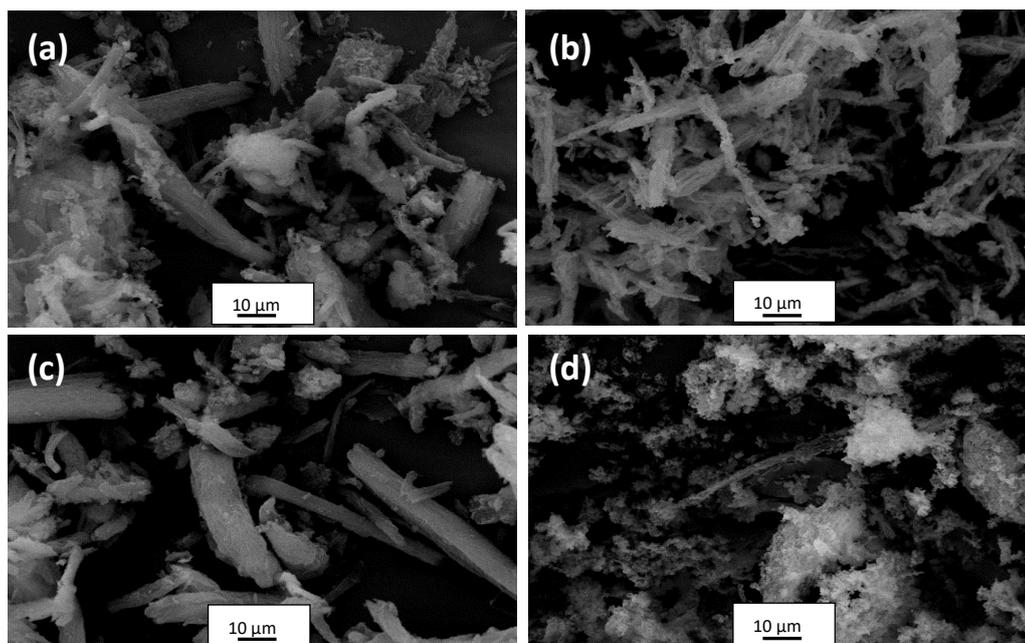


Figura 4.4. Imágenes SEM de: (a) SBA-15, (b) Fe/SBA-15(10)_{500H₂O}, (c) Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}, (d) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

La espectroscopia UV-Vis RD se utilizó para estudiar la localización y el entorno de coordinación de los iones Fe^{3+} presentes en las estructuras SBA-15, en función de las condiciones de síntesis (Figura 4.5). De acuerdo a la literatura y a reportes previos del grupo en que se desarrolló esta tesis, estos espectros pueden considerarse el resultado de la absorción en tres regiones diferentes: 200-310, 310-450 y 450-650 nm [25]. La primera región con un máximo a alrededor de 254 nm corresponde a la transferencia de carga $d\pi$ - π entre Fe^{3+} y O^{2-} , lo que indica que los átomos de hierro están unidos a los átomos de O de la sílice, resultando en la presencia de Fe^{3+} aislado en la superficie. La segunda región generalmente se atribuye a la presencia de pequeños óxidos de hierro en forma de *nanoclusters* (FeO)_n. En tanto que la absorción en la tercera región, que se extiende a longitudes de onda superiores a 500 nm, se asigna a la presencia de óxido de hierro de mayor tamaño (probablemente nanopartículas de α - Fe_2O_3). En la Figura 4.5 se puede observar el aumento de la absorción para la segunda y la tercera región cuando se usó agua como disolvente durante la impregnación. Además, en comparación con el espectro de la muestra preparada usando etanol (Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}), se puede ver un desplazamiento de los máximos a mayores longitudes de onda. Este hecho, teniendo en cuenta que un efecto de tamaño cuántico derivado de la disminución del tamaño de las especies provoca que las bandas UV-Vis RD se desplacen a longitudes de onda más cortas [26], es otra evidencia de la formación de especies de óxido metálico de mayor tamaño

cuando se usa agua como solvente. Además, es notable que la temperatura de calcinación (350 o 500 °C) no tuvo una marcada influencia en las especies metálicas desarrolladas en la estructura de silicato.

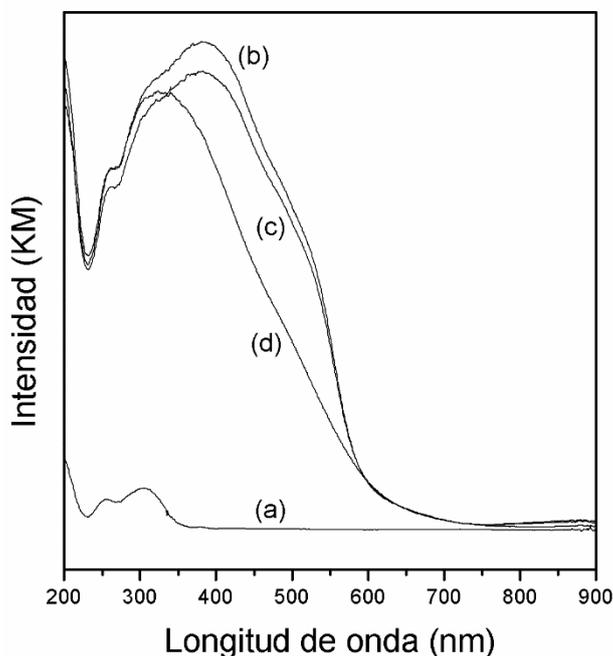


Figura 4.5. Espectro UV-Vis RD de los sólidos a) SBA-15, b) Fe/SBA-15(10)_{500H₂O}, c) Fe/SBA-15(10)_{350H₂O}, d) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

El análisis combinado de los resultados obtenidos por fisisorción de N₂ y espectroscopia UV-Vis RD permite inferir que el uso de etanol como disolvente favorece la formación de especies metálicas finamente divididas en las paredes internas de los mesoporos, lo que causaría la disminución observada en el D_P. Mientras tanto, las muestras impregnadas en presencia de agua también mostraron una disminución en el área y el V_P, pero el valor de D_P fue similar al de la matriz SBA-15. Este hecho podría estar asociado con cierto grado de segregación y aglomeración de especies de hierro desde el interior de los mesoporos hacia la superficie externa, lo que da como resultado especies de óxidos más grandes (evidenciadas por UV-Vis RD) que podrían estar bloqueando algunos poros y reduciendo el área y volumen de poro. Por lo tanto, se encontró una marcada influencia del disolvente utilizado, y no así de la temperatura de calcinación, sobre la especiación de hierro observada. Aunque se esperaba que temperaturas de calcinación más bajas produjeran especies más dispersas [27], esto no fue observado. Las muestras modificadas con hierro utilizando agua como solvente condujeron a la obtención de especies de hierro más segregadas y de mayor tamaño, tanto para temperaturas de

calcinación bajas como altas. Por su parte, se ha reportado previamente la influencia de la polaridad del disolvente en la dispersión de especies metálicas [15]. Las moléculas de agua con alta polaridad pueden formar una capa o interfase sobre la superficie del silicato, interactuando fuertemente con los grupos silanoles de la superficie SBA-15 mediante enlaces puente hidrógeno. En cambio, un disolvente de menor polaridad como el etanol forma enlaces de puente hidrógeno más débiles con los grupos silanoles superficiales, permitiendo que los ligandos de agua del precursor férrico hidratado puedan acceder a la superficie e interactuar directamente con ella por medio de enlaces de puente hidrógeno. De esta manera, se promueve el anclaje y la dispersión del precursor de hierro en el soporte mediante el uso de etanol. Esta característica podría resultar en una mayor estabilidad de las especies de hierro en el sólido.

Los sólidos SBA-15 modificados con hierro presentados en este capítulo fueron sintetizados con el fin de evaluarse como catalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos en un proceso foto-Fenton con radiación UV_A-Vis. Es importante tener en cuenta que las condiciones óptimas para este proceso en fase homogénea incluyen el uso de peróxido de hidrógeno como oxidante a bajos valores de pH (alrededor de 2,8) [16, 17]. Bajo esta premisa, resulta indispensable estudiar la estabilidad de los sólidos con respecto a la lixiviación del hierro en función del pH (2,8; 3,5; 5,0) para determinar su viabilidad como catalizadores heterogéneos foto-Fenton. En este sentido, los sólidos se sometieron a un ensayo que emula las condiciones de una reacción típica, pero en ausencia de reactivo (concentración de catalizador = 1 g/L, concentración de H₂O₂ = 75,8 mgL⁻¹, temperatura = 25 °C). Teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación no afecta la especiación del metal desarrollada en los sólidos, se eligió evaluar la estabilidad sólo de aquellos calcinados a 350 °C, tanto sintetizados en presencia de etanol como de agua. La Figura 4.6 presenta el porcentaje de hierro lixiviado con respecto al contenido inicial de hierro para las muestras Fe/SBA-15(10)_{350H₂O} y Fe/SBA-15(10)_{350EtOH} en función del pH y el tiempo de agitación. Para todos los valores de pH ensayados, se observa una mayor estabilidad para la muestra preparada usando etanol. Aquí, la mayor lixiviación de hierro fue alrededor del 0,9% para el mayor tiempo de agitación y el pH más bajo. Mientras tanto, el sólido preparado usando agua como solvente fue más sensible a los cambios de pH. Un aumento en la acidez provocó una alta lixiviación de hierro que, para un pH de 2,8, fue alrededor del 16%. A un pH intermedio de 3,5, el hierro comenzó a lixivarse del sólido a un tiempo de agitación superior a 90 min. Las diferencias notables en la estabilidad de los sólidos preparados usando agua o

etanol podrían estar relacionadas con la diferente interacción del soporte con las especies metálicas como consecuencia de su diferente tamaño, localización y dispersión en la estructura. Por lo tanto, la mayor estabilidad del sólido Fe/SBA-15(10)₃₅₀ETOH estaría asociada a la presencia de especies de hierro finamente dispersas y que se encuentran interactuando fuertemente con la superficie de la matriz. Mientras que para la muestra Fe/SBA-15(10)₃₅₀H₂O, los óxidos de hierro más grandes segregados en la superficie externa resultan más accesibles y sensibles a la lixiviación.

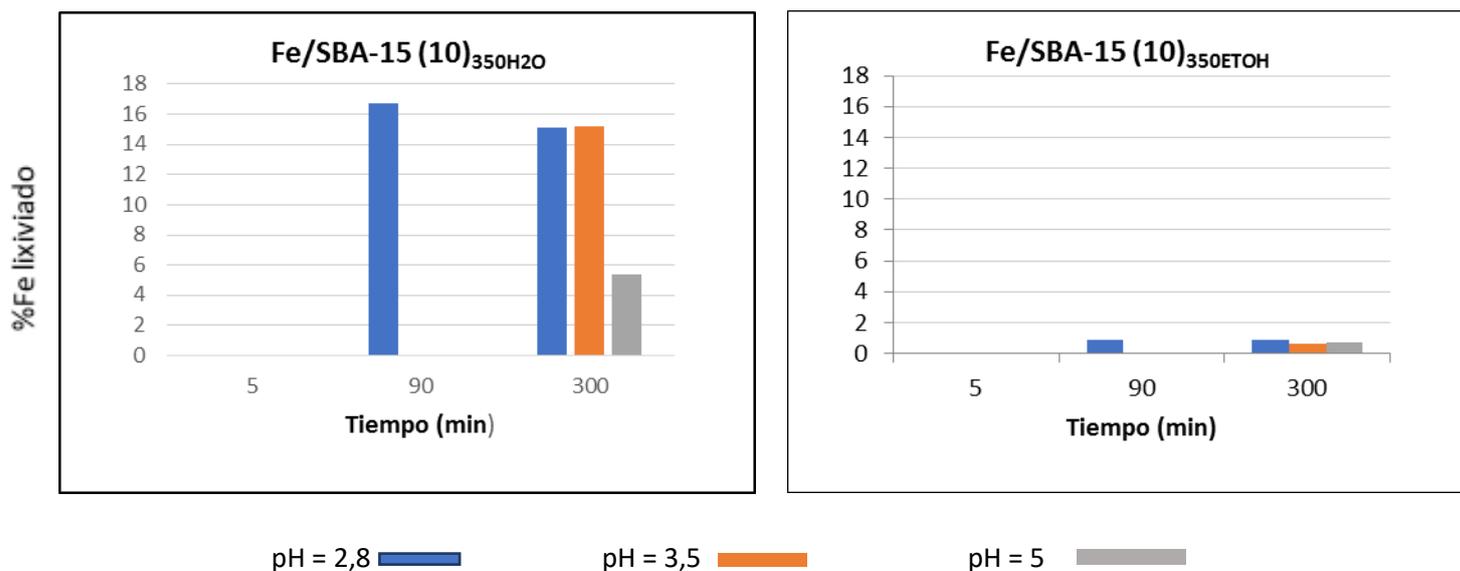


Figura 4.6. Porcentaje de lixiviación de hierro en función del pH y tiempo de agitación para sólidos sintetizados con agua o etanol como disolvente.

Sobre la base de estos resultados y con el fin de continuar el estudio sobre la potencialidad de estos sólidos como catalizadores foto-Fenton, se evaluó la influencia de la carga de hierro en las especies metálicas y su impacto en la actividad catalítica. Aquí, los sólidos empleados fueron los sintetizados bajo las condiciones de impregnación optimizadas: uso de etanol como disolvente y calcinación a 350 °C durante 3 h.

La Figura 4.7 muestra los patrones de DRX a bajo y alto ángulo para las muestras modificadas con diferentes cargas de hierro. Para todos los materiales, los patrones a bajo ángulo (Figura 4.7A) muestran picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200) característicos de la disposición hexagonal p6mm de los silicatos SBA-15, lo que evidencia el ordenamiento estructural a largo alcance de los sólidos. Los patrones de DRX a alto ángulo (Figura 4.7B) no muestran picos, evidenciando que las especies metálicas

desarrolladas en la estructura, para todas las cargas metálicas, tienen un tamaño de cristalito por debajo del límite de detección de la técnica o están en una fase amorfa.

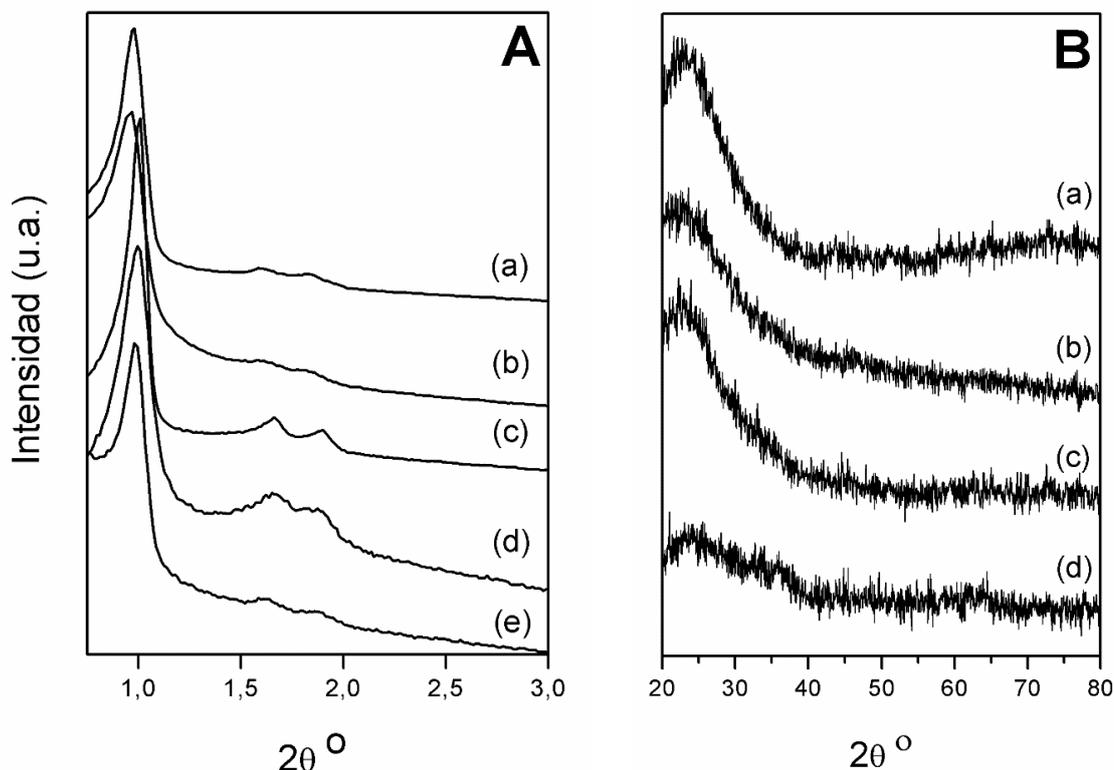


Figura 4.7. Patrones de DRX **A)** bajo ángulo y **B)** alto ángulo de los sólidos: a) SBA-15, b) Fe/SBA-15(1)_{350EtOH}, c) Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH}, d) Fe/SBA-15(5)_{350EtOH}, e) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

Las correspondientes isotermas de adsorción/desorción con N₂ se representan en la Figura 4.8 y la Tabla 4.2 informa los datos obtenidos de este análisis. Para todas las cargas de metal, las isotermas son de tipo IV con bucles de histéresis H1 característicos de los sólidos SBA-15. Las pendientes pronunciadas en la zona de condensación capilar en los mesoporos primarios evidencian la distribución estrecha de tamaños de poro. La disminución en la superficie y en el V_P, así como un aumento en el espesor de la pared del poro (E_P) con el aumento de la carga de hierro dan cuenta de la incorporación de las especies metálicas dentro de los canales mesoporosos.

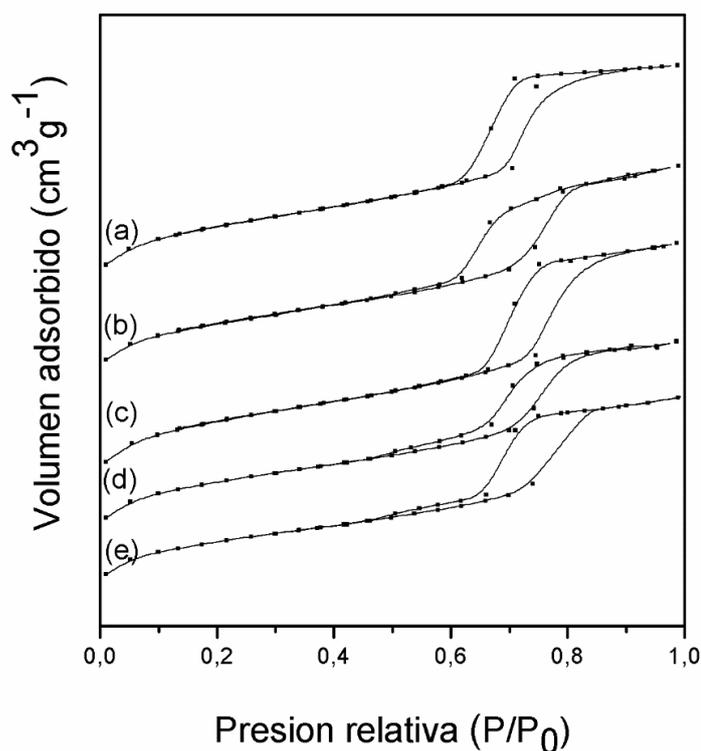


Figura 4.8. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos: a) SBA-15, b) Fe/SBA-15(1)_{350EtOH}, c) Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH}, d) Fe/SBA-15(5)_{350EtOH}, e) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de sólidos sintetizados con diferentes cargas de hierro.

Muestra	Área (cm^2g^{-1})	D_p^a (nm)	V_p (cm^3g^{-1})	E_p^b (nm)
SBA-15	893	7,03	1,11	3,39
Fe/SBA-15(1) _{350EtOH}	887	7,13	1,06	3,31
Fe/SBA-15(2,5) _{350EtOH}	863	6,45	1,00	3,77
Fe/SBA-15(5) _{350EtOH}	778	6,45	0,99	3,80
Fe/SBA-15(10) _{350EtOH}	708	6,34	0,81	4,04

^a D_p obtenido por BJH aplicado en la rama de adsorción. ^b $E_p = a_0 - D_p$

La Figura 4.9 muestra imágenes SEM para muestras modificadas con varias cargas de hierro. Se pudo observar una mezcla de fibras y aglomerados en forma de esponjas para muestras con cargas de metal más bajas. A medida que aumenta la carga de metal la

morfología tipo esponja se hace predominante, lo que evidencia el efecto de la impregnación de hierro con etanol sobre la aglomeración de partículas.

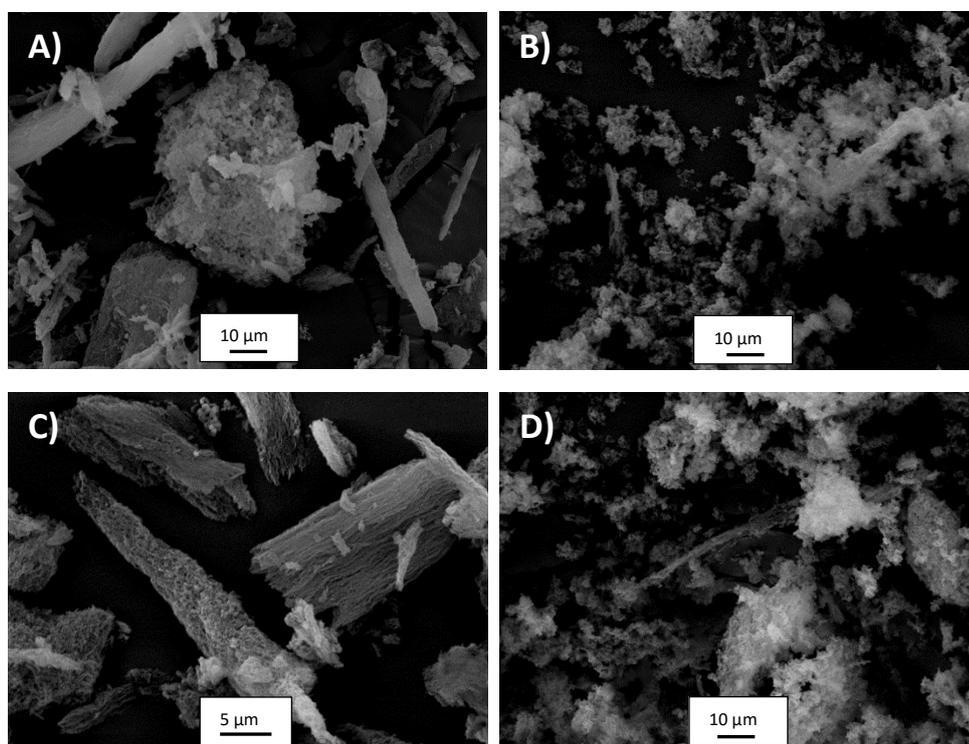


Figura 4.9. Imágenes SEM de: A) Fe/SBA-15(1)_{350EtOH}, B) Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH}, C) Fe/SBA-15(5)_{350EtOH}, D) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

Mediante espectroscopia UV-Vis RD se analizó la influencia de la carga de metal sobre la especiación desarrollada en la estructura silícea. De acuerdo con lo descrito anteriormente con respecto a las distintas especies metálicas formadas y su asignación en las diferentes regiones de los espectros de UV-Vis RD, éstos fueron ajustados con tres bandas correspondientes a las tres especies principales ya mencionadas: cationes Fe^{3+} aislados, óxidos de hierro más pequeños en forma de *nanoclusters* $(\text{FeO})_n$ y óxidos de mayor tamaño en forma de nanopartículas (Figura 4.10). El contenido metálico total, así como la distribución relativa de las diferentes especies de hierro y una estimación de su porcentaje en peso, se presentan en la Tabla 4.3. Si bien la cantidad de todas las especies metálicas (% p/p) aumenta con la carga de hierro, para las cargas más bajas, la proporción de iones Fe^{3+} aislados unidos a la superficie es mayor.

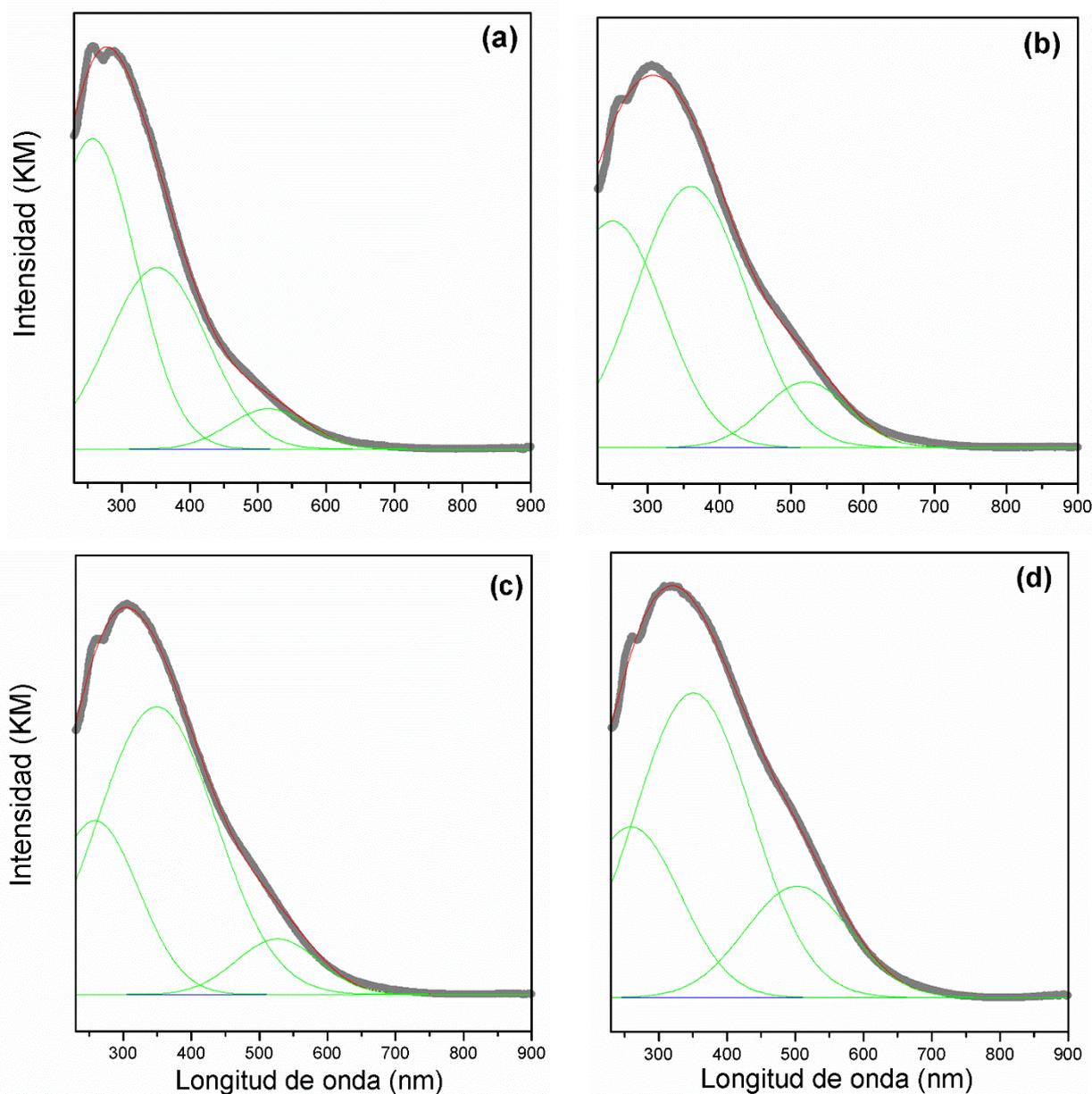


Figura 4.10. Espectros UV-Vis RD de los sólidos sintetizados con distintas cargas de hierro: (a) Fe/SBA-15(1); (b) Fe/SBA-15(2,5); (c) Fe/SBA-15(5); (d) Fe/SBA-15(10).

La presencia de *nanoclusters* es predominante en todos los materiales, aunque es notable para la muestra con mayor carga de hierro el marcado incremento de los óxidos de mayor tamaño. En este sentido, el desarrollo de las distintas especies en función de la carga del metal puede considerarse que evoluciona a partir de una oligomerización incipiente de especies de hierro aisladas, que luego deriva en la formación de pequeños *nanoclusters* (FeO)_n. Cuando la carga de hierro aumenta aún más y excede la cobertura

de saturación de la superficie del soporte, el crecimiento de los *nanoclusters* conduce a la formación de especies más grandes tales como las nanopartículas.

Tabla 4.3: Composición química y distribución relativa de especies de hierro en muestras sintetizadas con diferentes cargas metálicas.

Muestra	Contenido de hierro (% p/p) ^a	Distribución de especies de hierro					
		Fe ³⁺ aislados		Óxidos de hierro pequeños (<i>nanoclusters</i>)		Óxidos de hierro de mayor tamaño (nanopartículas)	
		% área	%p/p	% área	%p/p	% área	%p/p
			hierro		hierro		hierro
Fe/SBA-15(1) _{350EtOH}	0,47	47	0,22	45	0,21	8	0,04
Fe/SBA-15(2,5) _{350EtOH}	1,31	30	0,39	58	0,76	12	0,16
Fe/SBA-15(5) _{350EtOH}	3,80	22	0,84	68	2,58	10	0,38
Fe/SBA-15(10) _{350EtOH}	6,66	16	1,07	63	4,20	21	1,40

^a determinado por AA.

La composición de la superficie del soporte mesoporoso modificado con diferentes cargas de metal fue analizada mediante espectroscopia XPS. Los espectros se analizaron con el software Casa XPS (Casa Software Ltd, Reino Unido) [28] y se calibraron utilizando la corrección de pico de C1s a 284,7 eV. Las áreas de los picos se determinaron utilizando la integración de Shirley y considerándolos como una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas. Los espectros en la región del Fe 2p fueron ajustados con picos correspondientes al estado químico Fe³⁺ (Figura 4.11). Es importante tener en cuenta que la baja intensidad de la señal en la región de hierro, es debida a la baja concentración del metal en las muestras. Asimismo, los picos en la Figura 4.11 son más anchos en comparación con las líneas estrechas frecuentemente observadas para los óxidos *bulk*. Este hecho podría tomarse como evidencia de la presencia de especies metálicas altamente dispersas en la estructura. Según la literatura, para una muestra estándar de α -Fe₂O₃, la energía de enlace (BE por su sigla en inglés) asociada al Fe 2p_{3/2} a alrededor de 710 eV generalmente está acompañada por una línea de satélite, que se encuentra 8 eV más arriba que el pico principal de Fe 2p_{3/2}. Este pico suele ser más estrecho y pronunciado que el pico de Fe 2p_{1/2}, que se localiza 13,5 eV por encima [29-

31]. Para las muestras evaluadas en este estudio (Figura 4.11) se pudo observar la presencia del pico de Fe $2p_{3/2}$ a aproximadamente 710 eV, acompañado de una línea de satélite a 715 eV; se observa además el pico correspondiente a Fe $2p_{1/2}$ a alrededor de 724 eV con una línea de satélite a 728 eV. Todos estos picos indican la presencia de Fe³⁺ en entornos de óxidos [26]. La Tabla 4.4 presenta los datos correspondientes obtenidos del ajuste en la región del hierro. Es interesante observar que la diferencia de energías de enlace para el pico de Fe $2p_{3/2}$ y su satélite es alrededor de 5 eV, notablemente más baja que la esperada de 8 eV. El desplazamiento de la línea satelital a menor BE podría tomarse como una evidencia que las especies de óxidos de hierro desarrolladas en la superficie del silicato no corresponden al óxido hematita *bulk*. De hecho, Grosvenor y col. [32] han atribuido este corrimiento de la línea satelital del Fe $2p_{3/2}$ a aproximadamente 715 eV a un incremento de la densidad electrónica alrededor de los centros metálicos a causa de una menor coordinación con otros centros metálicos, lo que implica una menor energía necesaria para la promoción de los electrones 3d. Por lo tanto, esta característica en los espectros de las muestras presentadas en este capítulo puede estar dando cuenta de una baja tendencia a la polimerización y formación de fases cristalinas de óxidos de mayor tamaño (que de hecho no fueron observadas por DRX). Además, es concordante con la presencia de especies de hierro aisladas y altamente coordinadas a la matriz a través de átomos de oxígenos superficiales o presentes en pequeños *nanoclusters*, las cuales ya fueron evidenciadas por espectroscopia UV-Vis RD. Por otro lado, la ausencia de una señal de oxígeno atribuida a los óxidos de hierro (como α -Fe₂O₃) en la región del O1s (Figura 4.12), también confirma la baja tendencia a la polimerización del hierro bajo las condiciones de síntesis empleadas y la predominancia de especies metálicas aisladas o en menor coordinación con otros centros metálicos (*nanoclusters* oligonucleares (FeO)_n). Sin embargo, teniendo en cuenta la preponderancia del oxígeno de la matriz de sílice en los espectros XPS, la presencia de una cantidad muy pequeña de nanopartículas de óxido no puede descartarse aunque su señal de O1s no aparezca en el espectro (como lo demuestra el análisis de UV-Vis RD). Finalmente, todos los materiales mostraron espectros muy similares en la región Si 2p (Figura 4.12) que corresponde a los silicatos de la estructura mesoporosa.

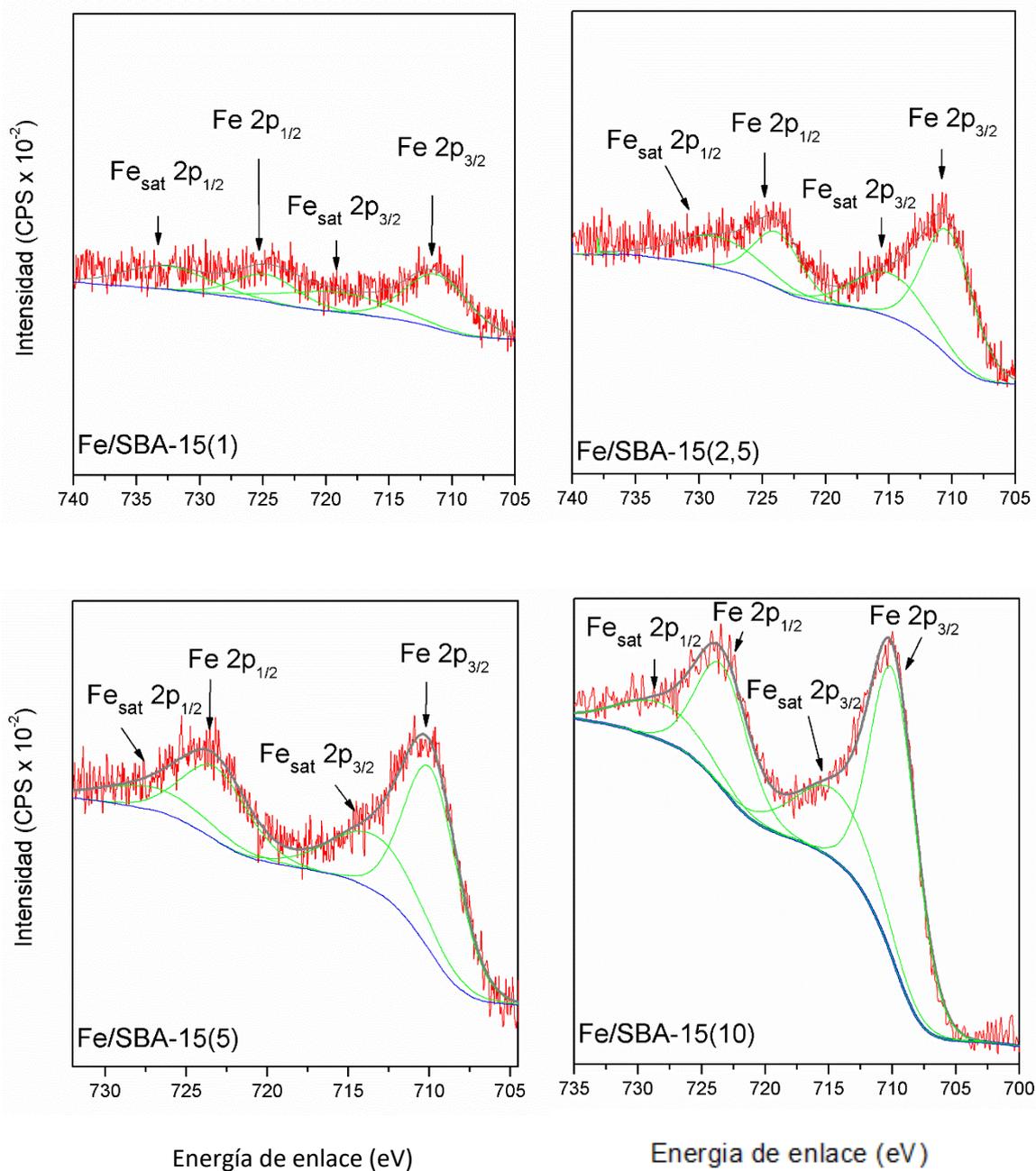


Figura 4.11. Análisis Fe 2p para Fe/SBA-15 (x)₃₅₀EtOH.

*Los análisis XPS fueron realizados en un equipo modelo XR50 Multitechnique Specs con fuente dual de rayos X Mg/Al, y un analizador 150 PHOIBOS de transmisión fija.

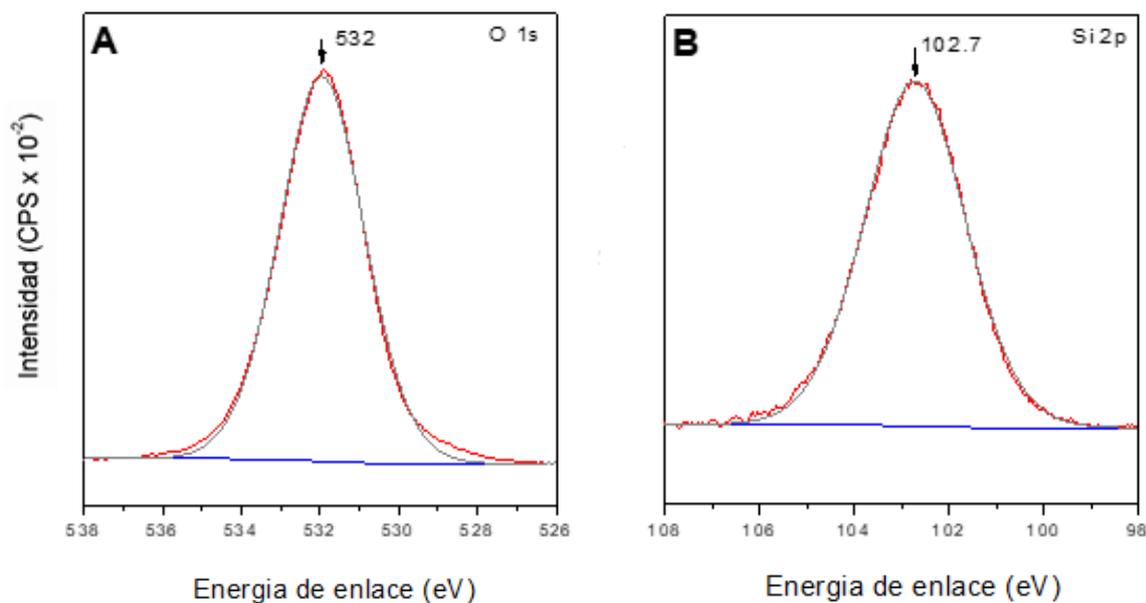


Figura 4.12. Espectro XPS para (A) Si 2p y (B) O 1s para Fe/SBA-15 (x)_{350EtOH}

Por otro lado, la Tabla 4.4 muestra también las relaciones atómicas de Fe/Si a nivel superficial obtenidas del ajuste de los espectros originales. Se sabe que la relación metal/Si puede considerarse como un indicador de la dispersión del metal en el soporte [33]. Así pudo observarse un aumento en las relaciones atómicas de Fe/Si en la superficie con el aumento de la carga de metal. Sin embargo, para las muestras con mayores cargas de hierro, esta relación de superficie fue notablemente más baja que la observada para la relación *bulk*. Esta característica puede considerarse como una prueba más de la incorporación de especies de hierro dentro de los mesoporos, lo que podría estar causando el aumento en el E_p observado.

Table 4.4. Valores de energía de enlace (BE) de XPS y concentraciones de hierro atómico superficial para las muestras Fe/SBA-15(x)350_{ETOH}.

Muestras	Fe	Satélite	Fe 2 _{p1/2}	Satélite	% at.	Superficie	Bulk
	2 _{p3/2}	Fe 2 _{p3/2}	(eV)	Fe 2 _{p1/2}	Fe	Fe/Si	Fe/Si ^a
	(eV)	(eV)		(eV)	(XPS)	(XPS)	(AA)
Fe/SBA-15(1,0)350 _{ETOH}	711,19	719,14	724,69	732,64	0,28	0,009	0,008
Fe/SBA-15(2,5)350 _{ETOH}	710,31	714,90	723,81	728,50	0,36	0,011	0,022
Fe/SBA-15(5,0)350 _{ETOH}	709,87	713,28	723,18	726,88	0,44	0,014	0,065
Fe/SBA-15(10,0)350 _{ETOH}	709,86	714,54	723,36	728,14	0,74	0,022	0,117

^a Determinado por AA.

Es sabido que el comportamiento reductor de las especies metálicas depositadas sobre soportes mesoporosos depende de su interacción con la superficie. Esta interacción es más fuerte para especies de menor tamaño, resultando entonces difícilmente reducibles [34]. Para analizar los perfiles de reducción de los materiales sintetizados es importante tener en cuenta que el consumo de hidrógeno asociado con la reducción se puede visualizar si: 1) la fuerza de interacción de las especies metálicas con el soporte permite la reducción en el rango de temperaturas aplicadas, y 2) las especies metálicas están en cantidad suficiente como para que el consumo de hidrógeno sea detectado.

En los perfiles de todas las muestras se observa un consumo de hidrógeno a baja temperatura (alrededor de 370 °C) que aumenta con la carga de metal (Figura 4.13). Este primer pico se puede asignar a la reducción del Fe³⁺ presente en especies de óxidos de hierro que interactúan débilmente con la superficie del soporte y se reducen parcialmente a Fe^{3+/2+}. Aunque estas especies se reducen a baja temperatura, es interesante notar el corrimiento del valor máximo hacia valores más altos para las muestras con cargas de metal más bajas, desde 370 a 393 °C. Este comportamiento evidenciaría una reducibilidad

más dificultosa para las especies de menor tamaño (debida a una polimerización todavía baja a causa de las bajas cargas) y de mayor interacción con la superficie. Para la muestra con mayor carga de hierro no solamente se observa un consumo de hidrógeno notablemente mayor, sino también la aparición de un hombro notorio que surge a 445 °C y puede asignarse a la reducción adicional de $\text{Fe}^{3+/2+}$ a Fe^{2+} . Esto da cuenta de la menor interacción de estos óxidos con el soporte, como consecuencia de su mayor tamaño debido al mayor contenido de hierro [35]. Por lo tanto, los perfiles de RPT para todos los materiales evidencian el aumento en la cantidad y la reducibilidad de los óxidos de hierro cuando aumenta la carga de metal. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estos óxidos no presentan el comportamiento de reducción de la hematita, que sigue un consumo estequiométrico de hidrógeno. Esto podría deberse a que son nanopartículas más pequeñas que interactúan más fuerte con el soporte, lo que dificulta su reducibilidad. Además, estas especies también podrían estar en una fase amorfa, probablemente como *nanoclusters* $(\text{FeO})_n$, que carecen de una estructura cristalina definida.

Por otro lado, para las dos muestras con mayor carga de hierro surge un nuevo consumo de hidrógeno a 605 °C. Este pico podría estar asociado a la presencia de iones Fe^{3+} aislados, cuya reducibilidad depende del número de enlaces Fe-O-Si en su primera esfera de coordinación, el cual influye en la estabilización de estas especies. En este sentido, la evolución de las especies aisladas puede considerarse de la siguiente manera. Cuando el contenido de hierro es bajo, los iones Fe^{3+} podrían unirse a múltiples átomos de oxígeno de la superficie, estabilizándose y resultando resistentes a la reducción. Por lo tanto, debido a su elevada estabilidad, estos iones presentes en las muestras Fe/SBA-15(1) y Fe/SBA-15(2,5), resultan no reducibles en el rango de temperatura evaluado. Se podría inferir entonces, que la esfera de coordinación de los iones Fe^{3+} estaría saturada y los iones unidos a la superficie están protegidos por la estructura/red del silicato dificultando su reducción. Para las cargas de hierro más altas, los enlaces Fe-O-Si comienzan a estar más cerca dando lugar a reacciones de oligomerización y a la formación de una red de enlaces Fe-O-Fe [37,38], donde los iones metálicos están menos unidos con el soporte. Por lo tanto, la presencia de consumo de hidrógeno a alta temperatura (605 °C) para las muestras con las mayores cargas de hierro podría estar asociada a la reducción de estos iones Fe^{3+} con menor grado de coordinación al soporte, y por lo tanto menos estabilizados y de mayor reducibilidad.

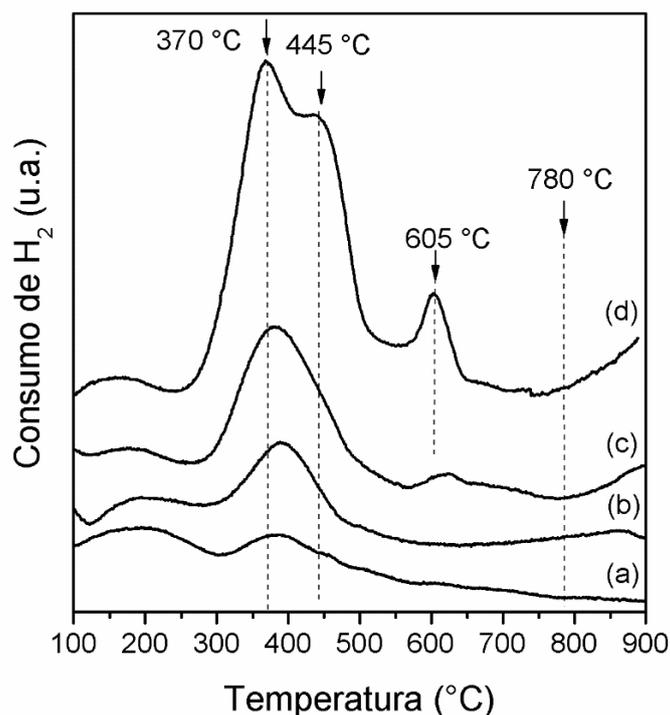


Figura 4.13. Perfiles de RTP de: (a) Fe/SBA-15(1)_{350EtOH}, (b) Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH}, (c) Fe/SBA-15(5)_{350EtOH}, (d) Fe/SBA-15(10)_{350EtOH}.

La Figura 4.14 y la Tabla 4.5 muestran los resultados de la evaluación catalítica, en la fotodegradación del colorante azoico (AO7) con H₂O₂ a pH = 3,5, de los materiales modificados con distintas cargas de hierro usando etanol como disolvente de impregnación. Es importante aclarar que bajo este pH el sólido conteniendo la mayor carga de hierro resultó estable frente a la lixiviación del metal. Para todos los catalizadores evaluados, se alcanzó la conversión completa de AO7 y H₂O₂. Sin embargo, es evidente la influencia del contenido de metal en el grado de mineralización alcanzado (Tabla 4.5), aumentando hasta 80% cuando el contenido nominal de hierro incrementó desde 1 a 2,5 %p/p. Luego, un incremento posterior de la carga provocó una disminución en la mineralización de aproximadamente el 10%. Estos resultados evidencian la mayor eficiencia fotocatalítica de las especies de hierro cuando están finamente dispersas en la superficie del soporte en forma de iones aislados Fe³⁺, lo que permite entonces proponerlos como los sitios activos para la reacción. Mientras tanto, cuando se aumenta el contenido de metal, el crecimiento de las especies de óxido (como *nanoclusters* o nanopartículas) podría estar bloqueando parcialmente los sitios activos, disminuyendo su accesibilidad y eficiencia catalítica. Como referencia, se evaluó hematita (α -Fe₂O₃) como óxido *bulk*, la cual mostró una disminución marcada en la degradación de AO7 ($X_{AO7} =$

65%) y prácticamente no se observó conversión de H_2O_2 ($X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5\%$) ni mineralización ($\sim 0\%$). Se verificó así la importancia de lograr una alta dispersión de los iones Fe^{3+} (sitios activos) en un soporte de elevada área específica como el silicato mesoporoso SBA-15, para obtener un catalizador altamente eficiente.

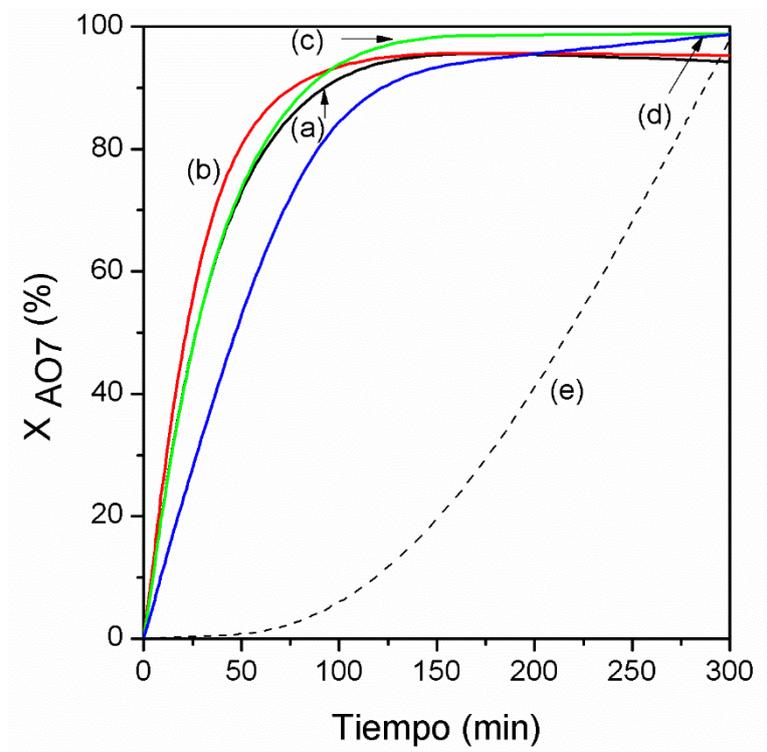


Figura 4.14. Porcentaje de degradación (X) de AO7 en función del tiempo bajo irradiación $\text{UV}_A\text{-Vis}$ para los sólidos: a) $\text{Fe/SBA-15(1)}_{350\text{EtOH}}$, b) $\text{Fe/SBA-15(2,5)}_{350\text{EtOH}}$, c) $\text{Fe/SBA-15(5)}_{350\text{EtOH}}$, d) $\text{Fe/SBA-15(10)}_{350\text{EtOH}}$ y e) $\text{Fe/SBA-15(2,0)}_{350\text{EtOH}}$ (sin irradiación). ($\text{pH} = 3,5$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{catalizador}] = 1\text{ g/L}$, $[\text{AO7}] = 20\text{ ppm}$).

Tabla 4.5. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados con diferentes cargas de hierro.

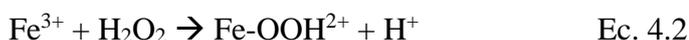
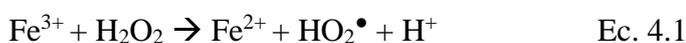
Muestra	X_{AO7} (%)	$X_{H_2O_2}$ (%)	X_{TOC} (%)	Fe (mg L ⁻¹) ^a	E_g ^b
Fe/SBA-15 (1) _{350EtOH}	94,3	93,2	53	0,3	2,42
Fe/SBA-15 (2,5) _{350EtOH}	95,3	90,9	81	0,3	2,35
Fe/SBA-15 (5) _{350EtOH}	98,8	91,8	75	0,3	2,26
Fe/SBA-15 (10) _{350EtOH}	98,7	94,0	74	0,5	1,94

^a Lixiviado de hierro al medio de reacción determinado después de cada ciclo catalítico. ^b

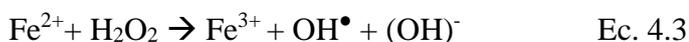
E_g (*band gap* o brecha energética de los sólidos).

Para corroborar la influencia de la irradiación de la luz sobre el rendimiento catalítico del sólido más activo, se realizó el experimento de degradación de AO7 en la oscuridad, manteniendo constantes todas las demás variables. En estas condiciones, el sólido Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH} fue activo en el proceso Fenton, encontrándose una alta degradación de AO7 ($X_{AO7} = 90\%$) y conversión de H₂O₂ ($X_{H_2O_2} = 75\%$), pero con una marcada disminución en el grado de mineralización (~ 65%). Es importante tener en cuenta que, aunque la degradación final de AO7 fue alta, la reacción en la oscuridad fue notablemente más lenta que la asistida con luz UV_A-Vis.

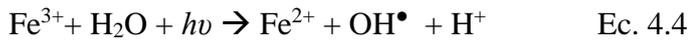
Considerando los resultados mencionados, la Figura 4.15 muestra las vías de formación de las especies radicalarias propuestas para el proceso tanto en la oscuridad como asistido con luz UV_A-Vis. Incluso sin radiación, el Fe³⁺ finamente disperso en la superficie SBA-15 podría reaccionar con las moléculas del oxidante H₂O₂, dando lugar a las siguientes reacciones:



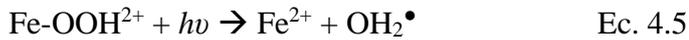
Los iones Fe²⁺ pueden reaccionar con el oxidante y regenerar el Fe³⁺, de acuerdo con:



Además, bajo radiación, el proceso foto-Fenton incluye la siguiente reacción:

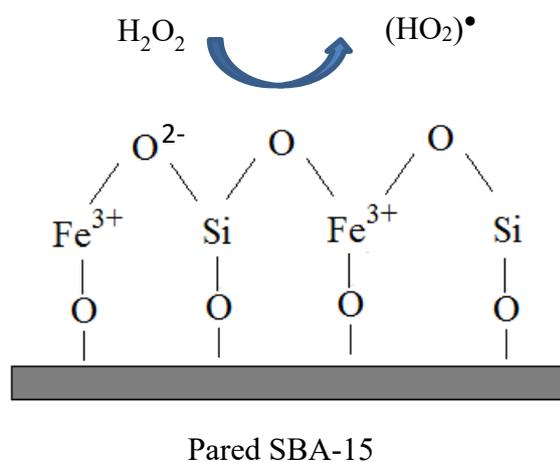


La eficiencia del proceso aumenta debido a la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} que actúa como una fuente adicional de radicales:



Todas las reacciones mencionadas (Ec. 4.1-4.3) implican la formación de radicales libres responsables de la degradación de las moléculas orgánicas. Por lo tanto, las reacciones propuestas evidencian que una alta concentración de iones Fe^{3+} aislados en la superficie, promovida por cargas nominales de metal de hasta 2,5 %p/p, juega un papel significativo en la producción de especies radicalarias activas debido a que tales iones pueden descomponer las moléculas de H_2O_2 para formar OH^\bullet y OH_2^\bullet . Además, estas especies aisladas también podrían desempeñar un papel importante en la adsorción de moléculas de agua para formar grupos hidroxilo en la superficie, que también promueven la generación de OH^\bullet mejorando el proceso de degradación. Por lo tanto, ambas características contribuirían a la mayor mineralización observada para el sólido Fe/SBA-15(2,5)_{350EtOH}. En este sentido, la presencia de radiación es capaz de promover la formación de especies radicalarias adicionales (Ec. 4.4 y Ec. 4.5), aumentando la velocidad de la degradación (Figura 4.14) y, al mismo tiempo, resultando en un mayor grado de mineralización.

Sin radiación



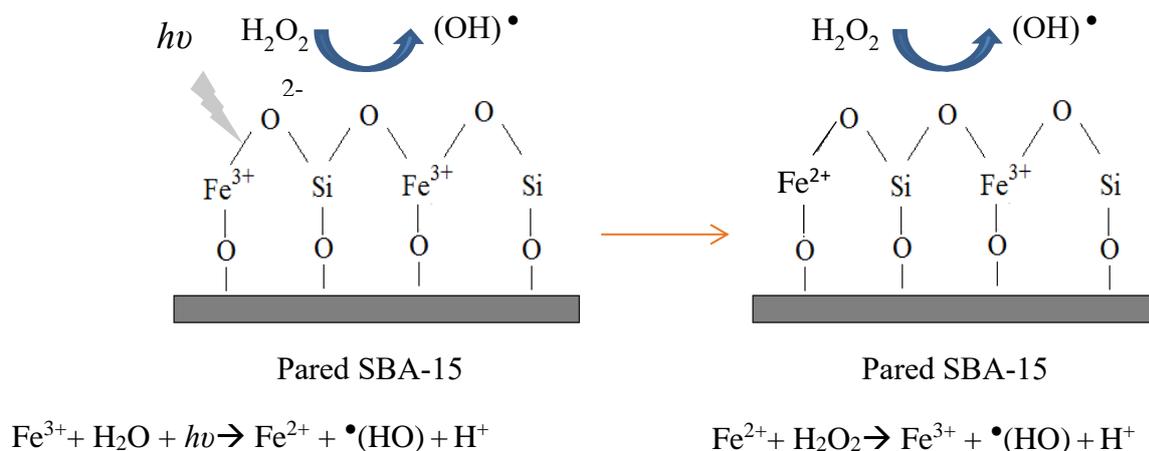
Con radiación

Figura 4.15. Vía de generación de especies radicalarias sobre la estructura de silicato mesoporoso para el proceso en oscuridad y asistido por radiación.

Por otro lado, es conocido que los procesos foto-Fenton homogéneos pueden llevarse a cabo bajo radiaciones de un cierto rango de longitudes de onda; de hecho, ha sido informado que radiaciones de hasta 580 nm resultaron activas para la fotorreducción del catión férrico disuelto [39]. Considerando que el *band gap* (E_g) es la energía requerida para la formación de pares electrón/hueco (e^-/h^+) en la superficie sólida de semiconductores, se midió el E_g para los silicatos sintetizados con diferentes cargas de hierro utilizando el método basado en la función de Kubelka-Munk ajustada en función de la energía en eV (Tabla 4.5) [40]. Los valores bajos de E_g obtenidos demuestran la capacidad de los silicatos de SBA-15 modificados con hierro para absorber radiación de menor energía. Esta característica explica la alta actividad y la elevada mineralización observada para estos sólidos cuando se usó radiación UV_A-Vis. Por lo tanto, la presencia de los iones Fe^{3+} (altamente dispersos y anclados en la superficie del silicato mesoporoso) da lugar a un uso eficiente de la radiación, optimizando el proceso de fotodegradación. De este modo, se puede decir que los catalizadores heterogéneos sintetizados tienen un rendimiento similar al de los procesos homogéneos, pero con una mayor estabilidad que impactará positivamente disminuyendo los costos operativos del proceso.

Aunque la estabilidad de los sólidos a pH = 3,5 ya fue evaluada, es importante tener en cuenta que los iones de hierro lixiviados (incluso en bajas concentraciones) podrían ser activos, lo que llevaría a una contribución del proceso homogéneo en los resultados obtenidos. Para descartar esta contribución, al final de cada evaluación

catalítica se determinó la cantidad de hierro lixiviado desde los sólidos al medio de reacción. Si bien no se encontró Fe^{2+} lixiviado al medio para ninguna muestra, los iones Fe^{3+} igualmente pueden iniciar el proceso Fenton homogéneo, por lo que se midió también la concentración total de hierro. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Tabla 4.5. Los valores bajos de concentración de metal lixiviado permiten afirmar la contribución insignificante del proceso homogéneo en la mineralización observada para los catalizadores evaluados. Es interesante notar que usando el sólido $\text{Fe/SBA-15(1)}_{350\text{EtOH}}$ se alcanzó una mineralización del 53% y la concentración de hierro lixiviado fue de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. En cambio, usando $\text{Fe/SBA-15(2,5)}_{350\text{EtOH}}$ se observó una mineralización del 81% con la misma concentración de metal lixiviado. Teniendo en cuenta que usando este catalizador se pudieron alcanzar conversiones casi completas de AO7 y H_2O_2 y un elevado grado de mineralización, es posible confirmar nuevamente que la reacción catalítica homogénea no es significativa. Estos resultados dan cuenta de la contribución principal del proceso heterogéneo. Sin embargo, para profundizar aún más el estudio de estabilidad, el catalizador fue recuperado del medio de reacción después de su uso, calcinado a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y evaluado nuevamente. Se obtuvo el mismo grado de mineralización en este segundo ciclo catalítico, corroborando su estabilidad y capacidad de reutilización. Por lo tanto, es posible concluir que los sólidos actúan como verdaderos fotocatalizadores heterogéneos y pueden reutilizarse durante al menos dos ciclos. Una carga nominal de hierro de 2,5 %p/p se presenta como óptima para alcanzar una alta proporción de sitios activos Fe^{3+} finamente dispersos y accesibles, capaces de conducir a una degradación total y muy alta mineralización del contaminante orgánico.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se expone la síntesis de tamices moleculares mesoporosos con estructura SBA-15 y su modificación con hierro por el método de impregnación húmeda; se evaluaron diferentes solventes, temperaturas de calcinación y cargas de metal con el fin de diseñar sólidos estables y activos como catalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo. Todos los sólidos presentaron buen orden estructural y elevados valores de área, V_P y D_P . Se pudo inferir la presencia de tres especies diferentes de hierro formadas en la estructura: cationes de Fe^{3+} aislados, especies de óxidos de hierro de pequeño tamaño, *nanoclusters* $(\text{FeO})_n$, y óxidos más grandes tal como nanopartículas. El uso de etanol como solvente favoreció la

presencia de especies de hierro finamente dispersas y altamente estabilizadas, principalmente en las paredes internas de los mesoporos. De hecho, tales sólidos resultaron altamente estables a la lixiviación metálica en presencia de solución acuosa de H_2O_2 a $\text{pH} = 3,5$ durante largos períodos de contacto. Este comportamiento se atribuyó a la menor polaridad del etanol que permite una mejor dispersión del precursor metálico durante la impregnación, dando lugar a la formación de especies de hierro aisladas fuertemente ancladas en la superficie. La temperatura de calcinación no influyó notablemente en la especiación del hierro. Por su parte, las cargas de hierro más bajas condujeron a un porcentaje relativo más alto de iones Fe^{3+} aislados fuertemente ligados a la superficie y de difícil reducibilidad. En tanto que se observó una mayor proporción de especies de óxidos de hierro más grandes para las mayores cargas.

El catalizador sintetizado con una carga nominal de hierro de 2,5 %p/p, usando etanol como solvente de impregnación y sometido a un proceso de calcinación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, permitió alcanzar la total degradación y el grado más alto de mineralización (81%) de AO7 durante el proceso foto-Fenton bajo radiación $\text{UV}_A\text{-Vis}$ a $\text{pH} = 3,5$. Este hecho da cuenta de la alta eficiencia catalítica de las especies de hierro cuando están finamente dispersas y accesibles en la superficie, principalmente como iones Fe^{3+} aislados. Finalmente, se pudo confirmar la heterogeneidad del proceso, además de corroborar la estabilidad del sólido (frente al lixiviado de las especies activas) bajo las condiciones de reacción y la posibilidad de reutilización sin pérdida de actividad.

De esta manera, los resultados presentados en este capítulo son sumamente promisorios con respecto al empleo de silicatos mesoporosos modificados con hierro para la fotodegradación de contaminantes orgánicos bajo radiación $\text{UV}_A\text{-Vis}$. No obstante, la búsqueda de otros sólidos porosos que permitan prescindir del uso de un oxidante como co-sustrato y del ajuste del pH del medio para generar los radicales activos, además de propiciar un mayor aprovechamiento de la radiación en el rango visible, constituye el gran desafío a abordar en los próximos capítulos.

Referencias

- [1] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.017>.
- [2] M. Catanho, G. Malpass, A. Motheo, Appl. Catal. B. 62 (2006) 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.07.011>.

- [3] I. Konstantinou, T. Albanis, *Appl. Catal. B.* 49 (2004) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- [4] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Sus. Chem.* 5 (2012) 46-64. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100517>.
- [5] J. Yang, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 292-298. <https://doi.org/10.1039/b807539e>.
- [6] S. Zheng, L. Gao, Q.H. Zhang, W. Zhang, J.K. Guo, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 578-583. <https://doi.org/10.1039/b005963n>.
- [7] A. Bokare, W. Choi, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- [8] S. Rahim Pouram, A. Abdul Raman, W. Wan Daud, *J. Cleaner Prod.* 64 (2014) 24-35.
- [9] H. Zhang, Y. Dong, W. Fang, Y. Lian, *Chin. J. Catal* 34 (2013) 330-335. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60485-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60485-3).
- [10] J. Zhang, Z. Xin, X. Meng, *Fuel* 116 (2014) 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.102>.
- [11] X. Zhang, D. Wang, J. Peng, C. Lu, L. Xu, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 243-250.
- [12] F. Guo, S. Guo, Z. Qiu, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 750-758. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140035>.
- [13] Y. Shu, L. Murillo, J. Bosco, *Appl. Catal. A* 339 (2008) 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.024>.
- [14] J. Sietsma, J. Meeldijk, M. Versluijs-Helder, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2921-2931. <https://doi.org/10.1021/cm702610h>.
- [15] M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin, *Fuel* 165 (2016) 289-297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.023>.
- [16] J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2006) 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [17] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazardous Mater.* 98 (2003) 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0).
- [18] A. Greenberg, L. Clesceri, A. Eaton. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation ; joint editorial board. 18th ed. Washington, DC : American Public Health Association (1992).

- [19] A. Allen, J.A. Hochanadel, J. Ghormley, T. Davis, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 575–586. <https://doi.org/10.1021/j150497a007>.
- [20] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1347-1360. <https://doi.org/10.1021/jp0467494>.
- [21] J. Feng, X. Hu, P. Yue, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5773-5778. <https://doi.org/10.1021/es049811j>.
- [22] S. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi, *Powder Technol.* 278 (2015) 316-322. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.032>.
- [23] D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, L. Marenco, M. Oliva, K. Sapag, *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 975-988. <https://doi.org/10.1260%2F0263-6174.29.10.975>.
- [24] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Scho, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441. <https://doi.org/10.1021/ja048630e>.
- [25] V. Elías, M. Oliva, S. Urreta, K. Sapag, A. Mudarra, S. Casuscelli, G. Eimer, *Appl. Catal. A* 381 (2010) 92-100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.050>.
- [26] N. Cuello, V. Elías, C. Rodríguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* 203 (2015) 106-115. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.005>.
- [27] H. Zhou, K. Li, B. Zhao, W. Deng, Y. Su, F. Zhong, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 737-744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.018>.
- [28] N. Fairley. CasaXPS Version 2.3.15 copyright 1999-2009.
- [29] P. Mills, J. Sullivan, *J. Phys. D.* 16 (1983) 723-732. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>.
- [30] D. Hawn, B. DeKoven, *Surf. Interface Anal.* 10 (1987) 63-74. <https://doi.org/10.1002/sia.740100203>.
- [31] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* 138 (1992) 413- 444. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90295-S](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90295-S).
- [32] A. Grosnover, B. Kobe, M. Biesinger, N. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* 136 (2004) 1564-1574.
- [33] S. Shylesh, P. Samuel, A. Sing, *Appl. Catal. A* 318 (2007)128-136. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.046>.
- [34] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. Casuscelli, G. Eimer, *Catal. Today* 172-1 (2011) 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.003>.

-
- [35] M. Mokhonoana, N. Coville, *Materials* 2 (2009) 2337-2359. <https://doi.org/10.3390/ma2042337>.
- [36] K. Lázár, G. Páz-Borbély, A. Szegedi, H. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1347-1354. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(02\)80299-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80299-3).
- [37] Q. Ma, K. Klier, H. Cheng, J. Mitchell, K. Hayes, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10618-10626. <https://doi.org/10.1021/jp002409g>.
- [38] P. Maniar, A. Navrotsky, *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990) 20-25. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90186-P](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90186-P).
- [39] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maleztky. *Catal. Today* 53 (1999) 131-144. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00108-X).
- [40] R. López, R. Gómez. *J. Sol-Gel Technol.* 61 (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.

Capítulo V:

TiO₂ mesoporoso como catalizador en procesos de fotocatalisis heterogénea. Síntesis por un método convencional con surfactante.

Capítulo V: TiO₂ mesoporoso como catalizador en procesos de fotocátalisis heterogénea. Síntesis por un método convencional con surfactante.

5.1. Introducción

Debido al aumento constante en la contaminación del agua con distintos tipos de sustancias orgánicas (como pesticidas, drogas y colorantes), continuamente se hace necesario avanzar y mejorar las tecnologías existentes para dar respuesta a este problema [1, 2]. Una de las estrategias actualmente en vigencia involucra el uso de materiales catalíticos de elevada área específica, como los presentados en el Capítulo IV, para ser usados como fotocatalizadores en diferentes Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). No obstante, como ya fue mencionado con anterioridad, desarrollar un material nuevo implica indagar en las condiciones de síntesis para garantizar a los sólidos cierta estabilidad en el proceso donde se apliquen. En el capítulo anterior pudo determinarse que empleando como catalizador para el proceso foto-Fenton un material SBA-15 dopado con hierro al 2,5 % p/p (obtenido mediante impregnación húmeda con etanol y calcinado a 350 °C), se alcanzó una elevada tasa de remoción del contaminante, logrando su total degradación y una mineralización del 80% bajo radiación UV_A-Vis. Sin embargo, es necesario aclarar que las condiciones de reacción requieren un estricto control del pH del medio (por la naturaleza del proceso foto-Fenton) además de la necesidad de utilizar un agente oxidante extra como el peróxido de hidrógeno.

En este sentido, se decidió investigar en el campo de la fotocátalisis heterogénea como una tecnología alternativa de mayor simplicidad, ya que solo requiere de un material semiconductor como fotocatalizador y de una fuente de radiación para su activación y generación de especies radicalarias de elevado poder oxidante. Uno de los semiconductores sólidos ampliamente reportado en la literatura para estas aplicaciones es el TiO₂ (dióxido de titanio) [3, 4]. Cuando este sólido semiconductor es activado por una radiación incidente de energía suficiente, se genera un par electrón/hueco (e⁻/h⁺) que será el responsable de las reacciones redox que den lugar a la formación de las especies radicalarias. Estas especies producirán luego la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos presentes en la matriz acuosa [5, 6].

El TiO₂, como óxido de un metal de transición, ha sido el semiconductor más estudiado debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo, presenta el inconveniente de tener una brecha

energética o *band gap* (*Energy Gap*, E_g) elevado (3,2 eV), pudiendo ser activado sólo con radiación UV de alta energía. Entonces, su rendimiento como fotocatalizador bajo luz Visible es limitado, pues sólo se podría aprovechar un 5% de la luz solar [7]. Además, el empleo de TiO_2 comercial (consistente en una mezcla entre las fases cristalinas anatasa y rutilo) como fotocatalizador, en medios acuosos para degradar moléculas orgánicas generalmente voluminosas, se ve también limitado por su baja porosidad además de su tendencia a formar agregados, con lo cual resultaría altamente conveniente contar con las ventajas estructurales que presentan los materiales mesoporosos.

A partir del descubrimiento y síntesis de los materiales mesoporosos basados en silicio (como MCM-41, SBA-15 o KIT-6) paulatinamente comenzó también a adquirir interés la posibilidad de obtener óxidos mesoporosos de otros elementos, como ser el de titanio [8]. En este sentido, con el propósito de generar un óxido mesoporoso capaz de responder a los estímulos de la luz Visible, se han realizado diferentes esfuerzos para disminuir el *band gap* del sólido desde 3,2 eV. Algunas de las alternativas incluyen el dopaje con diferentes metales, la adsorción de tintes orgánicos en la superficie del dióxido o el dopaje con no metales [9, 11]. Se ha reportado que el dopaje de TiO_2 con hierro es una buena estrategia si se quiere obtener un material capaz de hacer un uso eficiente de la radiación Visible. Dado que el ion Fe^{3+} tiene un radio atómico similar al Ti^{4+} (0,604 Å), es un buen candidato para ser utilizado como dopante, sobre todo porque los iones de hierro se incorporarían a la estructura cristalina de la titania sin mayor dificultad. A su vez, dado que el *band gap* del hierro es de 2,6 eV, se esperaría que su presencia contribuya a la disminución de la banda prohibida del TiO_2 , incrementando la eficiencia de la absorción de luz Visible [12-14].

La disminución del *band gap* de la titania (por la introducción de hierro) se puede deber a la generación de nuevos estados electrónicos a lo largo de la banda prohibida del semiconductor [14, 15]. Por otro lado, la presencia de iones de metales de transición en la estructura cristalina de la titania puede inhibir la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ generados, ya que los metales dispersos actúan como atrapadores de estas especies cargadas.

Entre las distintas metodologías que existen para sintetizar TiO_2 , se puede mencionar la preparación por método ultrasónico [13], o bien por técnica de evaporación inducida [16]. También es posible obtener el óxido mesoporoso a través de la clásica ruta sol-gel. En este sentido, en el presente capítulo se propone la síntesis de dióxido de titanio mesoporoso empleando esta última alternativa, principalmente porque el equipamiento

requerido no es complejo, las condiciones de síntesis no son agresivas y se trata de una técnica similar a la empleada para la síntesis de SBA-15 presentada en el Capítulo IV. A su vez, los sólidos obtenidos se modificarán con diferentes cargas de hierro, a través de un método simple y rápido como es la impregnación húmeda.

El objetivo principal de este capítulo es estudiar y lograr la síntesis de un óxido de titanio que presente mesoporosidad y mayor área específica con respecto a la titania convencional, además de la posibilidad de funcionalizar su superficie para actuar como catalizador en procesos fotocatalíticos (tanto bajo radiación UV_A-Vis como Visible) permitiendo prescindir de los controles y requerimientos que demandan los procesos foto-Fenton como son el ajuste de pH o el agregado de oxidantes (H₂O₂).

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos se estudió la degradación y mineralización del colorante Ácido Naranja 7 (AO7) tanto con radiación UV_A-Vis como Visible. Se intentó correlacionar los resultados de las pruebas con las propiedades fisicoquímicas de los materiales, el contenido de hierro, y el tipo de radiación empleado.

5.2. Experimental

5.2.1. Síntesis del TiO₂ y su funcionalización

La matriz mesoporosa de TiO₂ (denominada MT1) se sintetizó siguiendo el método de sol-gel ya descrito (Capítulo III, sección 3.1.2.1) utilizando n-butóxido de titanio - Ti(OBu)₄ - (TBOT) como fuente de metal, Pluronic (P123) como surfactante generador de porosidad, etanol como disolvente y ácido acético para mantener el pH= 3.

Una vez calcinada la matriz mesoporosa, esta fue modificada con hierro por impregnación húmeda utilizando cloruro férrico (FeCl₃.6H₂O) como fuente del metal. Los sólidos se denominaron Fe/MT1(x) donde "x" indica el porcentaje nominal de hierro en el material.

5.2.2. Caracterización de los sólidos

Los sólidos se caracterizaron por DRX a alto ángulo en el rango de $2\theta = 10-80^\circ$ SEM, TEM, fisisorción de N₂ y UV-Vis RD. El equipamiento utilizado y los principios de cada técnica se presentan en el Capítulo III, Sección 3.2.

5.2.3. Ensayos fotocatalíticos bajo radiación UV_A-Vis y Visible

La degradación fotocatalítica del AO7, tanto bajo radiación Visible como UV_A-Vis, se llevó a cabo en el reactor tubular descrito en el Capítulo III, Sección 3.3. Para determinar el porcentaje de degradación de AO7 (X) se monitoreó la concentración del colorante en la solución mediante espectrofotometría de UV-Vis (Capítulo III, Sección 3.3.2.1).

5.3. Resultados y discusión.

5.3.1. Caracterización de los sólidos

La Figura 5.1 muestra los patrones de DRX de la titania sintetizada sin dopar, y dopada con diferentes cargas de hierro. Todos los patrones muestran picos en $2\theta = 25,3; 37,8; 48; 53,8; 54,9; 62,8; 68,9; 69,8$ y 75° que están asociados a la fase cristalina anatasa, y corresponden a sus planos característicos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente [17]. Es de destacar que no se observaron picos asociados a la fase rutilo. Este aspecto resulta beneficioso por cuanto ya ha sido reportada la mejor respuesta fotocatalítica de la fase anatasa con respecto a la rutilo [18]. Este hecho se adjudica a que los pares e^-/h^+ presentan una vida útil más extensa y pueden migrar más rápido desde el *bulk* a la superficie de la titania anatasa [19]. No se observaron cambios en la intensidad de los picos de difracción en función de la carga de hierro. Por lo tanto, la buena resolución de todos los patrones de DRX indica que la cristalinidad de los materiales dopados no se vio afectada por el aumento de la carga metálica. El hecho que la estructura cristalina no sufra distorsiones por la presencia de hierro puede atribuirse a la forma de introducir el metal en la estructura de la titania. En el método de impregnación húmeda, los átomos de hierro no tenderían a ocupar un lugar de sustitución al titanio, sino que permanecerían como especies ancladas sobre la superficie del óxido mesoporoso. A su vez, la ausencia de picos asignables a una fase cristalina de óxido de hierro, como α -Fe₂O₃ (hematita) o Fe₂TiO₅, implica que, si estos óxidos están presentes, están en una fase amorfa, o bien se trata de especies de pequeño tamaño que no pueden ser detectadas por DRX [20]. Esto es otra evidencia que las especies de hierro estarían finamente dispersas en la superficie y por eso no afectarían la cristalinidad de la anatasa pura.

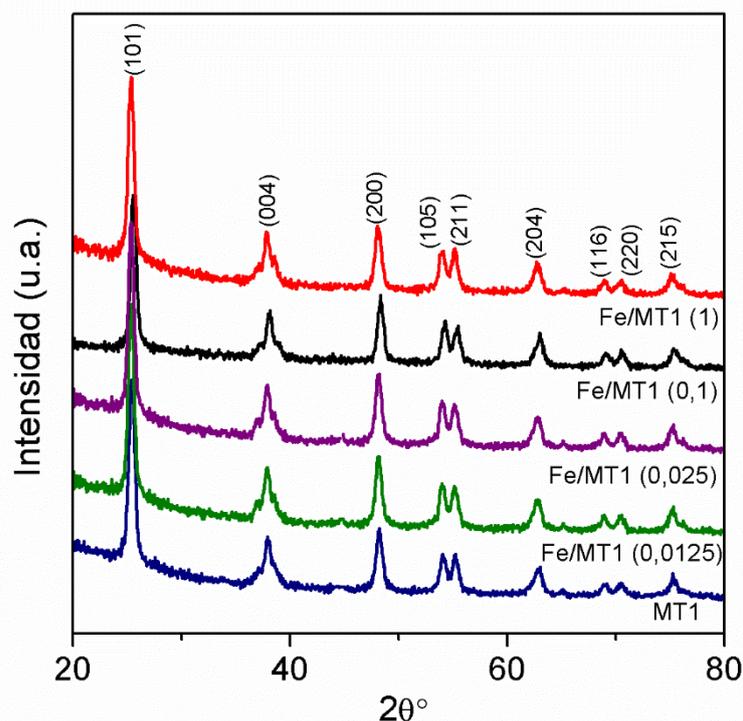


Figura 5.1. Patrones de DRX para MT1 y las muestras dopadas con hierro (Fe/MT1 (x))

Para indagar sobre la mesoporosidad de los sólidos obtenidos y determinar los valores de área específica y los tamaños de poro, se llevaron a cabo mediciones de adsorción/desorción de gas nitrógeno. Como se observa en la Figura 5.2, según la clasificación IUPAC, todas las muestras presentan isotermas de tipo IV, típicas de las estructuras mesoporosas [21]. Las isotermas muestran una marcada inflexión en la región de presión relativa (P/P_0) \sim 0,6-0,85 y bucles de histéresis H2 grandes y anchos, debido a la condensación capilar que existe en los canales y/o cavidades mesoporosas [22]. Cabe señalar que, para visualizar mejor la diferencia entre las muestras, algunas curvas fueron desplazadas verticalmente.

La Tabla 5.1 muestra el área específica BET, el diámetro medio de los poros (D_P) y el volumen de poros (V_P) de las muestras. Se puede ver que a medida que aumenta la carga de hierro, el valor de estos parámetros disminuye, probablemente debido a la introducción de especies de hierro dentro de las cavidades mesoporosas y/o a cierto bloqueo parcial de los mesoporos del TiO_2 a causa de la posible presencia de especies de óxido de mayor tamaño (debido a la mayor carga).

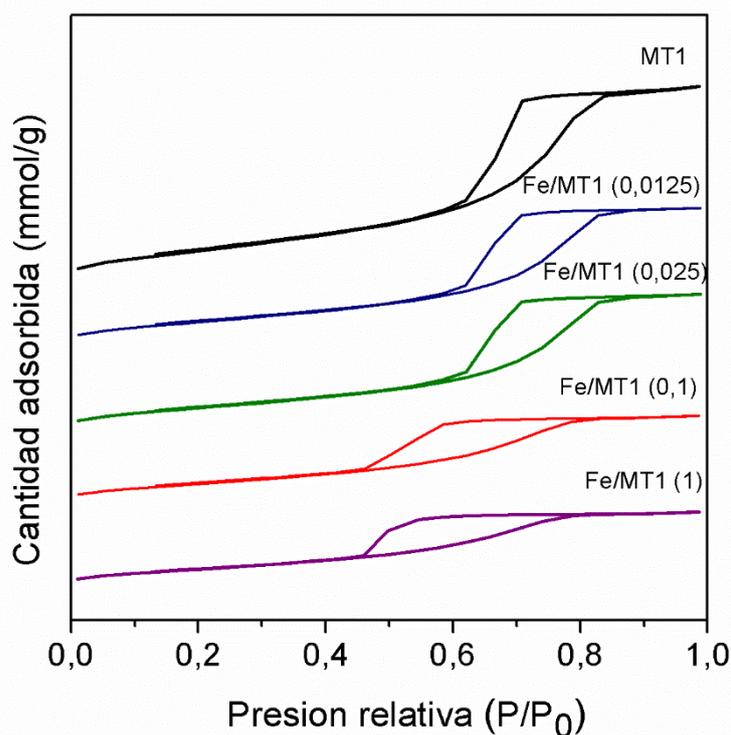


Figura 5.2. Isothermas de adsorción-desorción con N₂ de los materiales sintetizados.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los sólidos y *band gap*.

Muestra	Área (m ² g ⁻¹) ^a	D _P (nm) ^b	V _P (cm ³ g ⁻¹) ^b	E _g (eV) ^c
MT1	87	6	0,18	3,3
Fe/MT1 (0,0125)	60	6	0,13	3,2
Fe/MT1 (0,025)	60	6	0,12	3,2
Fe/MT1 (0,1)	52	4	0,08	3,1
Fe/MT1 (1)	47	4	0,07	3,0

^acalculado a partir del sector lineal del ajuste de BET.

^bestimado a partir de BJH en la rama de desorción.

^c*band gap* (E_g).

La Figura 5.3 muestra las imágenes TEM de los sólidos sintetizados. Para todas las muestras se puede observar una gran cantidad de nanopartículas monodispersas intra-agregadas de diferentes tamaños, dando como resultado una estructura mesoporosa que se asemeja a la apariencia de agujeros de gusano (*wormhole*) que difunden hacia dentro

[23]. El dopaje con las diferentes cargas de hierro no influyó en el nivel de aglomeración de las nanopartículas, por lo que las mesoestructuras resultaron similares.

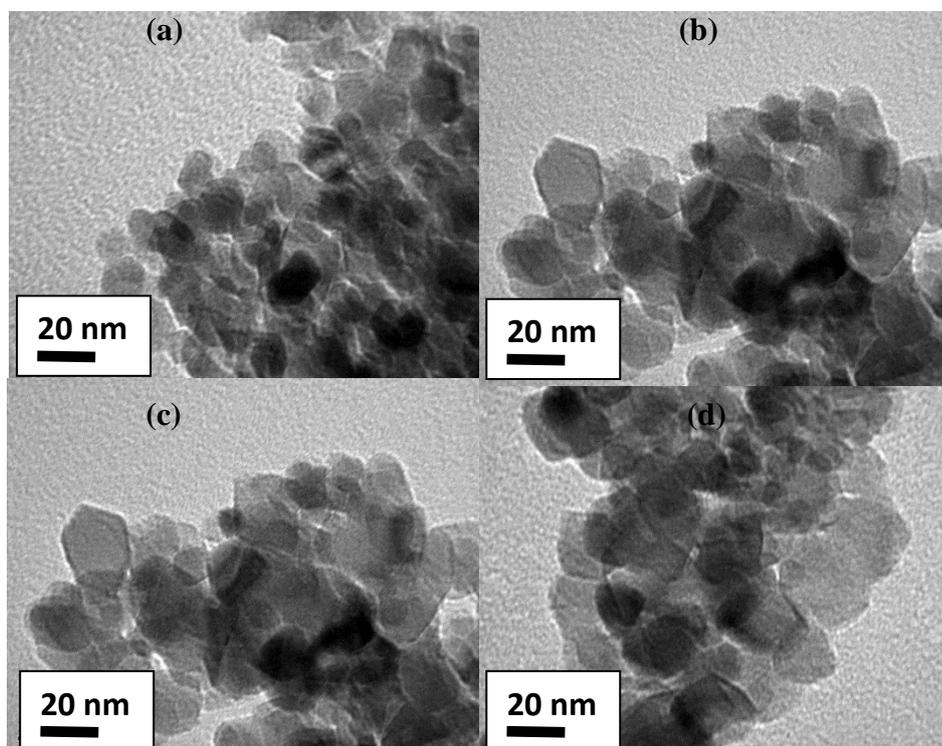


Figura 5.3. Imágenes TEM de (a) MT1, (b) Fe/MT1 (0,0125), (c) Fe/MT1 (0,1) y (d) Fe/MT1 (1)

La Figura 5.4 muestra las imágenes SEM de los catalizadores. Como se puede apreciar, la muestra MT1 denota una morfología esférica, con superficies rugosas y sin la presencia de grietas. El tamaño promedio de las esferas es de alrededor de 3-6 μm . La adición de hierro a la estructura no cambió esta morfología. En general, se observan esferas bastante similares unas de otras, sin adhesión entre ellas, lo que indica una baja tendencia a la aglomeración de estas partículas micrométricas, la cual permanece aún después de impregnar los materiales.

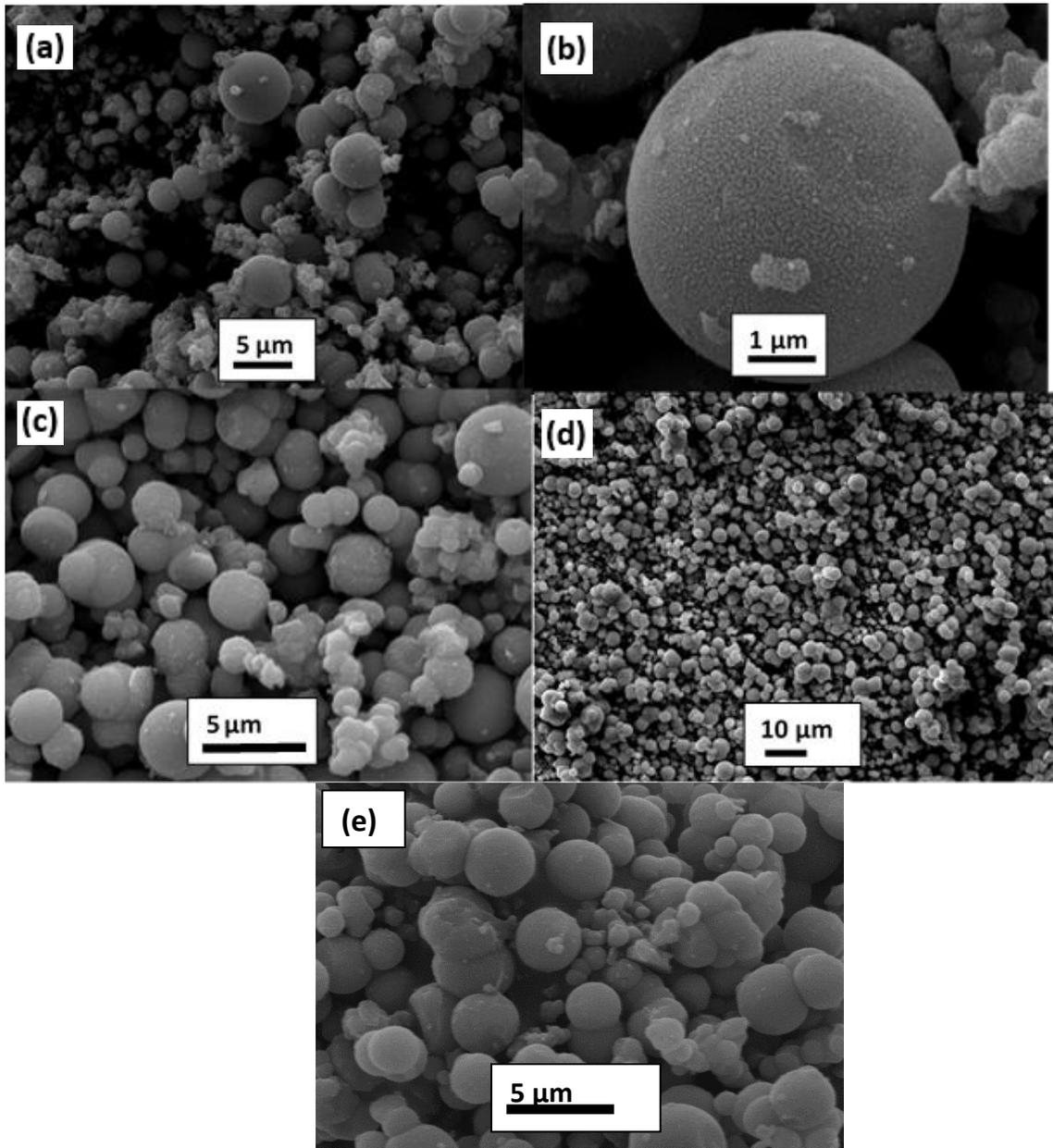


Figura 5.4. Imágenes SEM de las muestras (a) (b) MT1, (c) Fe/MT1 (0,025), (d) Fe/MT1 (1) y (e) Fe/MT1 (0,1)

Tal como se explicara en la Sección 3.1.2. del Capítulo III, para la síntesis del óxido de titanio mesoporoso se introduce en el gel de síntesis al agente director de estructura P123. Cuando éste toma contacto con el precursor de titanio en condiciones ácidas, sus micelas se desarrollan y a la vez se producen, de manera controlada, las reacciones de hidrólisis y condensación. Esto lleva a interacciones puente hidrógeno entre el óxido metálico y el surfactante [24, 25] constituyendo un material compuesto que evoluciona por aglomeración hacia la generación de partículas esféricas de TiO_2 de tamaño

micrométrico. Probablemente, durante el tratamiento hidrotérmico a 85 °C un fenómeno de interconexión e intra-agregación entre las nanopartículas monodispersas-darían lugar a cavidades resultantes entre ellas que se constituyen en los mesoporos de la estructura [26].

Los espectros UV-Vis RD de los catalizadores se muestran en la Figura 5.5. Se puede observar que el sólido MT1 no absorbe radiación más allá de 400 nm. Sin embargo, todas las muestras impregnadas con hierro mostraron un marcado corrimiento hacia mayores longitudes de onda, pudiendo absorber luz Visible. Este desplazamiento y mejora en la absorción de la titania con el aumento del contenido de hierro, se puede atribuir a la presencia de nuevos niveles de energía creados a lo largo de su *band gap*, ya que la presencia del metal genera transiciones electrónicas del tipo $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [27]. La interacción de un orbital 3d del Ti con un orbital d del Fe podría entonces dar lugar a la formación de estos estados electrónicos responsables de la absorción de la luz Visible [28]. El *band gap* para cada catalizador fue calculado (Tabla 5.1) observándose una disminución desde 3,3 eV a 3,0 eV con el aumento de la carga de hierro.

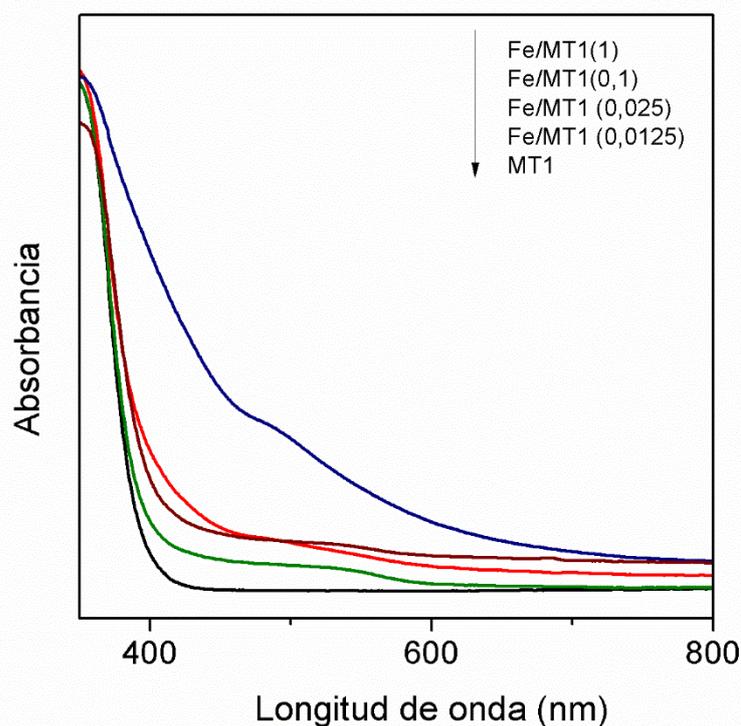


Figura 5.5. Espectros UV-Vis RD de los sólidos.

5.3.2. Degradación fotocatalítica del AO7

Previo a la evaluación catalítica de los sólidos, se realizaron algunos experimentos “blanco”. Las pruebas realizadas sólo bajo radiación y sin la presencia de un fotocatalizador, no dieron cuenta de una disminución significativa en la concentración inicial de AO7. Así, al cabo de cinco horas de reacción, con radiación Visible y UV_A-Vis, sólo se observaron degradaciones del colorante del orden de 2% y 10%, respectivamente.

En las Figura 5.6 y Tabla 5.2 se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica bajo ambos tipos de radiación, de la titania dopada con las distintas cargas de hierro y sin dopar. Bajo la radiación UV_A-Vis, todos los sólidos demostraron ser fotocatalíticamente activos, alcanzando una degradación de alrededor del 99%. Para las cargas de metal más bajas, la velocidad de reacción fue similar a la de la matriz sin dopar. En contraste, para la carga de hierro más alta (1 %p/p), la velocidad de reacción fue visiblemente menor. A su vez, incrementando la carga de hierro hasta un 0,1 %p/p, la mineralización del colorante llegó a 94%. Probablemente, los iones metálicos dispersos en la estructura de la titania estarían actuando como capturadores o atrapadores de las especies con carga fotogeneradas (par e^-/h^+) disminuyendo su tasa de recombinación. Este hecho favorecería la formación de una mayor cantidad de especies radicalarias capaces de permitir la mineralización casi total del sustrato orgánico. Un aumento adicional en el contenido de hierro de hasta 1 %p/p, provocó una disminución tanto en la actividad fotocatalítica como en el nivel de mineralización (cayendo hasta un 68%). De todos modos, es importante señalar que la actividad de estos sólidos obtenidos mediante la ruta sol-gel, fue mejor que la reportada previamente por Moradi y Eshaghi (2016) [14], donde los materiales fueron sintetizados a través de un método ultrasónico.

Para los experimentos con radiación Visible, las cargas de hierro de 0,025 y 0,1 %p/p resultaron ser las más efectivas, consiguiendo elevar el porcentaje de degradación del contaminante desde un 25% para el TiO₂ sin dopar, hasta un 46 y 54%, respectivamente. Por lo tanto, la muestra más activa bajo radiación Visible fue la impregnada con un 0,1 %p/p de metal. Esto significa que fue posible duplicar la actividad del TiO₂ sólo modificándolo (a través de un método simple y rápido) con una muy baja carga de hierro. Con respecto a la mineralización bajo radiación Visible, esta fue de alrededor del 10% para todas las muestras, excepto para la que tenía la carga más alta (1 %p/p). Esta muestra presentó mineralización nula en consistencia con su pobre actividad, incluso más baja que la de la titania pura.

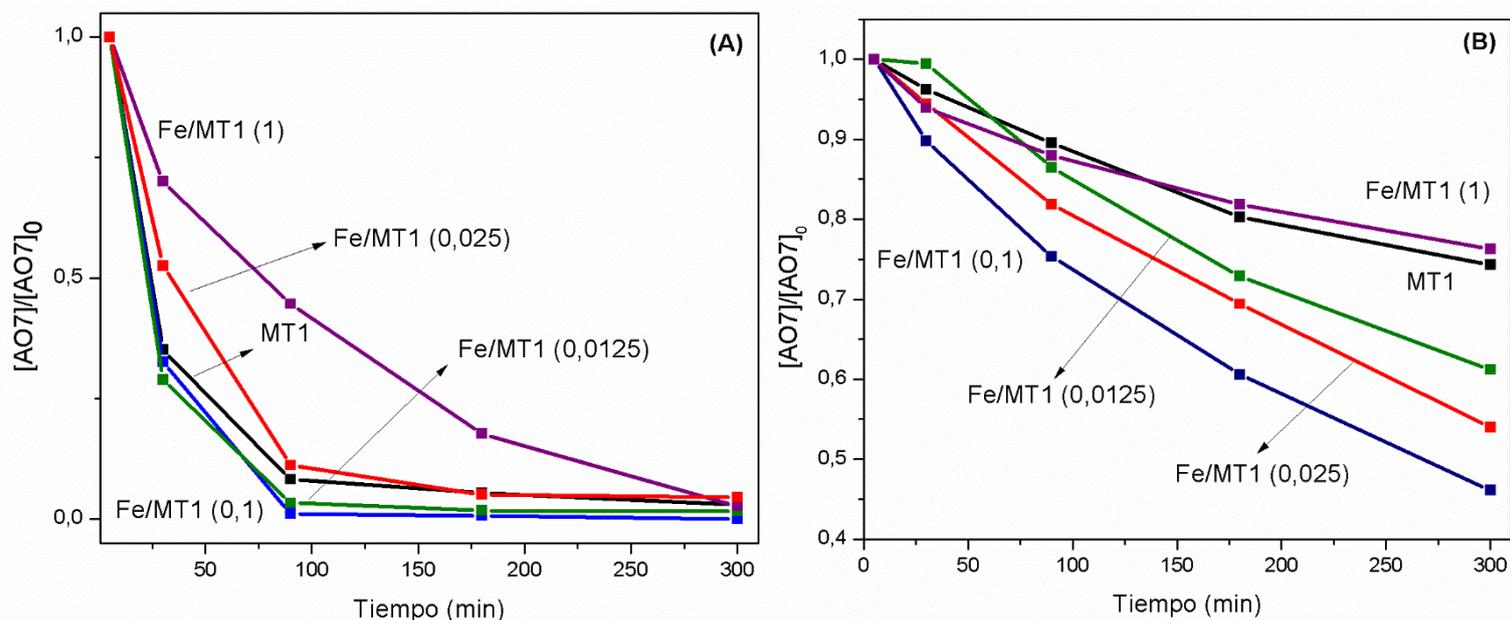


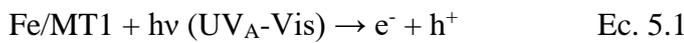
Figura 5.6. Degradación de AO7 **A)** bajo radiación UV_A-Vis y **B)** bajo radiación Visible, empleando MT1 y los sólidos dopados con hierro ((Fe/MT1 (0,0125), (Fe/MT1 (0,025), (Fe/MT1 (0,1), (Fe/MT1(1)) (pH = 5, T = 20 °C, [catalizador] = 1 g/L, [AO7] = 20 ppm)

Tabla 5.2. Porcentaje de degradación (X) y mineralización del AO7 bajo radiación UV_A-Vis y Visible. Condiciones experimentales: pH 5; [AO7] = 20 ppm; y [catalizador] = 1 g/L.

Fotocatalizador	UV _A - Vis		Visible	
	X (%)	Mineralización (%)	X (%)	Mineralización (%)
MT1	99 ± 0,06	80	26 ± 0,07	10
Fe/MT1 (0,0125)	100 ± 0,06	87	38 ± 0,10	8
Fe/MT1 (0,025)	99 ± 0,05	88	46 ± 0,10	10
Fe/MT1 (0,1)	99 ± 0,07	94	54 ± 0,07	10
Fe/MT1 (1)	97 ± 0,05	68	18 ± 0,05	0

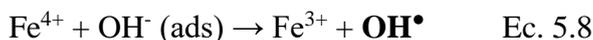
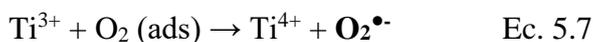
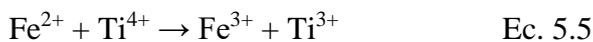
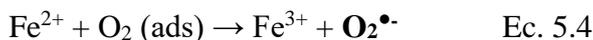
Para explicar la respuesta de los sólidos bajo radiación UV_A-Vis y radiación Visible, es necesario indicar cuál es el mecanismo de formación de los pares e⁻/h⁺, a partir de los cuales se generan las especies radicalarias, que desencadenan las reacciones fotocatalíticas.

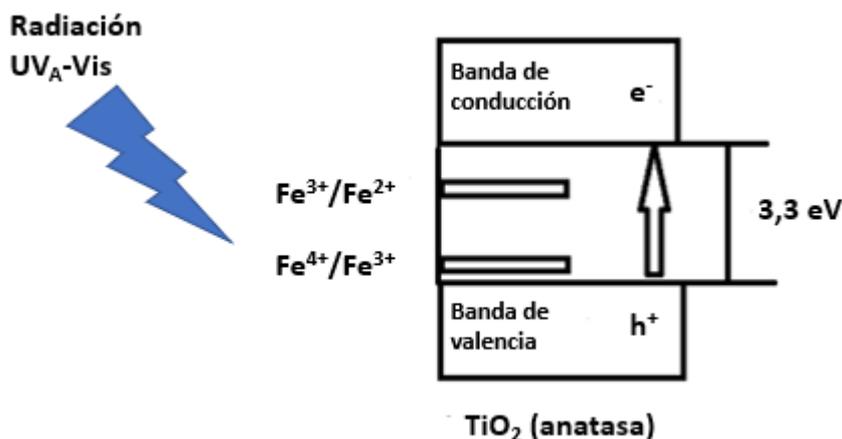
Bajo radiación UV_A-Vis, cuando la luz alcanza a la superficie del sólido TiO₂ (Esquema 5.1), la energía de la radiación es suficiente como para permitir que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que resulta en la formación de dos tipos de especies portadoras de carga o fotoespecies, que son los electrones (e⁻) y los huecos (h⁺) (Ec. 5.1), conformándose los pares e⁻/h⁺.



Cuando las especies de Fe³⁺ están lo suficientemente dispersas en la estructura del catalizador, pueden comportarse como atrapadores de las fotoespecies, evitando su recombinación en el camino hacia la superficie del semiconductor y asegurando una separación eficiente entre ellas. Debido a esto, la tasa de destrucción del colorante (como la velocidad de reacción inicial) fue mayor para el catalizador dopado con 0,1 %p/p de hierro, ya que esa carga asegura la alta dispersión de los cationes.

De acuerdo con la teoría del campo cristalino [29, 30], las especies formadas de Fe²⁺ y Fe⁴⁺ (Ec. 5.2 y 5.3) son inestables y revierten fácilmente su estado a Fe³⁺ por reacción con O₂ y OH⁻ (proveniente de las moléculas de agua absorbidas en superficie) (Ec. 5.4 y 5.8) [30]. De esta manera, se forman los radicales OH[•] y O₂^{•-} que pueden oxidar las moléculas orgánicas, logrando su degradación y mineralización. A su vez, es importante indicar que los procesos de transferencia electrónica interfacial ocurren permanentemente al reaccionar las especies de Fe²⁺ y Fe³⁺ con las especies de Ti⁴⁺ próximas en la estructura (Ec. 5.5, 5.6 y 5.7) [30].

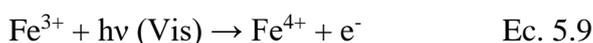




Esquema 5.1. Mecanismo fotocatalítico bajo radiación UV_A-Vis

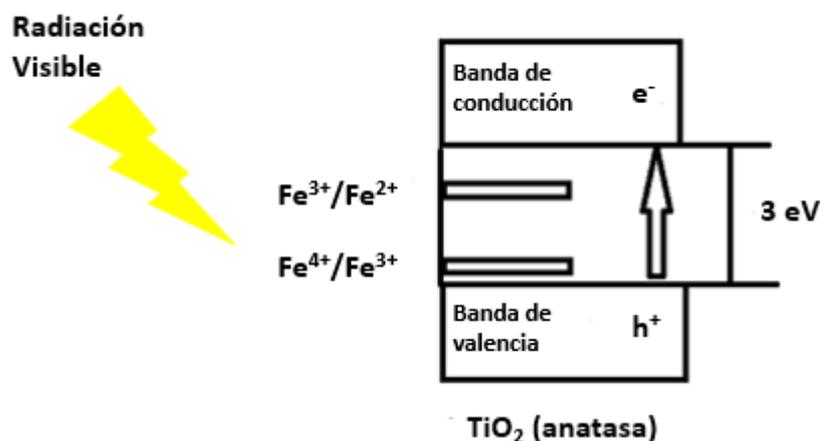
Bajo radiación Visible (Esquema 5.2), cuando la luz alcanza la superficie de la titania, la energía no es suficiente como para permitir la formación del par e⁻/h⁺. Sin embargo, en presencia de Fe³⁺ como dopante, se introducen nuevos niveles electrónicos a lo largo de la banda prohibida de la titania [31]. Por lo tanto, los orbitales 3d ocupados del Fe pueden contribuir con un nivel de energía por encima de la banda de valencia del TiO₂. De esta manera, es posible inferir que, bajo radiación Visible, la activación del material se produce debido a la transferencia electrónica que existe desde el nivel de Fe³⁺/Fe⁴⁺ a la banda de conducción de TiO₂. Cuando los iones Fe³⁺ absorben fotones de menor energía ($\lambda \geq 400$ nm), los iones Fe⁴⁺ se forman debido a la promoción de electrones 3d de hierro a la banda de conducción de TiO₂ (Ec. 5.9). Luego, cuando los iones Fe⁴⁺ reaccionan con los OH⁻ adsorbidos en la superficie de titania, se generan los radicales OH[•] (Ec. 5.10). Al mismo tiempo, los electrones previamente generados también podrían reaccionar con el O₂ adsorbido, dando lugar a la formación del radical O₂^{•-} (Ec. 5.11) [32].

A diferencia del proceso de degradación iniciado con radiación UV_A-Vis, bajo radiación Visible, la activación no ocurre a partir de la excitación de los electrones de la banda de valencia del TiO₂, ya que la energía de esta radiación es menor que la correspondiente a su *band gap*. La presencia de especies de hierro dispersas da como resultado la introducción de nuevos niveles electrónicos que permiten la generación de los pares e⁻/h⁺ bajo radiaciones de mayores longitudes de onda. Esto conduce a la formación de las especies radicalarias y al inicio de las reacciones fotocatalíticas:





La vida útil de las especies fotogeneradas es crítica para la eficiencia del catalizador. De hecho, la actividad del fotocatalizador mejora cuando se reduce la velocidad de recombinación de éstas, permitiendo que los portadores de carga difundan a la superficie de las nanopartículas para participar en la generación de radicales oxidantes.



Esquema 5.2. Mecanismo fotocatalítico bajo radiación Visible.

Cuando la carga de hierro en los sólidos es alta, bajo ambos tipos de radiaciones, los óxidos metálicos de mayor tamaño formados en la estructura de la matriz porosa, pueden actuar como centros de recombinación de carga disminuyendo la actividad fotocatalítica. A su vez, pueden dificultar la transferencia de masa evitando que las especies portadoras de carga lleguen a la superficie para iniciar o continuar el proceso de degradación [17]. Por lo tanto, la movilidad de los portadores se interrumpiría y podría producirse una recombinación a lo largo del camino. Además, tales óxidos también conducen a una disminución en la cantidad de sitios activos finamente dispersos disponibles en la superficie.

Por lo tanto, empleando el método de síntesis propuesto en este capítulo, una carga de hierro al 0,1 %p/p permite asegurar una buena dispersión de especies de hierro para maximizar la mineralización del contaminante bajo radiación UV_A -Vis y los niveles de degradación (hasta 54%) bajo radiación Visible. Mayores cargas de hierro formarían óxidos metálicos que, actuando como centros de recombinación de carga, obstaculizan la formación de las especies radicalarias y la posterior oxidación de las moléculas del colorante.

5.4. Conclusiones

Se sintetizó TiO₂ mesoporoso aplicando el método sol-gel y usando un agente director de estructura (P123). Se estudió el efecto del dopaje con diferentes contenidos de hierro a través del método de impregnación húmeda. La actividad de los sólidos se estudió en términos de la degradación fotocatalítica y mineralización de una solución acuosa de AO7. Todos los materiales obtenidos mostraron una estructura altamente cristalina compuesta sólo por fase anatasa, con una morfología regular esférica y de superficie rugosa. Las muestras de titania dopadas con hierro exhibieron una disminución en el *band gap* de 3,3 eV a 3,0 eV con respecto a la matriz, y una absorción mejorada en el rango visible a medida que aumentó el contenido de hierro. La presencia de iones Fe³⁺ finamente dispersos en la superficie de la titania podría dar lugar a la disminución de la velocidad del proceso de recombinación de los pares e⁻/h⁺ bajo radiación UV_A-Vis, permitiendo una mayor formación de radicales capaces de atacar al colorante y así alcanzar la degradación total del mismo y más del 90% de mineralización para contenidos de hierro del 0,1 %p/p.

Bajo radiación Visible, las especies de hierro dispersas pueden introducir nuevos niveles electrónicos a lo largo de la banda prohibida de la titania. Éstos darían lugar a la activación del sólido y la consecuente generación de los pares e⁻/h⁺, iniciando así el proceso fotocatalítico. Bajo estas condiciones, se logró un nivel de degradación del 54% con un dopaje de 0,1 %p/p de hierro. Para ambas radiaciones, mayores cargas del metal dopante conducen a especies de óxido que actúan como centros de combinación de carga, dificultando la formación de radicales libres y provocando que la actividad disminuya incluso por debajo de la obtenida para el sólido sin dopar. Finalmente, la presencia de la fase anatasa, la disponibilidad de sitios activos en la superficie y la absorción de luz Visible mejorada, son factores clave que influyen en la actividad catalítica. Por lo tanto, aunque por el método de impregnación húmeda, el hierro tiene menos probabilidades de reemplazar a un átomo de titanio en la red, la alta dispersión de especies de este metal en la superficie permite la formación de radicales responsables de la degradación del contaminante.

De esta manera, fue posible obtener un nuevo tipo de catalizador, el dióxido de titanio mesoporoso, a partir de una ruta de síntesis clásica, que no involucra condiciones de reacción agresivas ni equipamiento complejo. Se pudo comprobar que el material puro, sin modificar o funcionalizar, responde a la radiación UV_A-Vis permitiendo alcanzar niveles de degradación y mineralización del colorante similares a los conseguidos con el

material SBA-15 (presentados en el Capítulo IV). La diferencia principal radica en que, para alcanzar estos resultados, no fue necesario utilizar un agente oxidante extra (para contribuir a la formación de los radicales), ni ajustar el pH del medio de reacción. Además, los materiales de titania modificados con hierro resultaron efectivos bajo radiación Visible, permitiendo alcanzar niveles considerables de degradación del contaminante con muy bajas cargas del metal.

Un importante desafío a abordar en los próximos capítulos, radica en la optimización de la síntesis de la titania mesoporosa indagando sobre rutas alternativas que permitan reducir tiempos, reactivos y/o mejorar los resultados alcanzados tal como el porcentaje de mineralización de los sustratos bajo radiaciones de mayor longitud de onda.

Referencias

- [1] M. Lancaster, *Introduction to Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [2] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, Netherlands, 1998.
- [3] L. Cermenatti, P. Pichat, C. Guillard, A. Albini. *J. Phys. Chem. B* 101, 14 (1997) 2650-2658. <https://doi.org/10.1021/jp962700p>.
- [4] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. *J. Photochem. Photobiol.* 1, 1 (2000) 1-21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [5] N.A. Lewis, M.L. Rosenbluth, N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1989, pp. 45–98.
- [6] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [7] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *Chem. Lett.* 32 (2003) 772-773. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.772>.
- [8] J.L. Vivero-Escoto, Y.D. Chiang, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi. *J. Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012) 1-9. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/1/013003>.
- [9] D. Liu, P.V. Kamat, K.G. Thomas, K.J. Thomas, S. Das, M.V. George. *Int. Chem. Phys.* 106 (1997) 6404. <https://doi.org/10.1063/1.473631>.
- [10] A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, *Artificial photosynthesis*. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 952-959. <https://doi.org/10.1021/j100054a035>.

- [11] S. Sood, A. Umar, A. Mehta, S.K. Kansal. *New. J. Chem.* 38 (2014) 3127-3136. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00179F>.
- [12] J. Zhou, Y. Zhang, X. Zhao, A. Ray. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3503-3511. <https://doi.org/10.1021/ie051098z>.
- [13] M.H. Zhou, J.G. Yu, B. Cheng. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1838-1847. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.028>.
- [14] R. Zahid, M. Manzoor, A. Raqif, M. Ikram, M. Nafees, A. Butt, S. Hussain, S. Ali. *Electron. Mater. Lett.* 14 (2018) 587-593. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0060-Z>.
- [15] H. Moradi, A. Eshaghi, S.R. Hosseini, K. Ghani. *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 314-319. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.025>.
- [16] Q. Gan, G. Feng, X. Liu, H. Shang, C. Feng. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 10 (2017) 9585-9593. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8526-3>.
- [17] C. Lin, Y. Liou, Y. Zhang, C. Chen, C. Dong, S. Chen, G. Stucky. *Appl. Catal B-Environ.* 127 (2012) 175-181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.011>.
- [18] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub, J. Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 38 (2014) 20382-20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>.
- [19] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. Pillai. *J. Photochem. Photobiol. C.* 25 (2015) 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- [20] W. Jo, J. Lee. *Chinese J. Catal.* 34, 12 (2013) 2209-2216. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60688-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60688-3).
- [21] M. Piumetti, F. Freyria, M. Armandi, F. Geobaldo, E. Garrone, B. Bonelli. *Catal. Today* 227 (2014) 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.013>.
- [22] S. El-Sheikh, T. Khedr, A. Hakki, A. Ismail, W. Badawy, D. Bahnemann. *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>.
- [23] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu. *J. Phys. Chem. C* 115, 27 (2011) 13285-13292. <https://doi.org/10.1021/jp111916q>.
- [24] D.S. Kim, S.Y. Kwak. *Appl. Catal. A* 323 (2007) 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.010>.
- [25] S. Bagheri, Z. Mohd Hir, A. Termeh Yousefi, S. Abdul Hamih. *Micropor. Mesopor. Mater.* 218 (2015) 206-222. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.028>.
- [26] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou. *Appl. Catal B-Environ.* 69 (2007) 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015>.

- [27] S. Sood, A. Umar, S. Mehta, S. Kansal. *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
- [28] V. Moradi, M. Jun, A. Blackburn, R. Herring. *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 791-799. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.017>.
- [29] M. Asilturick, F. Sayilkan, E. Arpac. *J. Photochem. Photobiol. A* 203 (2009) 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.021>.
- [30] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo. *J. Photochem. Photobiol. A* 180, 1-2 (2006) 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.10.017>.
- [31] M. Ha, E. Jeong, M. Won, H. Kim. *J. Korean Phys. Soc.* 49 (2006) 675–679. https://www.researchgate.net/publication/267426120_Electronic_Band_Structure_and_Photocatalytic_Activity_of_M-Doped_TiO_2_M_Co_and_Fe
- [32] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He. *J. Hazard. Mater.* 155, 3 (2008) 572-579. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.106>.

Capítulo VI:

Novedosa ruta de síntesis en ausencia de surfactantes para la obtención de TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono. Optimización de su eficiencia bajo radiación Visible.

Capítulo VI: Novedosa ruta de síntesis en ausencia de surfactantes para la obtención de TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono. Optimización de su eficiencia bajo radiación Visible.

6.1. Introducción

Tal como se ha expuesto en los capítulos anteriores, con el propósito de dar respuesta al problema de la contaminación del agua con sustancias orgánicas de carácter persistente, han surgido diversas alternativas, entre ellas los procesos de fotocatalisis y foto-Fenton heterogéneos. En ambos casos se utilizan sólidos que funcionan como catalizadores, y según sean las características de éstos o del medio de reacción, será su mayor o menor respuesta frente al estímulo de la radiación para lograr degradar o mineralizar los contaminantes. En capítulos anteriores se demostró que niveles similares de actividad bajo radiación UV_A-Vis fueron obtenidos empleando tanto el catalizador SBA-15, modificado con hierro y bajo determinadas condiciones de síntesis y del medio, como el catalizador mesoporoso TiO₂ sin modificar y en condiciones naturales del medio de reacción. Además, pudo observarse que el TiO₂ al ser modificado con hierro, logró ser estimulado por la luz Visible. De estos resultados se espera que, manipulando las condiciones de dopaje de la titania, sea posible inducir una mejor respuesta a este tipo de radiación. Por estos motivos es que se decidió continuar con el estudio del TiO₂ como fotocatalizador.

Los sólidos mesoporosos de TiO₂ resultan atractivos por su elevada área específica y estabilidad mecánica y química. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, es necesario optimizar aún más su respuesta frente a radiaciones de mayores longitudes de onda o menor energía. Si bien en el Capítulo V se demostró que dopando con cierta cantidad de hierro se alcanzó hasta un 54% de degradación del AO7 bajo luz Visible, es necesario todavía continuar indagando en otros procedimientos de modificación de la matriz de titania que resulte en ulteriores mejoras de su performance catalítica bajo este tipo de radiación.

Se ha reportado en la literatura que el dopaje con no metales de un material semiconductor como el TiO₂ puede mejorar su actividad fotocatalítica, ya que se crean nuevos estados electrónicos que logran disminuir su *band gap* [1, 2]. Entre las distintas alternativas, el carbono es uno de los no metales utilizados para el dopaje [3, 4]. La presencia de especies carbonáceas generaría un efecto fotosensibilizador sobre la matriz

de titania, permitiendo que su rango de absorción se extienda a la región Visible [5-7]. Además, según Kang y col., dichas especies conseguirían estabilizar la fase anatasa, junto a una mayor adsorción de los contaminantes en la superficie [8, 9]. Existen distintos tipos de síntesis para obtener un catalizador de TiO_2 dopado con carbono, pero muchos de ellos implican tratamientos a elevadas temperaturas o el uso de precursores o agentes externos costosos [10-12]. Por otro lado, algunas rutas sintéticas son demasiado complejas, dando lugar a la formación de sustancias gaseosas indeseables que imposibilitan su futura aplicación a mayor escala [13].

En el Capítulo V se presentó la síntesis de TiO_2 mesoporoso aplicando un método convencional [14, 15] donde se utilizó un agente porógeno y se aplicó tanto un tratamiento hidrotérmico al gel de síntesis como un proceso de calcinación a alta temperatura, necesario para eliminar el tensioactivo y restos orgánicos. Sin embargo, otros autores afirman que la mesoporosidad de un material podría resultar de la interconexión que ocurre entre las partículas durante la etapa de tratamiento hidrotérmico y que no sería necesario utilizar un agente surfactante [16, 17]. Por ello, en este capítulo se estudia y analiza la síntesis de TiO_2 , pero bajo una metodología alternativa que sólo involucre un tratamiento hidrotérmico y no emplee agente plantilla, permitiendo así evitar la etapa final de calcinación a elevadas temperaturas. Asimismo, se espera que la fuente orgánica de Ti pueda generar un autodopado con carbono, el cual no sería eliminado en etapas de calcinación (dado que éstas no son requeridas para eliminar el surfactante)

Dado que en esta instancia se busca ampliar la respuesta de los materiales hacia radiaciones de menor energía, los ensayos en el proceso fotocatalítico se realizaron sólo bajo luz Visible, comparando principalmente la actividad entre las muestras no calcinadas con aquellas sometidas a algún proceso de calcinación a distintas temperaturas.

A los fines de realizar comparaciones y obtener conclusiones, los ensayos de degradación fotocatalíticos se realizaron nuevamente empleando una solución acuosa de Ácido Naranja 7 (AO7).

6.2. Experimental

6.2.1. Síntesis de TiO_2

Se sintetizaron catalizadores de dióxido de titanio empleando dos métodos de distintos. El primero utiliza P123 como agente plantilla y fue estudiado en el Capítulo V.

Este material se denomina MT1. El segundo método aplicado propone una síntesis más económica, por cuanto sólo requiere de los solventes y la fuente de titanio. Estos últimos sólidos se denominan MT2-x, donde “x” indica la temperatura de calcinación a la que fue sometido el material y su ausencia indica que no hubo calcinación.

El material MT2 se sintetizó siguiendo la metodología descrita en el Capítulo III, Sección 3.1.2.2. En primer lugar, se disolvieron 6 mL de la fuente de metal (TBOT) en 34 mL de etanol, y luego esta solución se añadió a otra compuesta por 17 mL de etanol, 0,4 mL de ácido nítrico (63 %p/p) y 1,6 mL de agua. El sistema resultante se llevó a agitación por 2 h para luego dejar envejecer durante 48 h, luego se sometió a tratamiento hidrotérmico durante 10 h bajo presión autogenerada a 180 °C, en un reactor de teflón ubicado en una carcasa de acero inoxidable. El sólido recuperado mediante filtración se sometió luego a un proceso de secado a 60 °C. Para estudiar la influencia del tratamiento de calcinación los sólidos fueron sometidos a temperaturas de 200 o 400 °C por 4 h o directamente no se aplicó calcinación posterior.

Los esquemas propuestos de las síntesis de los dos tipos de matrices mesoporosas de titanio pueden ser observados en el Capítulo III, Sección 3.1.2.

6.2.2. Caracterización de los sólidos

Los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) en el rango de $2\theta = 10-80^\circ$, espectroscopia de Raman, TEM, SEM/EDX, adsorción/desorción de N₂, UV-Vis RD, espectroscopia IR-TF y XPS. Los detalles de estas técnicas se encuentran en el Capítulo III, Sección 3.2.

6.2.3. Evaluación fotocatalítica con radiación Visible

La degradación fotocatalítica del AO7 bajo radiación Visible, se llevó a cabo en el mismo reactor tubular utilizado en los ensayos informados en el Capítulo V y descrito en el Capítulo III, Sección 3.3.1.1 Como se ha mencionado anteriormente, las lámparas dispuestas en este reactor son de mercurio de alta presión, y se colocan filtros de acrílico entre éstas y el tubo de reacción, para impedir el paso de gran parte de la radiación UV en los ensayos realizados sólo con luz Visible.

Para determinar el porcentaje de degradación de AO7 (X) se monitoreó la concentración del colorante en la solución mediante espectrofotometría de UV-Vis (Capítulo III, Sección 3.3.2.1).

6.3. Resultados y Discusión

6.3.1. Caracterización de los sólidos

Para determinar la composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados por ambos métodos se utilizó la técnica de DRX (Figura 6.1). En los patrones se observan señales a $2\theta = 25,3; 37,8; 48; 53,8; 54,9; 62,8; 68,9; 69,8$ y 75° , las cuales están asociados a la presencia exclusiva de la fase cristalina anatasa y, como ya se mencionó en el Capítulo V, corresponden a los planos característicos de esta estructura (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente [18,19]. Pudo corroborarse además la ausencia de picos pertenecientes a la fase de rutilo. Gran número de investigaciones sustentadas en estudios matemáticos asociados a DFT (teoría del funcional de la densidad), cuyo campo de estudio se relaciona con sistemas electrónicos y la fisicoquímica de los sólidos, sugieren el benéfico rol de la anatasa sobre la fase rutilo en procesos fotocatalíticos [19, 20]. De este modo podría esperarse que todos los materiales obtenidos presenten buena actividad catalítica.

Si bien el patrón de DRX correspondientes a la muestra MT1 se observa mejor definido en comparación con los de las muestras MT2-x, es importante señalar que estas últimas también presentan una excelente cristalinidad, a pesar que MT2 y MT2-200 no fueron sometidas a un proceso de calcinación a elevadas temperaturas [21, 22]. De hecho, en estos sólidos, la estructura de la fase anatasa podría ser estabilizada por la presencia de especies de carbono [8, 9], las cuales no fueron expulsadas de su estructura.

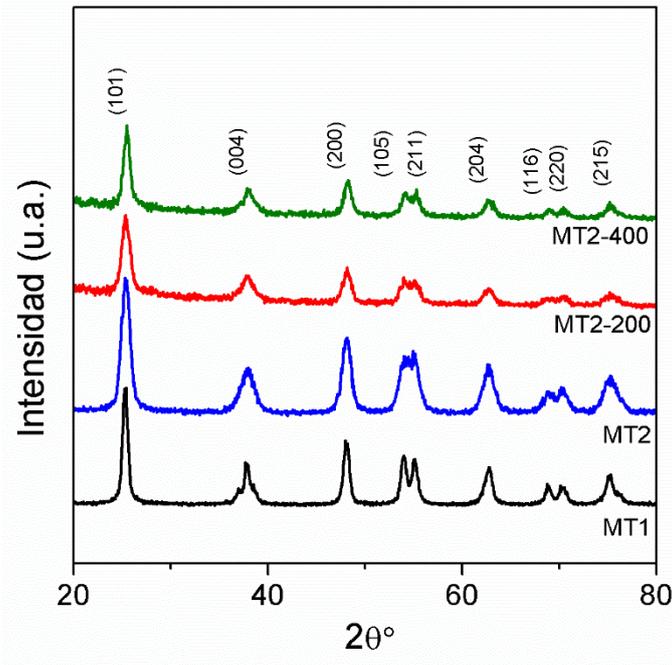


Figura 6.1. Patrones DRX de los sólidos sintetizados.

Además, mediante espectroscopia Raman (Figura 6.2) también se pudo confirmar la presencia de la fase anatasa, tanto en MT1 como en MT2, tal como lo indican las cinco bandas principales correspondientes a esta estructura tetragonal. Así, se pudieron observar los modos de vibración característicos de esta fase que surgen a 144, 197, 394, 514 y 639 cm^{-1} [23]. Nuevamente se encontró que, aunque ambas muestras presentan una buena cristalinidad, el aumento de la intensidad de los picos en el espectro de MT1 puede atribuirse al aumento de la cristalinidad que sería resultado del tratamiento térmico aplicado a esta muestra.

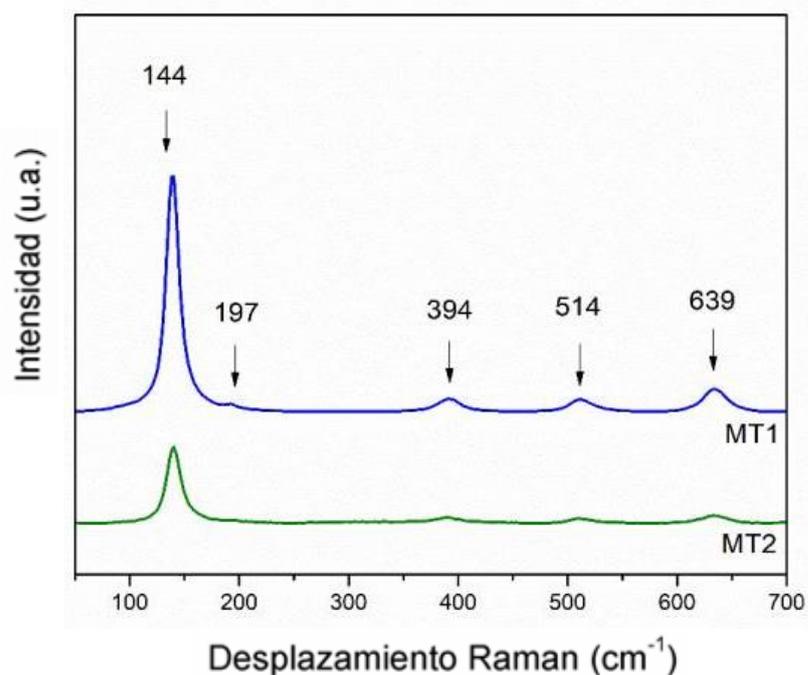


Figura 6.2. Espectro Raman de MT1 y MT2.

La Figura 6.3 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores MT1 y MT2-x. Cabe señalar que, para visualizar mejor la diferencia entre las curvas, algunas fueron desplazadas verticalmente. Todos los sólidos exhiben isotermas de tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis del tipo H2 [10,24,25] que se produce en el rango de presiones relativas de 0,5 a 0,9, dependiendo el proceso de adsorción fundamentalmente de las interacciones adsorbente-adsorbato [26]. La adsorción inicial que acontece sobre la primera monocapa (de varias multicapas) presenta un recorrido similar al observado en las isotermas del tipo II, pero luego acontece una condensación capilar. La condensación en los poros ocurre cuando el gas dentro de los mismos se convierte en un líquido a una presión de trabajo menor que la presión de saturación en el seno del líquido. Cuando el ancho del poro excede a un tamaño crítico (propio de las condiciones de trabajo y del sistema), ocurre la histéresis [24]. El fenómeno de histéresis H2 puede ser atribuido a sistemas que presentan poros con cuellos de botella y variaciones de tamaño en toda su extensión; esto se observa con frecuencia en estructuras de poros complejas en las que los efectos de la red son considerables. La rama de desorción muy pronunciada, que es un rasgo característico de los bucles de H2 (a), se puede atribuir al bloqueo/percolación de los poros en un rango estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación [26, 27].

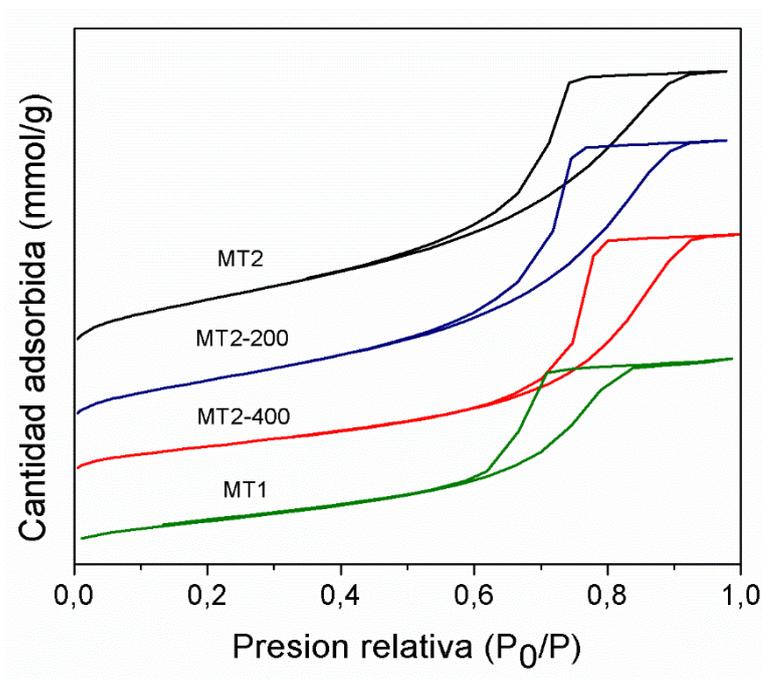


Figura 6.3. Isotermas de adsorción-desorción con N₂ de las muestras.

Para explicar la existencia de mesoporosidad en ambos tipos sólidos (MT1 y MT2-x), se debe considerar el análisis de las rutas de síntesis:

En primer lugar, debe tenerse en cuenta que cuando se utilizan precursores de titanio el proceso sol-gel es distinto al que ocurre cuando se utilizan precursores de silicio (Capítulo IV). De hecho, los alcóxidos de titanio presentan tendencia a hidrolizarse más rápido generando precipitados [28]. Así, si consideramos el método que utiliza surfactantes (MT1), los precipitados entorpecerán el ensamblaje de estos. Por ello, la importancia de la síntesis radica en controlar la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación. Como ya se mencionó, en la fabricación de materiales porosos se ha reportado el uso de surfactantes tanto aniónicos, catiónicos o no iónicos [29]. Investigaciones dan cuenta del uso de distintos surfactantes, tales como fosfatos, aminas, dodecil sulfato de sodio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, entre otros, para la obtención de TiO₂ mesoporoso [30, 31]. También se ha reportado que utilizando P123 como agente plantilla, los procesos son bien controlados debido a la naturaleza hidrofóbica de los sitios PPO, que dan lugar al ensamblaje a través de interacciones débiles [28]. Entonces, durante la síntesis de la matriz MT1, cuando las micelas de P123 (cadena PEO-PPO-PEO) se forman y entran en contacto (en condiciones ácidas) con el precursor de titanio, las nanopartículas de TiO₂ se desarrollan en los sitios hidrofílicos PEO. Las posteriores reacciones de hidrólisis y condensación conducen al crecimiento y

agregación de las partículas esféricas de TiO_2 , donde las micelas se encuentran rodeándolas [32]. Al calcinar, se elimina el tensioactivo, dejando el TiO_2 mesoporoso puro.

En tanto, durante la síntesis de los sólidos MT2 ocurre un proceso similar, aunque no exista surfactante. En primer lugar, debido a la hidrólisis y condensación del precursor, se forman partículas monodispersas de sol de óxido de titanio amorfo, que luego cristalizan y se agregan entre sí durante el tratamiento hidrotérmico. Los mesoporos se forman producto de esta agregación y se encuentran dispuestos de un modo aleatorio y desordenado [33]. En resumen, debido a la hidrólisis del TBOT en solución ácida, aparecen partículas de sol monodispersas, que luego se condensan entre sí. Finalmente, bajo el tratamiento hidrotérmico, estas partículas cristalizan, se aglomeran y forman la estructura mesoporosa. De esta manera, aunque P123 no esté presente en el medio (MT2-x), se pueden formar mesoporos debido a la conexión derivada de la intra-aglomeración que se da entre las partículas [33,34] y que también puede deberse [35] a la contracción de las capas del TBOT que es de estructura laminar. Así, las paredes de las redes mesoporosas sintetizadas por ambos métodos, están constituidas por las nanopartículas de TiO_2 interconectadas, donde terminan formándose canales desordenados empaquetados al azar, que dan lugar a la estructura tridimensional de los mesoporos.

La Tabla 6.1 muestra el área específica (BET), el volumen de poros (V_P) y el diámetro medio de los poros (D_P) de las muestras sintetizadas. Como se puede observar MT2 ($150 \text{ m}^2/\text{g}$) tiene un valor de área específica notablemente mayor que MT1 ($87 \text{ m}^2/\text{g}$). Es importante recordar que, en fotocatalisis, como en cualquier proceso catalítico en fase heterogénea, siempre son preferibles como catalizadores los materiales con elevadas áreas específicas, pues implican una mayor cantidad de sitios activos disponibles en dicha superficie. Se observa que cuando aumenta la temperatura de calcinación las áreas disminuyen; así, el área de MT2-200 decrece ligeramente hasta $139 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la de MT2-400 se reduce a sólo $93 \text{ m}^2/\text{g}$ (valor cercano al de MT1, calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Este efecto podría ser el resultado del colapso de algunos mesoporos durante el tratamiento térmico de calcinación [36].

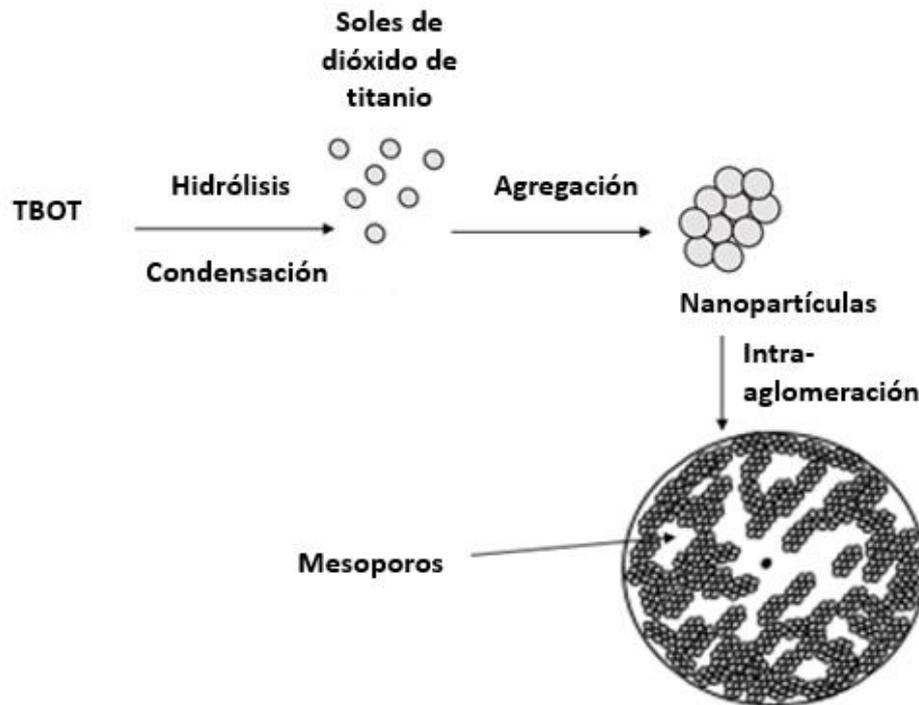
Tabla 6.1. Propiedades texturales y *band gap* (E_g) de los sólidos.

Muestra	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	D_p (nm) ^b	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	E_g (eV)
MT1	87	6	0,18	3,3
MT2	150	6,2	0,25	3,1
MT2-200	139	6,6	0,27	3,1
MT2-400	93	7,9	0,22	3,2

^a calculado a partir de la parte lineal del ajuste BET

^b estimado a partir de la fórmula BJH usando la isoterma de desorción.

En la Figura 6.4 se presentan las imágenes TEM de los materiales MT1 y MT2. Aquí, es posible observar que, para ambos métodos de síntesis, aparecen nanopartículas monodispersas que dan lugar a la estructura mesoporosa característica de los sólidos que, como en este caso, se forman a partir de la aglomeración o agregación de partículas. Esta mesoporosidad resultante puede atribuirse al proceso de formación de núcleos de óxido de titanio desde las reacciones de hidrólisis y condensación del precursor del metal. Estos núcleos (soles) se aglomeran, crecen y dan lugar a nanopartículas encontrándose los mesoporos en el espacio confinado entre ellas. El tipo de estructura formada se asemeja a la de un toroide líquido o un agujero de gusano, *wormhole*, que continúa expandiéndose hacia adentro. Esto hace que se formen sucesivamente otros toroides a su alrededor [16,33,36,37]. El Esquema 6.1 muestra el mecanismo propuesto para la formación de mesoporosidad, el cual es válido para los dos métodos evaluados.



Esquema 6.1. Mecanismo de formación propuesto para las nanopartículas mesoporosas

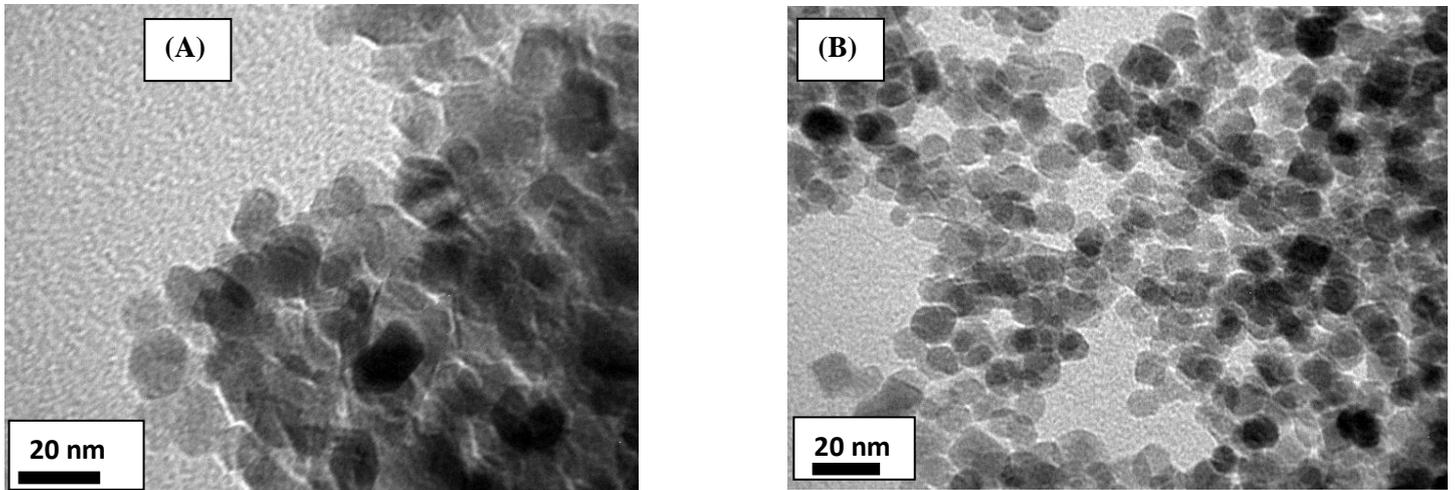


Figura 6.4. Imágenes TEM de los materiales: A) MT1 y B) MT2.

Como se puede apreciar en la Figura 6.4, el tamaño promedio de las nanopartículas para la muestra de MT1 (aproximadamente 16 ± 4 nm) es bastante mayor que el de la muestra de MT2 (aproximadamente 9 ± 2 nm). Es posible que el proceso de calcinación a alta temperatura favorezca la aglomeración, dando lugar a nanopartículas de mayor

tamaño. Este hecho afecta notablemente a la mesoporosidad del sólido y conduce a una disminución en el área específica de la muestra MT1 (ver Tabla 6.1).

Para estudiar la morfología de los sólidos, se registraron también imágenes SEM (Figura 6.5). Como puede observarse, la muestra de MT1 (obtenida mediante el uso de P123) presenta aglomeraciones de partículas de morfología esférica en el rango micrométrico con una distribución de tamaño de partícula estrecha en el rango entre 2 y 7 μm , libre de grietas y con alto grado de homogeneidad. Mientras tanto, la muestra de MT2 no presenta una morfología definida. Esto se podría atribuir a la ausencia del agente moldeante, cuya presencia contribuye a la forma esférica de las partículas, y a la temperatura del tratamiento hidrotérmico [32,38].

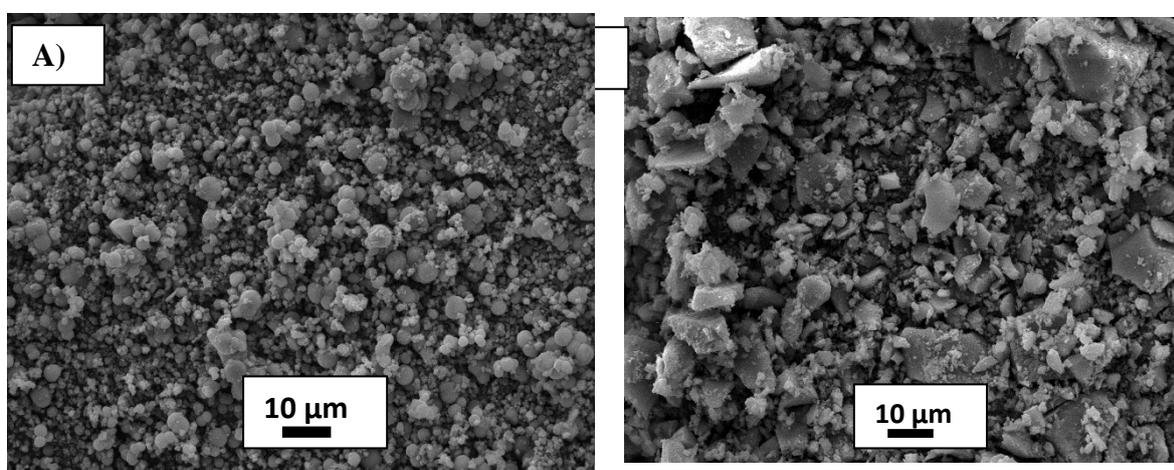


Figura 6.5. Imágenes SEM de los materiales A) MT1 y B) MT2.

Aunque la técnica de SEM acoplada con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM/EDX) no es una técnica completamente superficial, se puede utilizar como un método rápido para realizar análisis estimados en la superficie de los sólidos. Los resultados de EDX que se muestran en la Figura 6.6, revelan una mayor presencia de carbono en la muestra de MT2, mientras que se observa una disminución drástica en la cantidad de carbono para la muestra de MT1. Esto probablemente se debe a la alta temperatura de calcinación a la que se sometió este último sólido, resultando en la eliminación casi completa del carbono superficial. Cabe aclarar que, teniendo en cuenta la fuente orgánica de titanio empleada, es esperable una presencia de carbono en aquellas muestras no sometidas a calcinación; en tanto en las muestras calcinadas, como MT1, el carbono remanente que pudiese llegar a observarse corresponde al carbono adventicio, que proviene del CO_2 atmosférico.

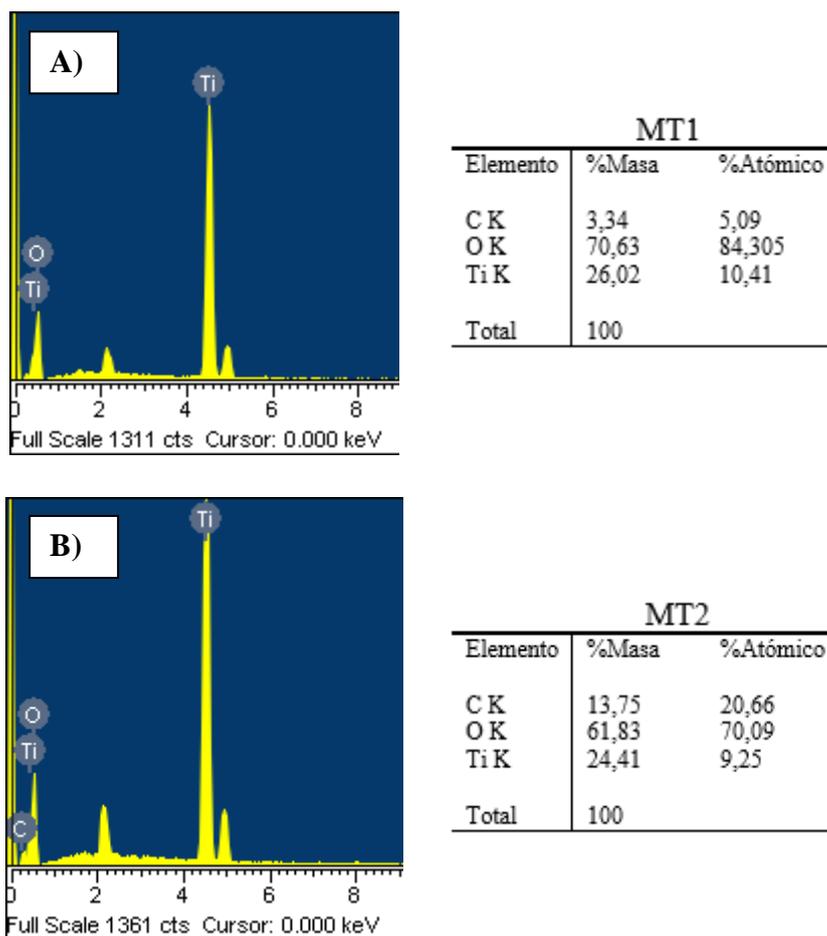


Figura 6.6. Análisis EDX para A) MT1 y B) MT2.

Los espectros UV-Vis RD de los sólidos sintetizados se muestran en la Figura 6.7. Se puede ver que las muestras MT1 y MT2-400 no absorben radiación más allá de 400 nm, es decir, son inactivas ante el estímulo de la luz Visible. Por otro lado, las muestras MT2 y MT2-200 presentan una mejor absorción de luz Visible en comparación con los sólidos anteriores. Este comportamiento indicaría que las especies de carbono presentes en ellas estarían actuando como fotosensibilizadoras [10], permitiendo extender su capacidad de absorción hacia el rango visible del espectro [39, 40]. En cambio, cuando se aplica un proceso de calcinación a alta temperatura (> 400 °C), se libera el carbono dopante [36] y sería la ausencia del no metal lo que produce que los materiales no absorban radiación de menor energía (MT1 y MT2-400). Analizando desde el punto de vista del color de los sólidos sintetizados, tanto MT2 como MT2-200 son polvos amarillos, mientras que MT2-400 y MT1 no presentan coloración alguna (son blancos).

De este análisis se espera entonces que la absorción de luz Visible mejorada para MT2 y MT2-200 aumente su eficiencia como fotocatalizadores bajo este tipo de radiación.

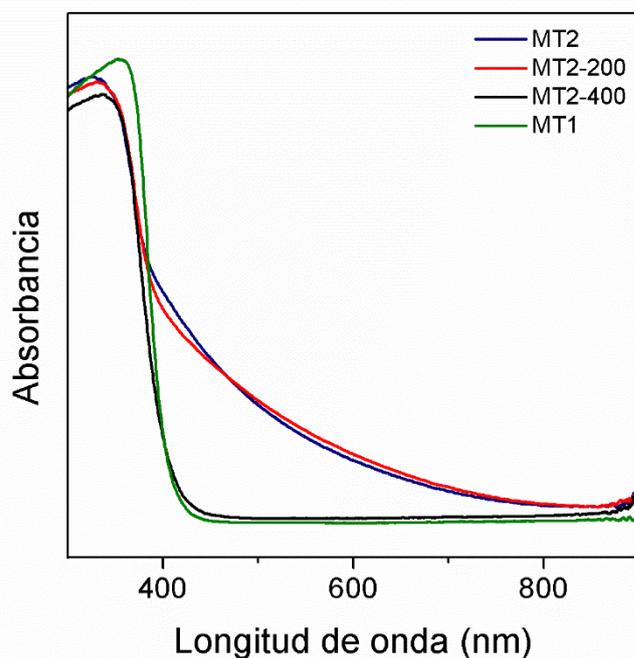


Figura 6.7. Espectros UV-Vis RD de los sólidos sintetizados.

El *band gap* (E_g) de los catalizadores fue determinado a partir de los espectros UV-Vis RD mediante el método detallado en el Capítulo III, Sección 3.2.5, basado en la ecuación de Kubelka-Munk ajustada en función de la energía (eV), los cuales se reportan en la Tabla 6.1. Aquí, se observa una disminución del valor de E_g desde 3,3 eV a 3,1 eV cuando el carbono se encuentra presente en la matriz de TiO_2 . Estos valores nuevamente evidencian que la presencia del no metal mejora la capacidad de absorción de los materiales.

En la Figura 6.8 se pueden apreciar los espectros IR-TF de los sólidos sintetizados donde ciertas señales características pueden ser observadas. El pico a 1635 cm^{-1} está asociado con el modo de vibración de flexión del enlace O–H de los grupos hidroxilos de la superficie. No hay picos correspondientes al enlace C–H, lo que indica que los sólidos están libres de especies orgánicas. Sin embargo, la señal alrededor de 1430 cm^{-1} podría atribuirse a especies de carbono [10, 19, 40]. Esta última señal desaparece en los espectros de las muestras MT2-400 y MT1, corroborando una vez más que las altas temperaturas de calcinación estarían promoviendo la eliminación completa del carbono que estaba presente durante la síntesis de estos catalizadores.

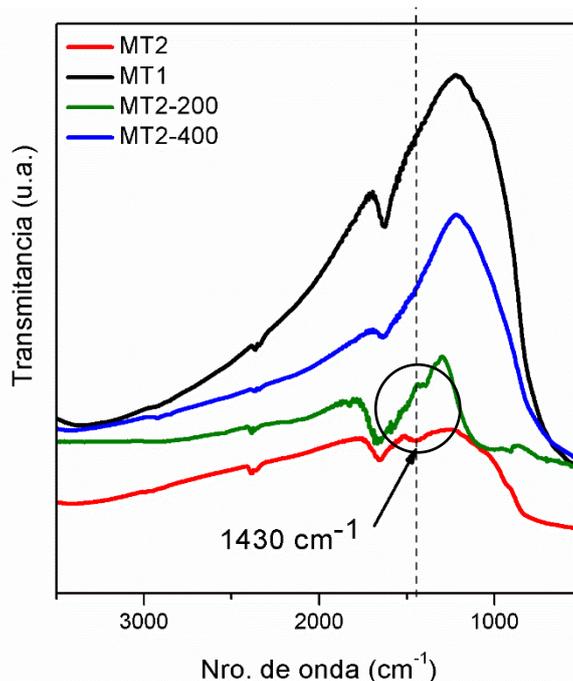


Figura 6.8. Análisis IR-TF para todos los materiales

En la Figura 6.9 pueden observarse los espectros XPS de las muestras. Con respecto a las señales encontradas en la región del titanio, las energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés) correspondientes a Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} en todas las muestras aparecen a 458 y 464 eV (Figura 6.9A), respectivamente, implicando para todos los casos la no distorsión estructural de la matriz de dióxido de titanio [41].

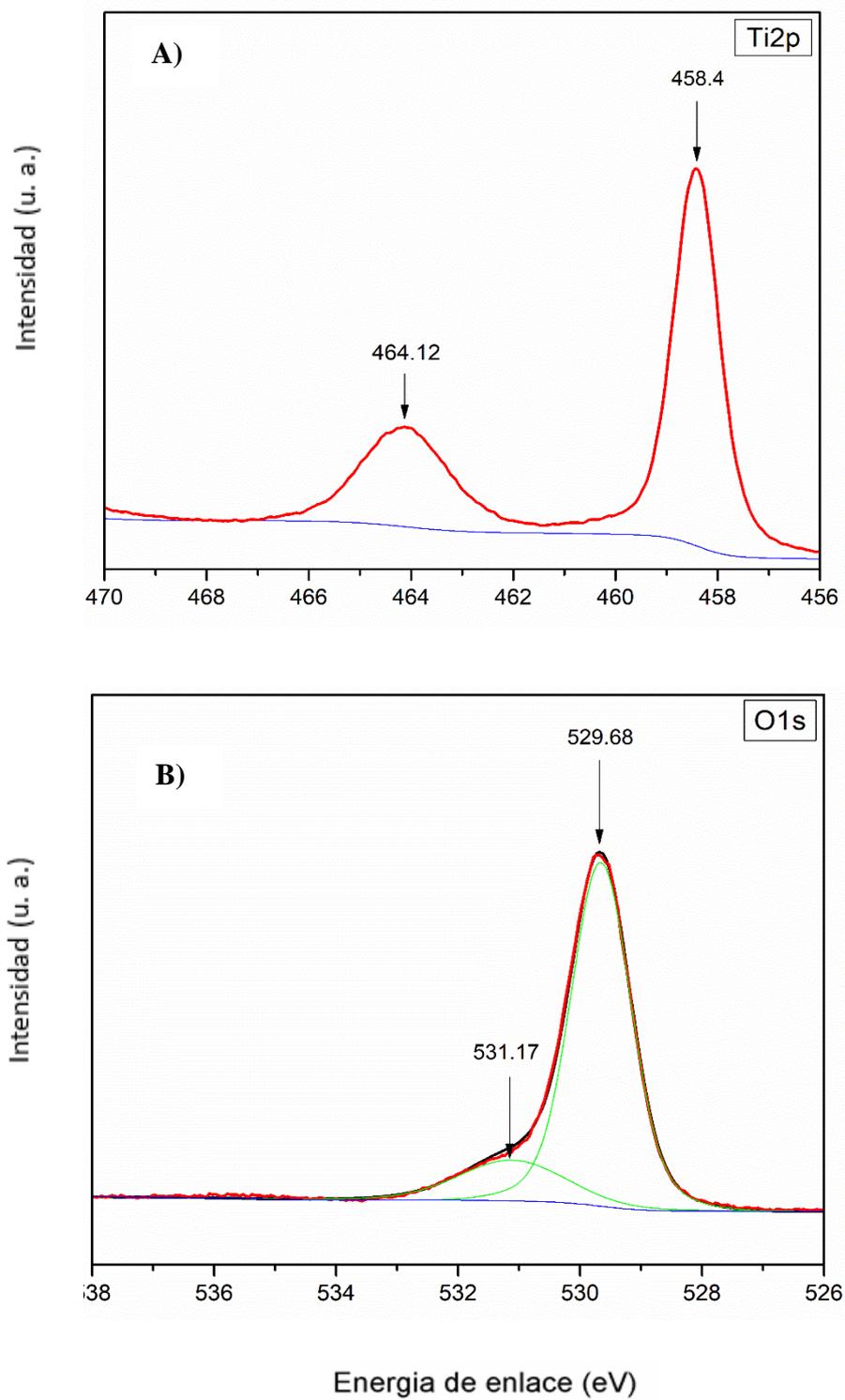
El espectro XPS en la región del oxígeno, O1s (Figura 6.9B), pudo ajustarse con dos señales en 530 y 531 eV, aproximadamente. El primer pico puede atribuirse al oxígeno presente en la red del TiO₂, mientras que la otra señal es atribuida a los grupos OH⁻ de la superficie del catalizador [42].

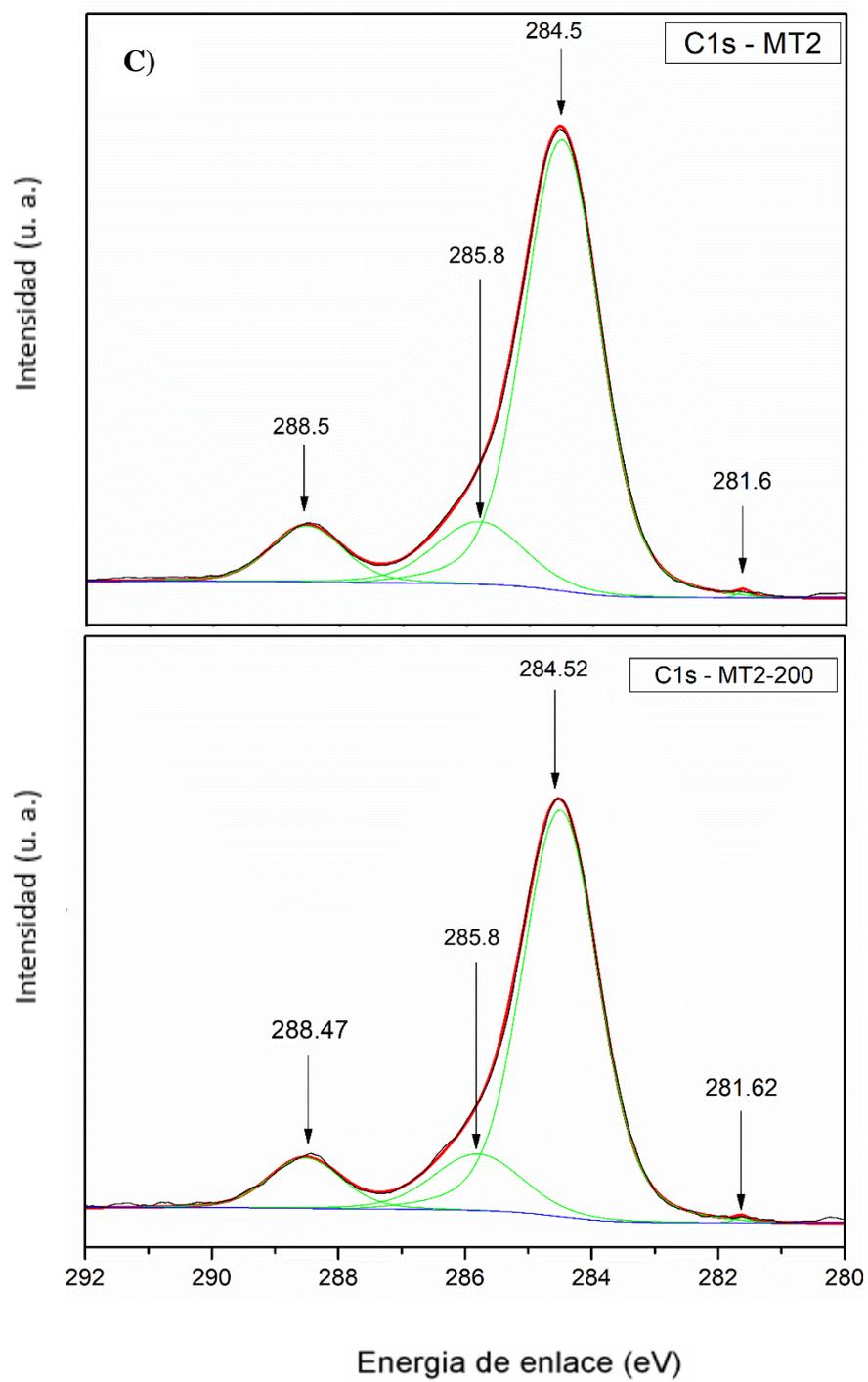
Los espectros en la región del carbono C1s (Figura 6.9C) dan cuenta de tres señales diferentes, una alrededor de 284 eV y las otras dos en 286 y 288 eV. Las contribuciones de sus áreas relativas (calculadas desde el ajuste de los espectros) se muestran en la Tabla 6.2. El primer pico está asociado a enlaces C–C presentes en, según algunos autores [43, 44], especies carbonáceas posiblemente en forma de coque. Sin embargo, es importante recalcar que ese mismo valor de BE también corresponde al carbono adventicio del CO₂ de la atmósfera [45]. Las otras señales se asocian a los enlaces C–O y C–O–Ti, respectivamente [22,46], y corresponderían a la presencia de átomos de carbono en posiciones intersticiales en la titania. Por otro lado, la presencia de otra señal a alrededor

de 281 eV, apenas detectable en las muestras MT2 y MT2-200, podría deberse a enlaces Ti-C que resultan cuando los átomos del carbono sustituyen a los átomos de oxígeno en la red de titania [7, 21, 47]. Dong y Guo [36] han reportado como especies fotocatalíticamente activas a los átomos de carbono en sitios sustitucionales (responsables del pico XPS alrededor de 281 eV). De este modo, puede inferirse que estas especies podrían estar promoviendo la mejor capacidad de absorción de la radiación Visible en los sólidos MT2 y MT2-200. Es importante destacar que, a diferencia de la síntesis realizada por Dong y Guo [36], los sólidos MT2 presentados en este capítulo han sido sintetizados sin utilizar una fuente externa de carbono y, por lo tanto, el carbono de sustitución presente en estas muestras se encuentra en una muy pequeña cantidad ya que sólo proviene del precursor de titanio. Por esta razón, la proporción de estas especies de carbono activas antes mencionadas está prácticamente por debajo del límite de detección de la técnica XPS, y es por eso que la señal en torno a 281 eV apenas puede observarse sutilmente en los sólidos MT2 y MT2-200 que presentan la mejor capacidad de absorción de radiación de menor energía. Este hecho puede verificarse de los datos reportados en la Tabla 6.2 y concuerda con el análisis de las técnicas de UV-Vis RD e IR-TF.

Tabla 6.2. Energía de enlace (BE) y contribución de área relativa correspondiente a las señales de las diferentes especies de carbono observadas en los espectros ajustados en la región C 1s.

Muestra	Ti-C		C-C		C-O		C-O-Ti	
	BE (eV)	% área						
MT2	282,6	2,1	284,6	73,5	286,3	12,0	288,5	12,4
MT2-200	282,5	3,2	284,6	76,2	286,2	10,2	288,4	10,4
MT2-400	282,1	0,9	284,6	72,1	286,2	15,9	288,6	11,1
MT1	282,0	1,0	284,4	80,9	286,4	7,9	288,5	10,2





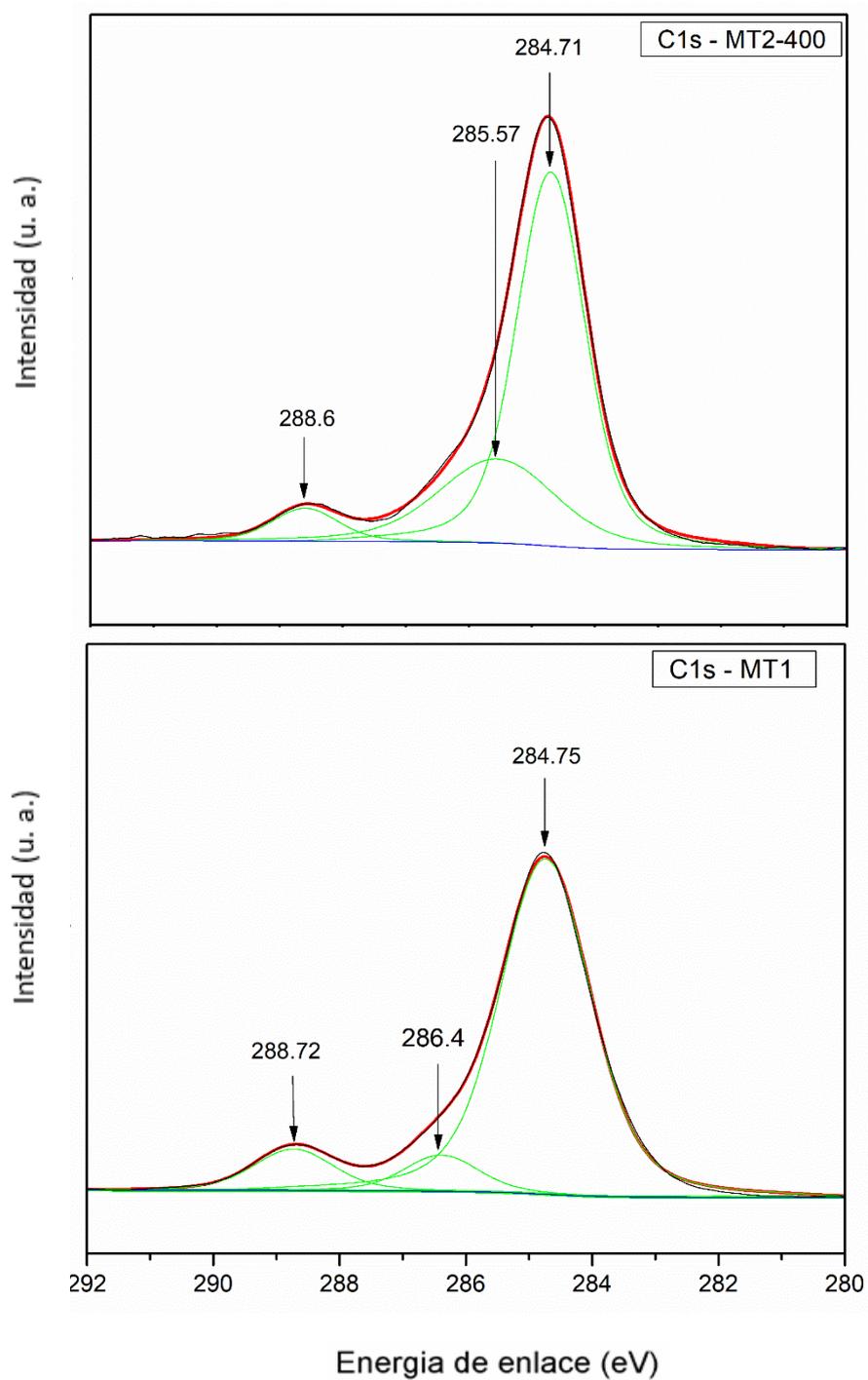


Figura 6.9. Análisis XPS en las regiones: A) Ti2p, B) O1s (de MT2 tomada como representativa) y C) C1s (para todas las muestras).

6.3.2. Degradación fotocatalítica del AO7

La Figura 6.10 y la Tabla 6.3 dan cuenta de la actividad fotocatalítica de las muestras MT1 y MT2-x. La degradación del colorante sólo bajo luz Visible y sin catalizador (reacción “blanco”) resultó ser del 3%, mientras que empleando MT1 como catalizador, la misma incrementó hasta el 26%. A su vez, utilizando el sólido MT2-400, la degradación fotocatalítica fue sólo el 14%. Es importante señalar que estos resultados se corresponden con los sólidos cuyos espectros de UV-Vis RD mostraron una absorción nula de radiación en la región Visible. Por lo tanto, estos niveles mínimos de degradación del contaminante se pueden atribuir a la auto-sensibilización del AO7 [48].

La actividad fue superior cuando MT2 y MT2-200 se usaron como fotocatalizadores, alcanzando 84% y 89% de degradación, respectivamente. Este comportamiento podría atribuirse a las siguientes características específicas de estos sólidos: (1) la presencia de las especies de carbono en posiciones de sustitución en la titania, que extiende su rango de absorción hacia la zona visible, y (2) su área específica superior, que favorece la adsorción de las moléculas o sustratos. Por otro lado, aunque la actividad de MT2-200 fue similar a la de la titania obtenida sin calcinación (MT2), el grado de mineralización fue prácticamente el doble (aumentó de 27% a 51%). Estos resultados posiblemente se deban a la presencia de las especies de carbono, aún presentes en este sólido dado que una temperatura de 200 °C no alcanza a expulsarlas. Por el contrario, esta temperatura intermedia podría estar promoviendo una mayor difusión de los átomos de carbono hacia posiciones de sustitución, provocando incluso la estabilización de estas especies carbonáceas en la matriz de titania.

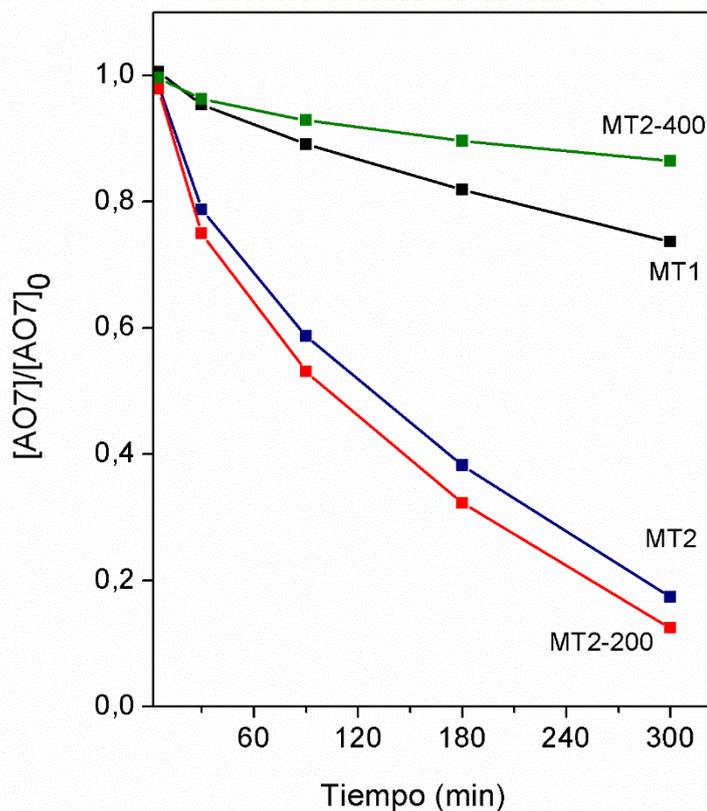


Figura 6.10. Degradación del AO7 bajo luz Visible, empleando los sólidos MT1 y MT2-x como catalizadores (pH= 5, T = 20 °C, [AO7] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g / L).

Tabla 6.3. Porcentaje de degradación (X) y mineralización de AO7 bajo radiación Visible. Condiciones experimentales: pH 5; [AO7] = 20 ppm; y [catalizador] = 1 g / L.

Fotocatalizador	X (%)	Mineralización (%)
MT1	26 ± 0,07	0
MT2	84 ± 0,10	27
MT2-200	89 ± 0,10	51
MT2-400	14 ± 0,05	0

Finalmente, de acuerdo con los mecanismos reportados para los procesos fotocatalíticos [48, 49], las especies fotogeneradas se producirían a partir de la activación del semiconductor con energía radiante. De esta forma, un electrón (e^-) salta de la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la formación de un par e^-/h^+ . De acuerdo con el Esquema 6.2 y en concordancia con algunos autores [50, 51] el h^+ en la

banda de valencia reacciona con el agua o los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie, para generar los radicales hidroxilos OH^\bullet . Mientras tanto, los e^- en la banda de conducción formarán el radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ en presencia de oxígeno bajo radiación UV_A -Vis. Tales especies radicalarias de alto poder oxidante serán quienes luego atacarán a los sustratos orgánicos.

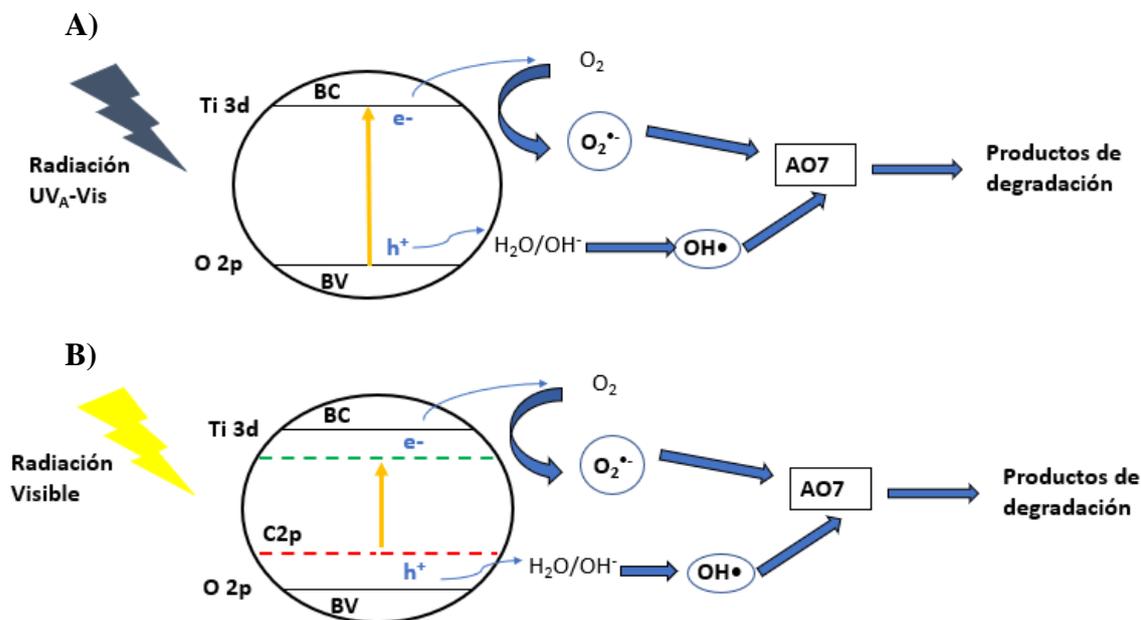
Cuando el carbono presente en la matriz de óxido de titanio se encuentra en posiciones de sustitución dentro de su red, es capaz de actuar como sensibilizador mejorando su capacidad de absorción de luz Visible. Esta mejora significativa se atribuye a la formación de nuevos estados de energía a lo largo del *band gap* de la titania cuando ésta se encuentra dopada con carbono [44, 52]. En el Esquema 6.2 se puede observar la presencia de un nuevo estado electrónico por encima de la banda de valencia de la titania. Se estima que la presencia de carbono sustitucional como dopante podría inducir la formación de estos estados *intra-band gap* introduciendo un nuevo nivel electrónico por encima del nivel de O 2p, disminuyendo así la brecha energética del semiconductor original [53, 54]. Por otro lado, y en adición a lo anterior, la presencia de elementos no metálicos puede también convertir parte de Ti^{4+} en Ti^{3+} por compensación de cargas; por lo tanto, el orbital 3d de los estados de Ti^{3+} en el TiO_2 induce un nivel de energía por debajo de la banda de conducción [55].

De esta manera, dado que para temperaturas de calcinación cercanas a los 400 °C el carbono dopante es expulsado, no se encuentran estos nuevos estados electrónicos que reducen la banda prohibida del TiO_2 en los sólidos MT1 y MT2-400 resultando éstos inactivos bajo radiación Visible. Por el contrario, a la temperatura de calcinación de 200 °C, un proceso de difusión permitiría estabilizar los átomos de carbono en las posiciones de sustitución de la matriz, potenciando nuevos estados electrónicos a lo largo de su *band gap*. Esto da lugar a la mayor mineralización (alrededor del 51%) alcanzada con el fotocatalizador MT2-200.

La única diferencia apreciable en el análisis de XPS de los sólidos está en la presencia de la señal a 282 eV en los espectros de MT y MT-200, indicando que sólo en esos materiales existiría carbono fotoactivo en sitios sustitucionales, responsables de la mejor actividad frente a la luz Visible (en comparación con los espectros de MT1 y MT2-400 que carecen de la señal mencionada). Sin embargo, no puede descartarse un efecto fotosensibilizador proveniente de especies de carbono que posiblemente se encuentren en la estructura de la titania ocupando sitios intersticiales (evidenciadas en los espectros de XPS). No obstante, aunque finalmente tanto el carbono sustitucional como el intersticial

podrían contribuir a la generación de los niveles de energía que disminuyen el *band gap*, hasta el momento a través de los análisis de XPS de los fotocatalizadores, sólo es posible diferenciar la presencia o ausencia del carbono sustitucional (señal 282 eV), no pudiéndose dilucidar aún en dónde se encuentra el verdadero aporte de carbono intersticial, dado que las señales en todos los espectros resultan similares (posiblemente debido al solapamiento de señales con la señal del carbono adventicio del CO₂ ambiental). De este modo se puede afirmar que la mejora en la respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda se debe al estrechamiento del *band gap* de la matriz de óxido de titanio, como consecuencia de la creación de nuevos estados o niveles electrónicos debido a la presencia de carbono [46].

Otro factor asociado a la actividad fotocatalítica es el área específica de los materiales. Valores elevados de área facilitan el contacto de la superficie del catalizador con las moléculas de AO7. Entonces, la cristalinidad y la mesoporosidad pueden contribuir en este sentido. Por ello, el menor rendimiento bajo luz Visible que presenta MT2-400, en parte se debe también a que posee el área de menor valor en relación con las otras muestras. Teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación representa un papel importante tanto en la presencia de carbono como en el área específica de los sólidos, debe considerarse como un factor determinante para el diseño del catalizador. Así, se observó que a 200 °C logra ingresar más carbono en la estructura, reforzando el efecto sensibilizador. Además, este tratamiento post-térmico favorecería también la separación de los pares e^-/h^+ , ya que se reduce el número de defectos superficiales, que podrían actuar como posibles centros de recombinación. Esta temperatura de calcinación, junto con la presencia del 100% de estructura cristalina de anatasa, induce el aumento de la actividad fotocatalítica.



Esquema 6.2. Mecanismo fotocatalítico A) Radiación UV_A-Vis B) Radiación Visible.

6.4. Conclusiones

A través de un método simple, se sintetizó TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono, sin utilizar un agente plantilla y sólo empleando TBOT tanto como precursor de carbono como de titanio, resultando en una síntesis más económica en relación con la propuesta en el Capítulo V. Los estudios de caracterización permitieron determinar la naturaleza mesoporosa de estos nuevos sólidos y la existencia de una fase cristalina compuesta únicamente por anatasa. Además, se detectaron trazas de carbono en la matriz de titania cuando las muestras no fueron sometidas a temperaturas de calcinación superiores a 200 °C. La presencia de estas especies, ubicadas en sitios de sustitución, genera un efecto fotosensibilizador creando nuevos estados electrónicos que disminuyen el *band gap* del sólido y permiten la absorción de luz Visible. A temperaturas de calcinación intermedias, se propone que puede favorecerse el proceso de difusión del carbono hacia las posiciones de sustitución. Estos factores, en efecto sinérgico con el área específica, dan como resultado los altos grados de degradación y mineralización del AO7

(89% y 51%, respectivamente) alcanzados bajo radiación Visible con el catalizador calcinado sólo a 200 °C.

En concordancia con esto, debido a la pérdida de las especies de carbono fotosensibilizadoras, se observó la pérdida de actividad fotocatalítica bajo luz Visible cuando los sólidos se calcinaron a temperaturas mayores de 400 °C.

Finalmente, pudo optimizarse la síntesis de titanía propuesta en un primer momento no sólo desde el punto de vista de los reactivos empleados, sino también porque fue incrementada la respuesta bajo luz Visible mediante el autodopado con un no metal como el carbono que además proviene del mismo precursor de titanio. Sin embargo, es necesario recordar que las lámparas utilizadas hasta el momento son de mercurio de alta presión emisoras de radiación UV_A-Vis y que para evaluar solamente radiación Visible a incidir en el medio de reacción debe utilizarse un filtro de acrílico. Un aspecto interesante para indagar entonces es el reemplazo de estas fuentes tradicionales, por otras que representen menor daño al medio ambiente y sean convenientes desde el punto de vista energético.

A su vez, dado que se ha podido confirmar que es el carbono quien establece las diferencias en cuanto a la performance catalítica de cada sólido, resulta todavía necesario continuar profundizando el estudio sobre las especies fotoactivas de este elemento desarrolladas en los materiales.

Referencias

- [1] Y. Fan, C. Ma, B. Liu, H. Chen, L. Dong, Y. Yin. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.06.019>.
- [2] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, M. H. Cho. *New J. Chem.* 40 (2016) 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>.
- [3] S. Sakthivel, H. Kisch. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4908–4911. <https://doi.org/10.1002/anie.200351577>.
- [4] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Chem. Mater.* 17 (2005) 6656–6665. <https://doi.org/10.1021/cm051921h>.
- [5] S. Lee, Y. Lee, D. H. Kim, J. H. Moon. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 12526–12532. <https://doi.org/10.1021/am403820e>.
- [6] Z. He, W. Que, Y. He. *RSC Adv.* 4 (2014) 3332–3339. <https://doi.org/10.1039/C3RA46389C>.

- [7] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *Chem. Lett.* 32 (2003) 772–773. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.772>.
- [8] I. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito. *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.005>.
- [9] R. Hahn, J. Salonen, S. Thiemann, Y. Y. Song, J. Kunze, V. P. Lehto, P. Schmuki, F. Schmidt-Stein. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7236–7239. <https://doi.org/10.1002/anie.200902207>.
- [10] S. M. El-Sheikh, T. M. Khedr, A. Hakki, A. A. Ismail, W. A. Badawy, D. W. Bahnemann. *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>.
- [11] Y. Huang, W. Ho, S. C. Lee, L. Zhang, G. Li, J. C. Yu. 24 (2008) 3510–3516. <https://doi.org/10.1021/la703333z>.
- [12] L. Na Quan, Y. Jang, K. Stoerzinger, K. J. May, Y. J. Jang, S. T. Kochuveedu, Y. Shao-Horn, D. H. Kim. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9023–9030. <https://doi.org/10.1039/C4CP00803K>.
- [13] F. Dong, H. Wang, Z. Wu. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 16717–16723. <https://doi.org/10.1021/jp9049654>.
- [14] S. S. Thind, G. Wu, A. Chen. *Appl. Catal. B Environ.* 111 (2012) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.016>.
- [15] C. Lin, Y. Liou, Y. Zhang, C. L. Chen, C. Dong, S. Chen, G. Stucky. *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.01>.
- [16] L. Zhang, J. Yu. *Chem. Commun.* 16 (2003) 2078–2079. <https://doi.org/10.1039/b306013f>.
- [17] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret. *Chem. Mater.* 16 (2004) 6–11. <https://doi.org/10.1021/cm0348949>.
- [18] V. Moradi, M. Jun, A. Blackburn, R. Herring. *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.017>.
- [19] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.
- [20] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. Pillai. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25 (2015) 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.

- [21] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao. *Appl. Catal. B Environ.* 16 (2015) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.063>.
- [22] S. K. Warkhade, G. Gaikwad, S. P. Zodape, U. Pratap, Maladhure A.V., Wankhade A.V. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 63 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.01.011>
- [23] M. Piumetti; F. S. Freyria, M. Armandi, F. Geobaldo, E. Garrone, B. Bonelli. *Catal. Today* 227 (2014) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.013>.
- [24] K. Sing. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [25] B. Bhesh. *Drying Technology*. In: Mujumdar A.S., editor. *handbook of Industrial Drying*. 4th ed. Volume 33. CRC Press; Boca Raton, FL, USA: 2015. pp. 128–129.
- [26] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing. *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [27] G. Mistura, A. Pozzato, G. Greci, L. Bruschi, M. Tormen. *Nat. Commun.* 4 (2013) 2966. <https://doi.org/10.1038/ncomms3966>.
- [28] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao, J. *Chem. Mater.* 26 (2013) 287–298. <https://doi.org/10.1021/cm4014859>
- [29] J. Yuenyongsuwan, N. Nithiyakorn, P. Sabkird, E. O’Rear, T. Pongprayoon. *Mater. Chem. Phys.* 214 (2018) 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.111>
- [30] H. Paradless. *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 599–607.
- [31] A. Mitra, A. Bhaumik, B. Paul. 109, 1–3 (2008) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.052>
- [32] D.S. Kim; S.-Y. Kwak. *Appl. Catal. A Gen.* 323 (2007) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.010>
- [33] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou. *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015>.
- [34] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, M. Zhou. *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>.

- [35] G.A. Seisenbaeva, G. Daniel, J.-M. Nedelec, Y.K. Gun'ko, V.G. Kessler. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20374–20380. <https://doi.org/10.1039/C2JM33977C>
- [36] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13285–13292. <https://doi.org/10.1021/jp111916q>.
- [37] S. Gregg, K. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. Academic Press; London, UK: 1982.
- [38] C. Marien, C. Marchal, A. Koch, D. Robert, P. Drogui. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24 (2017) 12582–12588. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7681-2>.
- [39] E. Neville, M. Mattle, D. Loughrey, B. Rajesh, M. Rahman, J. Don MacElroy, J. Sullivan, K. Thampi. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16511–16521. <https://doi.org/10.1021/jp303645p>.
- [40] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, T. Sato. *Appl. Catal. B Environ.* 142 (2013) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.052>.
- [41] B. Erdem, R. Hunsicker, G. Simmons, E. Sudol, V. Dimoni, M. El-Aasser. *Langmuir* 17 (2001) 2664–2669. <https://doi.org/10.1021/la0015213>.
- [42] J. Yu, W. Ho, J. Yu, S. Hark, K. Iu. *Langmuir* 19 (2003) 3889–3896. <https://doi.org/10.1021/la025775v>.
- [43] Z. Jiang, W. Wei, D. Mao, C. Chen, Y. Shi, X. Lv, J. Xie, *Nanoscale* 7 (2015) 784–797, <http://doi.org/10.1039/C4NR05963H>.
- [44] Y. Lin, C. Weng, Y. Lin, C. Shiesh, F. Chen. *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.018>
- [45] W. Mai, F. Wen, D. Xie, Y. Leng, Z. Mu. *J. Adv. Ceram.* 3, 1 (2014) 49–55. <http://doi.org/10.1007/s40145-014-0092-2>
- [46] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, J. Rodríguez, C. Belver. *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1574–1582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.154>.
- [47] D. Gu, Y. Lu, B. Yang, Y. Hu. *Chem. Commun.* 21 (2008) 2453–2455. <https://doi.org/10.1039/b800596f>.
- [48] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer. *Appl. Catal. A Gen.* 413 (2012) 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.019>.
- [49] S. Sood, A. Umar, S. Mehta, S. Kansal. *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
- [50] J. He, J. Liu, C. Li, P. Zhou, S. Wu, H. Ou. *Water Res.* 124 (2017) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.034>.

- [51] U. Gaya, A. Abdullah. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1 (2008) 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- [52] J. Park, S. Kim, A. Bard. *Nano Lett.* 6 (2006) 24–28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>.
- [53] X. Lei, X. Xu, H. Yang, C. Chen, X. Li, M. Niu, X. Gao, Y. Yang. *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.110>.
- [54] X. Chen, C. Burda. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5018–5019. <https://doi.org/10.1021/ja711023z>.
- [55] D. Wang, L. Jia, X. Wu, L. Lu, A. Xu. *Nanoscale.* 4 (2012) 576–584. <https://doi.org/10.1039/C1NR11353D>.

Capítulo VII:

Análisis exhaustivo de las especies activas desarrolladas en los fotocatalizadores de TiO₂ mesoporoso. Optimización del sistema de reacción utilizando módulos LED como fuente de radiación.

Capítulo VII: Análisis exhaustivo de las especies activas desarrolladas en los fotocatalizadores de TiO₂ mesoporoso. Optimización del sistema de reacción utilizando módulos LED como fuente de radiación.

7.1. Introducción

Tal como se ha analizado en los capítulos anteriores, el objetivo final de esta Tesis es el diseño de sólidos nanoestructurados mesoporosos para ser utilizados como catalizadores en diferentes tecnologías aplicadas a resolver la problemática de la contaminación del agua con sustancias orgánicas de carácter persistente y refractario, como son los colorantes azoicos o los fármacos. En este sentido, en el Capítulo IV se indagó respecto a las condiciones óptimas de síntesis de silicatos SBA-15 modificados con hierro como catalizadores en un proceso foto-Fenton heterogéneo. Luego, en los Capítulos V y VI, se investigó sobre el rol del TiO₂ mesoporoso como catalizador en procesos de fotocatalisis heterogénea, obteniéndose resultados similares o incluso superiores, en términos de degradación y mineralización del colorante AO7, en comparación con los primeros materiales ensayados.

Trabajar con procesos de fotocatalisis heterogénea en lugar de procesos foto-Fenton permitió prescindir de un estricto control de ciertas variables del medio de reacción (especialmente el pH y el uso de oxidantes externos). Por otro lado, dado que el TiO₂ es uno de los materiales más utilizados como fotocatalizador por las propiedades beneficiosas que tiene en cuanto a su estabilidad química o mecánica, resultó interesante buscar un método de síntesis diferente del convencionalmente aplicado para la obtención de materiales mesoporosos. Además, se indagó sobre un método que permitiera optimizar la eficiencia catalítica brindando a la titania una capacidad de absorción desplazada hacia radiaciones de menor energía. De esta manera, se verificó que utilizando un procedimiento libre de plantilla no fue necesario someter los sólidos a elevadas temperaturas de calcinación, permitiendo que los materiales retengan carbono en su estructura el cual finalmente impactó en la respuesta de los mismos a la luz Visible.

Los avances alcanzados hasta el momento están en concordancia con ciertos reportes que informan que el dopado del TiO₂ con distintos elementos como metales de transición (como Fe, Ag, Co, Cu, V) o no metales (como N, C, S, B) [1-3] resulta en su fotosensibilización desplazada hacia la región visible del espectro electromagnético. Así, Sood y col. [3] lograron mejorar la respuesta del TiO₂ bajo luz Visible incorporando

hierro a la estructura, lo cual también fue demostrado en el Capítulo V. A su vez, otras investigaciones indican que similares comportamientos se logran cuando se incorpora azufre o carbono, hecho también demostrado en el Capítulo VI, donde se logró degradar al AO7 en un 90% utilizando radiación Visible proveniente de lámparas de mercurio equipadas con filtros de acrílico que eliminan la porción UV que emiten las mismas.

Aunque los efectos de la presencia de carbono en la titania ya han sido reportados por algunos autores [4, 5], no existe abundante información respecto a cómo distinguir aquellas especies de carbono (y su entorno químico) que realmente logran inducir la mejora de la actividad con la luz Visible. Algunos autores [6] indican que el carbono sustitucional en la red es el responsable de potenciar la actividad catalítica, mientras que otros [7] concluyen que la presencia de un elemento metálico, junto con el carbono, permite lograr la sinergia que impacta en un mejor desempeño del sólido bajo este tipo de radiación. Por otro lado, también se ha informado [8] que de hecho serían las especies carbonáceas (C-C) las que inducen el efecto fotosensibilizador y por lo tanto las responsables de la mejor performance observada bajo radiación de menor energía. Sin embargo, en ninguno de los trabajos anteriores se realiza un estudio en profundidad del material con el fin de esclarecer qué especies están presentes. Es decir, los análisis reportados sólo abarcan un estudio a nivel superficial, sin llegar a indagar hacia capas más profundas, no logrando diferenciar las especies formadas intrínsecamente en los distintos materiales estudiados debido al enmascaramiento que genera el carbono del ambiente.

Por lo expuesto, uno de los propósitos principales de este capítulo es indagar sobre las especies de carbono desarrolladas en la matriz de titania luego de aplicar diferentes temperaturas de calcinación, mediante estudios de decapado con XPS, estudio que no ha sido ampliamente reportado hasta el momento en la literatura científica según nuestro conocimiento [9].

Además, en este capítulo resultó novedoso e interesante investigar el efecto sinérgico que podría ser originado por la presencia tanto de un no metal como de un metal. Por ello, se presenta la síntesis de nanopartículas de TiO_2 mesoporoso autodopado con carbono y co-dopado con hierro, de acuerdo con el método de síntesis propuesto en el capítulo anterior, elegido por su simplicidad en cuanto a reactivos y condiciones de síntesis [10]. A su vez, es importante señalar que los efectos beneficiosos del hierro presente en baja proporción en el TiO_2 ya fueron discutidos en el Capítulo V, y por ello

fue considerado en este capítulo como un buen candidato como co-dopante para evaluar las implicancias que su presencia tendría junto a la del carbono.

Finalmente, y con el objetivo de avanzar hacia procesos de remediación ambiental eco-compatibles, se exploró la posibilidad de reemplazar las lámparas de mercurio convencionales utilizadas anteriormente, por módulos de luz LED de alta potencia [11] que emiten luz Visible. De esta forma se evita el uso de lámparas que contienen un metal como el mercurio, con los problemas que el mismo implica una vez agotado el tiempo de vida útil del artefacto. Así, para la evaluación fotocatalítica bajo radiación Visible LED, se construyó un nuevo foto-reactor cuyas características ya fueron descritas en el Capítulo III, Sección 3.3.1.2. La fotoactividad de los materiales sintetizados se evaluó en el proceso de degradación del mismo colorante empleado con anterioridad, el AO7.

7.2. Experimental

7.2.1. Síntesis

Los sólidos presentados en este capítulo se sintetizaron utilizando el método que no involucra surfactantes propuesto en el Capítulo VI. Estos materiales se denominaron MT2-x; donde "x" indica la temperatura final de calcinación. La ausencia de "x" quiere decir que no se aplicó este tratamiento final.

Para obtener materiales dopados con hierro, se añadió cantidad suficiente de acetilacetato férrico ($C_{15}H_{21}FeO_6$) al gel de síntesis, con el fin de alcanzar un contenido de hierro del 0,1 %p/p. Estos sólidos se denominaron Fe-MT2-x.

7.2.2. Caracterización de los sólidos

Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX en el rango de $2\theta = 20-80^\circ$; UV-Vis RD, TEM y fisisorción de N_2 , ICP y XPS. En este último caso, no sólo se obtuvieron los espectros asociados al nivel superficial de las muestras, sino que también se realizó un estudio de profundidad a través de un análisis de decapado. Las condiciones experimentales pueden ser consultadas en el Capítulo III, Sección 3.2.

7.2.3. Ensayos fotocatalíticos bajo radiación Visible, proveniente de LED

La degradación fotocatalítica del AO7 bajo radiación Visible, se realizó en un foto-reactor batch equipado con lámparas LED construido durante el desarrollo del presente trabajo doctoral. El esquema del reactor, y las condiciones de reacción, pueden ser consultados en el Capítulo III, Sección 3.3.1.2. Para determinar el porcentaje de degradación de AO7 (*X*) se monitoreó la concentración del colorante en la solución mediante espectrofotometría de UV-Vis (Capítulo III, Sección 3.3.2.1).

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Caracterización de los sólidos

Para determinar la composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de DRX (Figura 7.1). Todos los patrones nuevamente mostraron picos en $2\theta = 25,3; 37,8; 48; 53,8; 54,9; 62,8; 68,9; 69,8$ y 75° característicos de los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) asociados a la fase cristalina anatasa [12]. No se registraron picos correspondientes a la fase de rutilo. Además, tampoco se observaron picos correspondientes a especies de óxidos de hierro tales como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Sin embargo, es importante tener en cuenta que distintas especies de óxido de hierro podrían igualmente estar presentes en los materiales, no obstante, al no poder ser observadas por DRX, es posible inferir que el tamaño de las mismas debería ser inferior al límite de detección de la técnica.

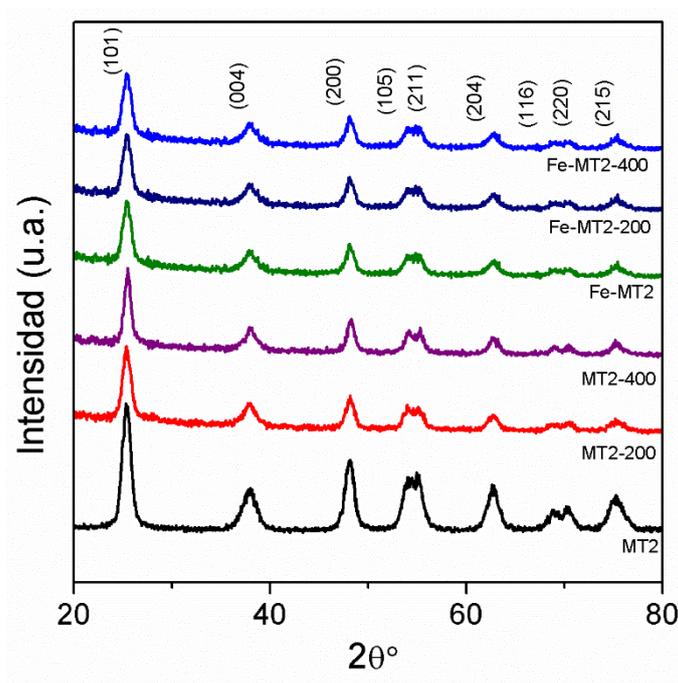


Figura 7.1. Patrones de DRX de los sólidos sintetizados.

La Figura 7.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos MT2-x y Fe-MT2-x. Es necesario señalar que a los fines de poder comparar las isotermas de las distintas muestras, las curvas se desplazaron en el eje y. Todos los sólidos exhiben isotermas de tipo IV, típicas de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis H2 [13, 14] en el rango de presiones relativas (P/P_0) de 0,6-0,9. Tal como se ha explicado en el Capítulo VI, se cree que esta mesoporosidad provendría de los espacios confinados que resultan entre las nanopartículas dominantes, dando lugar así a la red porosa.

La Tabla 7.1 resume el área específica (BET), el volumen de poros (V_P) y el diámetro medio de los poros (D_P) de las muestras. Se puede apreciar que los materiales calcinados a 400 °C obtuvieron los valores más pequeños de área específica. Esto nuevamente puede ser asociado al proceso de agregación y compactación de las nanopartículas (favorecido por la elevada temperatura) que promueve el colapso de los mesoporos.

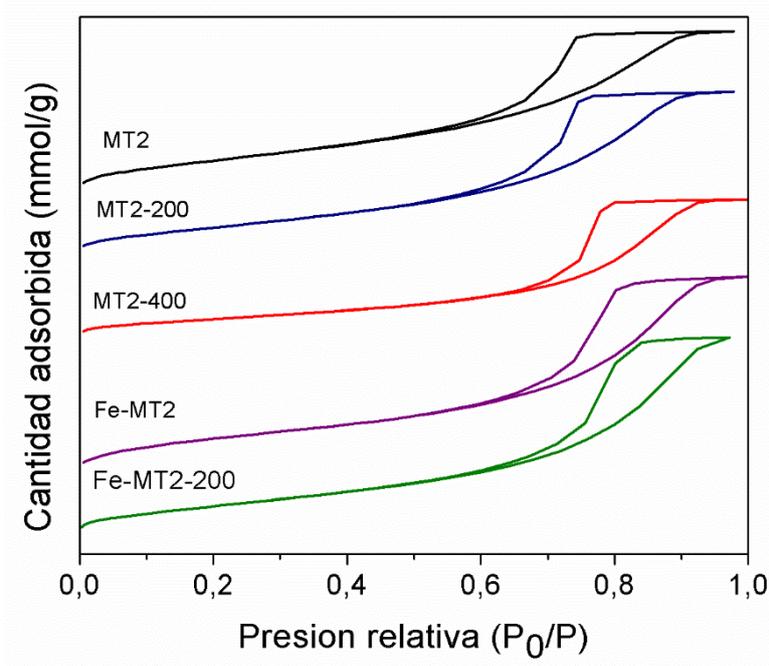


Figura 7.2. Isothermas de adsorción/desorción con N₂ de las muestras.

Tabla 7.1. Propiedades texturales y *band gap* (E_g) de los sólidos.

Muestra	Área ^a (m ² g ⁻¹)	D _p ^b (nm)	V _p ^b (cm ³ g ⁻¹)	E_g (eV)	Contenido de hierro ^c (%p/p)
MT2	150	6,2	0,25	3,1	-
MT2-200	139	6,6	0,27	3,1	-
MT2-400	93	7,9	0,22	3,2	-
Fe-MT2	136	7,6	0,30	3,0	0,1
Fe-MT2-200	142	7,8	0,30	2,7	0,1
Fe-MT2-400	95	8,2	0,24	3,1	0,1

^a calculado desde la parte lineal del ajuste de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

^b estimado a partir de la fórmula de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) utilizando la rama de desorción de la isoterma.

^c determinado por ICP.

Las imágenes TEM de los materiales MT2, MT2-200, Fe-MT2 y Fe-MT2-200 se muestran en la Figura 7.3. Aquí, se pueden observar las estructuras formadas mediante el proceso de agregado de partículas que acontece durante el tratamiento hidrotérmico. El

mecanismo de formación de los mesoporos ya ha sido discutido en el Capítulo VI, Sección 6.3.1 donde se mencionó que estas estructuras se asemejan a un agujero de gusano, *wormhole*, que difunde hacia adentro [15]. La presencia de hierro no parece afectar la morfología de los materiales, probablemente debido a la cantidad limitada de metal incorporado en la matriz ya que se trabajó con una muy baja proporción del co-dopante

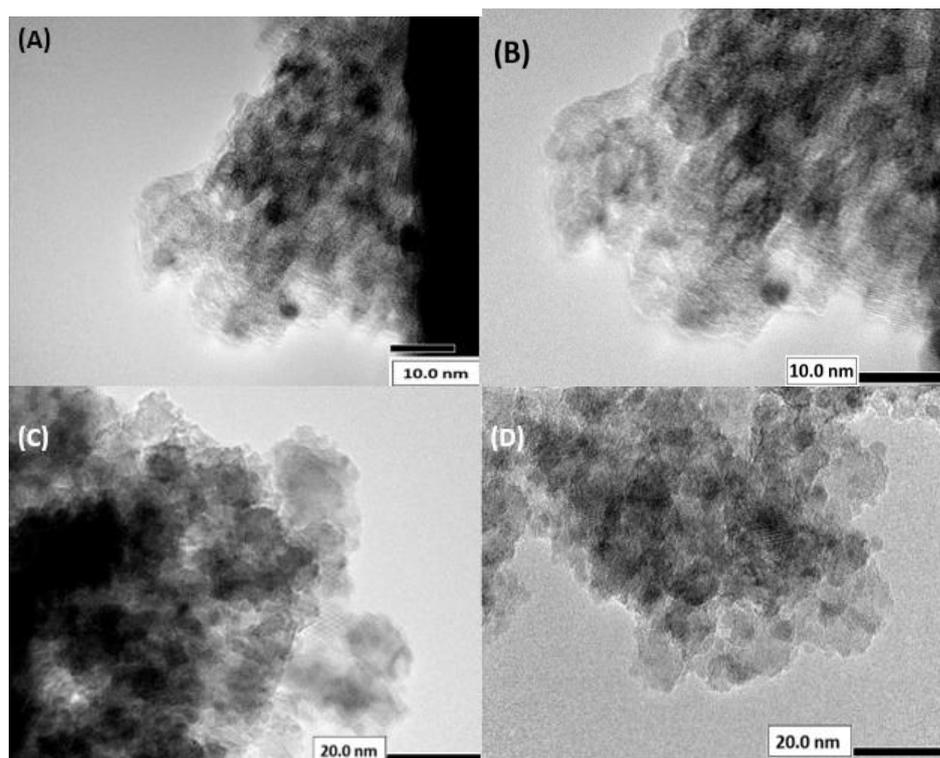


Figura 7.3. Imágenes TEM de las muestras: A) MT2, B) MT2-200, C) Fe-MT2 y D) Fe-MT2-200.

Los espectros de UV-Vis RD de los sólidos sintetizados se encuentran en la Figura 7.4. Puede observarse que la muestra MT2-400 no absorbe radiación por encima de los 400 nm. En tanto, los sólidos MT2, MT2-200, Fe-MT2 y Fe-MT2-200 demuestran tener una mayor capacidad de absorción a mayores longitudes de onda, lo cual posiblemente se deba a la presencia de las especies de hierro y/o carbono en estas muestras en contraste con la MT-400, que no tiene carbono dada la alta temperatura de calcinación a la que fue sometida, además de tampoco contener hierro. Podría inferirse entonces que ambos elementos dopantes (hierro y carbono) pueden introducir nuevos estados electrónicos a lo largo de la banda prohibida de la titanía, lo que conduciría a una absorción mejorada en

la región visible del espectro. Esto puede deberse a la transición de los electrones 3d de los cationes férricos hacia la banda de conducción del TiO_2 y, a la presencia de los diferentes tipos de carbono fotoactivos que también contribuyen a las transiciones electrónicas facilitadas [16, 17]. Además, la calcinación a $200\text{ }^\circ\text{C}$ estaría favoreciendo la mejor difusión y posiblemente una sinergia optimizada entre el no metal y el metal dentro de la estructura de titania para la muestra de Fe-MT-200, aumentando así el efecto fotosensibilizador y su capacidad de absorción de radiación Visible [18]. Finalmente, la absorción observada para Fe-MT2-400 (muy reducida en carbono debido a su calcinación a alta temperatura) declina rápidamente con respecto a Fe-MT2-200; sin embargo, dada la presencia de hierro, se puede observar un ligero desplazamiento hacia radiaciones de mayores longitudes de onda en comparación con MT2-400. Como se informó anteriormente (Capítulo IV, Sección 4.3) [19], la falta de absorción por encima de 500 nm está dando cuenta de la alta dispersión del hierro incorporado y permite inferir sobre la ausencia de fases de óxido como la hematita, segregadas en la superficie de la titania.

El *band gap* (E_g) de cada material fue determinado a partir de los espectros UV-Vis RD utilizando el método basado en la ecuación de Kubelka-Munk (ver Capítulo III, Sección 3.2.5) [20], y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 7.1. El catalizador Fe-MT2-200 presenta el menor valor de E_g lo cual es prometedor en términos de la actividad bajo luz Visible esperada para este sólido.

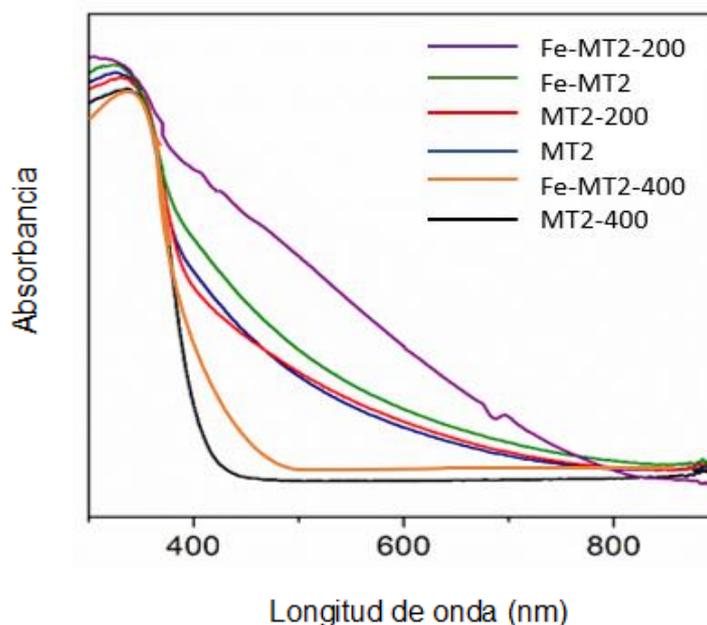


Figura 7.4. Espectro UV-Vis RD de los sólidos sintetizados.

Con el fin de dilucidar qué especies activas se encuentran presentes en los sólidos y poder encontrar diferencias significativas entre ellas, se realizaron estudios de XPS aplicando la técnica de decapado. Esta técnica consiste en penetrar capas más profundas desde la superficie del sólido a través del bombardeo con iones de argón (Ar). Estos análisis se realizaron para todas las muestras y se estudiaron dos niveles de profundidad; de este modo, en las siguientes figuras se observarán los espectros correspondientes al nivel netamente superficial o nivel 0 (N0), al nivel 1 (N1) y al nivel 2 (N2). Cabe señalar que en el análisis del perfil de profundidad que se realiza para cada nivel existe una relación entre el tiempo (s) de decapado (correspondiente al tiempo de bombardeo con los iones de Ar), con la profundidad (nm) de penetración de la radiación en el material. Acá se tuvieron en cuenta los estudios reportados por Simpson y White [21], donde informan un análisis llevado a cabo referenciando la velocidad medida en un estándar de Ta₂O₅/Ta de 30 nm. Los tiempos de bombardeo aplicados por ellos fueron de 120 s para el nivel 1 y 240 s para el nivel 2, para lo cual, considerando una intensidad de corriente de iones de Ar de 500 eV, las profundidades de penetración correspondieron aproximadamente a 17 nm y 34 nm, respectivamente.

La Figura 7.5 muestra el espectro XPS para la muestra de Fe-MT2-200 en la región de Ti 2p a N0. Esta muestra se tomó como representativa teniendo en cuenta que, en esta región, los espectros XPS a N0 son similares para todos los sólidos sometidos a las diferentes temperaturas de calcinación, lo que permite inferir la presencia del mismo tipo de especie de titanio. Se pueden observar dos señales a nivel de superficie (N0): una a 458 eV y otra a 464 eV, atribuidas a Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, respectivamente. La existencia de estos picos principales indica la presencia de Ti⁴⁺ en el entorno del óxido, lo que confirma la formación de la estructura del dióxido de titanio [22].

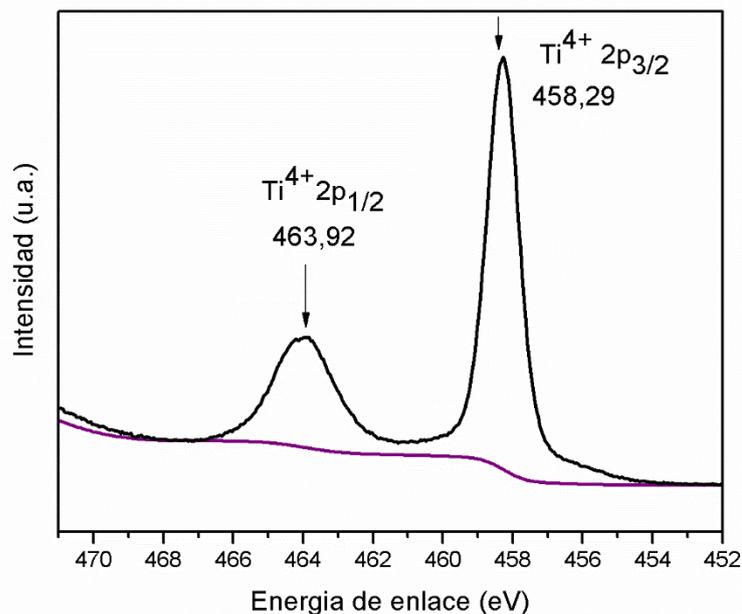


Figura 7.5. Espectros de XPS en la región Ti 2p, a N0 para la muestra Fe-MT2-200 tomada como representativa.

Al realizar el decajado hacia niveles más profundos aparecen nuevas señales asociadas al titanio. En la Figura 7.6 se presentan los gráficos correspondientes a los materiales calcinados a 200 y 400 °C. Cabe aclarar que, de aquí en adelante, sólo se muestran los espectros de los sólidos modificados con Fe (Fe-MT2-x), dado que los espectros de las muestras MT2-x replican a los de las muestras Fe-MT2-x. Aquí se observan cuatro nuevas señales a 457/462 eV y 455/460 eV atribuidas al desdoblamiento en Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} de las especies de Ti³⁺ y Ti²⁺, respectivamente, y una ligera disminución de las señales correspondientes al Ti⁴⁺. La presencia del titanio en estos nuevos estados de oxidación puede ser considerada consecuencia directa de la reducción de sus especies más oxidadas por el bombardeo con los iones de Ar [23, 24]. Sin embargo, es importante resaltar que sigue siendo prevaleciente la presencia de Ti⁴⁺ por sobre Ti³⁺ y Ti²⁺, indicando que, si bien las muestras pueden sufrir alguna transformación durante el análisis de XPS, la naturaleza química del entorno del óxido de titanio no pareciera sufrir grandes cambios. A su vez, es importante destacar que durante la síntesis de los sólidos no se evidenció la formación de alguna otra fase diferente de la anatasa (tal como lo demuestran las diferentes técnicas de caracterización) y por lo tanto estas nuevas señales posteriores a las mediciones de decajado deben estar originándose exclusivamente durante el análisis XPS realizado bajo la corriente de iones de Ar.

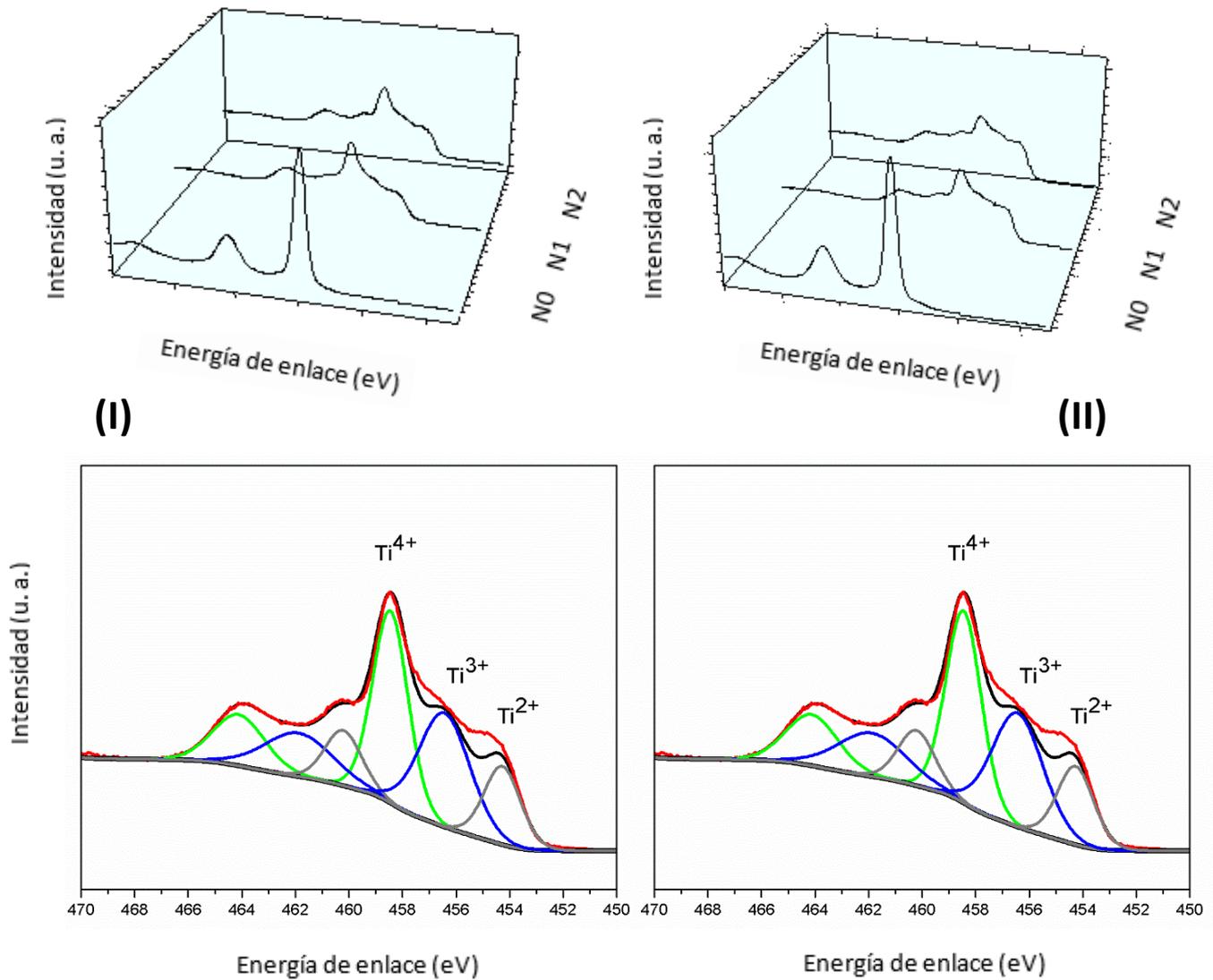


Figura 7.6. Espectros de XPS en la región de Ti2p para Fe-MT2-400 (I) y Fe-MT-200 (II). Perfiles de profundidad a los tres niveles (gráficos superiores), y espectros ajustados correspondientes a N2 (gráficos debajo).

Por su parte, la ausencia de picos en la región del hierro (705-740 eV) en los espectros de XPS de las muestras modificadas con este metal, posiblemente está asociada a la muy baja carga del mismo, resultando en una señal cuya intensidad es menor al límite de detección de la técnica. Por esta razón, aunque por ICP se corroboró la presencia del hierro en los materiales Fe-MT2-x, en los espectros de XPS (no mostrados acá) solo se observó una señal de ruido.

Los espectros XPS en la región O1s se muestran en la Figura 7.7. Algunos autores [25] indican que las señales observadas para el TiO₂ puro (sin funcionalizar) a alrededor de 530 y 532 eV corresponden al enlace Ti-O del oxígeno presente en la red de titania y

a los grupos OH⁻ de la superficie, respectivamente. Para las muestras sintetizadas aquí y calcinadas a 400 °C (Figura 7.8 (I)) estas señales aparecen a 530,11 y 531,8 eV, prácticamente coincidiendo con aquellas reportadas para la anatasa pura TiO₂ [26], lo que indica que ningún otro elemento externo o heteroátomo estaría ejerciendo influencia alguna o distorsionando la red. Con respecto a los sólidos tratados a 200 °C y sin calcinar, se pueden observar pequeños desplazamientos en estas dos señales (Figura 7.7 (II) y (III)), los cuales podrían ser atribuidos a las vacancias de oxígeno generadas como consecuencia de la presencia de carbono [27, 28]. De hecho, el método de síntesis aquí empleado para obtener la titania mesoporosa, que no implica uso de surfactantes y que ya fue discutido en el Capítulo VI, conduce al autodopaje con carbono, el cual puede estar ocupando tanto sitios intersticiales como sustitucionales dentro de la red. Así, cuando el no metal ocupa un lugar sustitucional en la red, la especie C⁴⁻ (reportada como carbono sustitucional) [29] es incorporada sustituyendo al O²⁻, generándose vacancias de oxígeno para compensar las cargas. De este modo, la densidad electrónica alrededor de los átomos de O y Ti se ve alterada, provocando un desplazamiento de las señales en los espectros XPS, el cual puede observarse incluso a nivel superficial (N0). Este comportamiento observado en las muestras tratadas a 200 °C y en aquellas sin calcinar está dando cuenta de la incorporación de carbono en la red. En este sentido pudo observarse un desplazamiento aún mayor de las señales a medida que se realiza el análisis del perfil de profundidad, corroborando así que estos sólidos están efectivamente dopados con carbono (Figura 7.7 (II) y (III)).

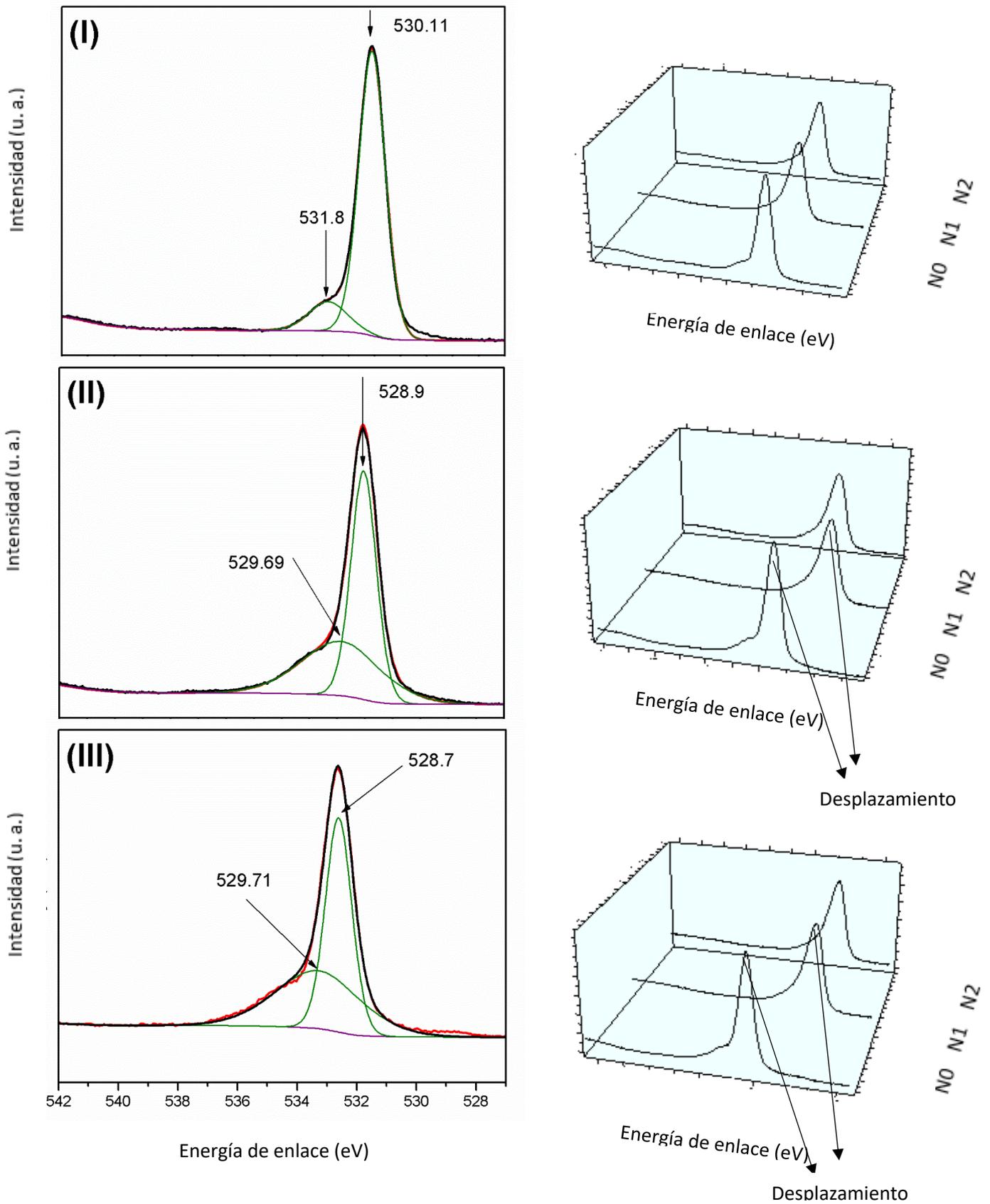


Figura 7.7. Espectros XPS en la región O1s de: Fe-MT2-400 (I), Fe-MT2-200 (II) y Fe-MT2 (III). Ajustados a N0 (izquierda); perfiles a N0, N1, N2 (derecha).

El hecho que este desplazamiento no ocurra en las muestras calcinadas a 400 °C, donde todo el carbono ha sido expulsado de la matriz, confirma que los corrimientos antes mencionados pueden ser asociados a la presencia del no metal. Si bien la generación de vacancias de oxígeno también podría ocurrir por la presencia del hierro [30] cuando éste sustituye al titanio en la estructura, se estima que fue debido a su muy baja proporción (0,1 %p/p), que no tuvo un impacto significativo en este aspecto para los sólidos sintetizados en este trabajo. A su vez es importante observar que, al decapar en niveles más profundos, la señal alrededor de 532 eV atribuida a los grupos OH⁻ superficiales, disminuye fuertemente (e incluso desaparece). Esto estaría indicando la efectividad del análisis, en cuanto a que efectivamente a medida que avanza el decapado se está indagando en capas más profundas, atravesando el nivel netamente superficial, cuyo estudio es el más reportado en la literatura.

Los espectros XPS en la región de C1s de los sólidos se muestran en la Figuras 7.8. Los espectros para cada nivel, todos juntos en una misma gráfica, se pueden observar a la derecha de las figuras. Los espectros individuales ajustados se encuentran a la izquierda. Se realizó el análisis para cada nivel en particular con el objetivo de identificar el entorno químico. En los espectros de la muestra calcinada a 200 °C (Figura 7.8 (II)) se pueden encontrar, en todos los niveles, cuatro señales correspondientes a distintas especies de carbono. El pico alrededor de 284 eV usualmente se asigna al carbono elemental relacionado con la presencia de especies carbonáceas (C-C), posiblemente incorporadas en sitios intersticiales y con una estructura similar al coque. Algunos reportes [6, 31] indican que estas especies de carbono serían las únicas responsables de la respuesta de los sólidos a la luz Visible ya que pueden actuar como cromósféricas y desempeñar el papel de fotosensibilizadoras induciendo la respuesta a dicho tipo de luz. Sin embargo, es importante aclarar que a este mismo valor de energía de enlace también aparece la señal correspondiente al carbono adventicio del CO₂ ambiental, que no influye en la fotoactividad de los sólidos.

A su vez, las señales alrededor de 285-286 y 288 eV se atribuyen a los enlaces C-O-Ti y C=O-Ti, respectivamente. Los mismos indicarían la presencia de especies de carbonato que también podrían contribuir a una capacidad de absorción de luz Visible incrementada, y que surgen cuando los átomos de carbono se incorporan en posiciones intersticiales [32, 33].

Finalmente, la señal a 281-282 eV, presente incluso al nivel más externo (N0), podría surgir de enlaces C-Ti, indicando que el carbono ha logrado incorporarse a la red

de titania reemplazando a un átomo de oxígeno [28, 34] y por lo tanto, ocupando sitios sustitucionales. Teniendo en cuenta que la electronegatividad del carbono es menor que la del oxígeno, cuando el carbono ingresa a la red del óxido sustituyendo un sitio ocupado por oxígeno, se forma un enlace O-Ti-C alterando la densidad electrónica alrededor del Ti. Según Yang y col. [35], este hecho (relacionado a las vacancias de oxígeno generadas) conduciría a que este tipo de carbono también pueda promover la fotoactividad bajo luz Visible.

Es importante señalar que, a nivel superficial o N0, resulta complicado definir qué especies de carbono realmente se encuentran en la red de titania, dado que la elevada presencia del carbono proveniente del medio ambiente (como CO₂) incrementa notablemente la intensidad de la señal a 284 eV. Por lo tanto, es fundamental registrar o indagar en la presencia de carbono a niveles más profundos mediante el estudio de decapado con XPS. Así, para Fe-MT2-200, a medida que se avanza desde la superficie hacia niveles más internos, la intensidad del pico a 284 eV (relacionado con las especies C-C fotoactivas y el CO₂ ambiental) parece disminuir ligeramente debido a la pérdida de carbono del ambiente (CO₂), permaneciendo el carbono elemental. Mientras tanto, la señal a 281-282 eV (relacionada con las especies fotoactivas de C-Ti), muy pequeña en N0, aumenta para los niveles más profundos.

Los espectros de XPS para la muestra de Fe-MT2 (no sometida a proceso de calcinación) (Figura 7.8 (III)) dan cuenta de un comportamiento similar al de las muestras tratadas a 200 °C. La presencia de las especies fotoactivas de carbono se evidencia en los tres niveles de decapado, e incluso la señal correspondiente a C-Ti también es notoria.

Finalmente, el comportamiento en la muestra tratada a 400 °C resulta bien distinto al de las anteriores (Figura 7.8 (I)). Aquí se puede observar una disminución drástica de la señal a 284 eV y la ausencia de las otras señales en los niveles 1 y 2. Además, se podría afirmar que sólo se detecta señal de ruido en el nivel 2. Esto indicaría la pérdida repentina de carbono dentro del material como consecuencia del tratamiento a alta temperatura.

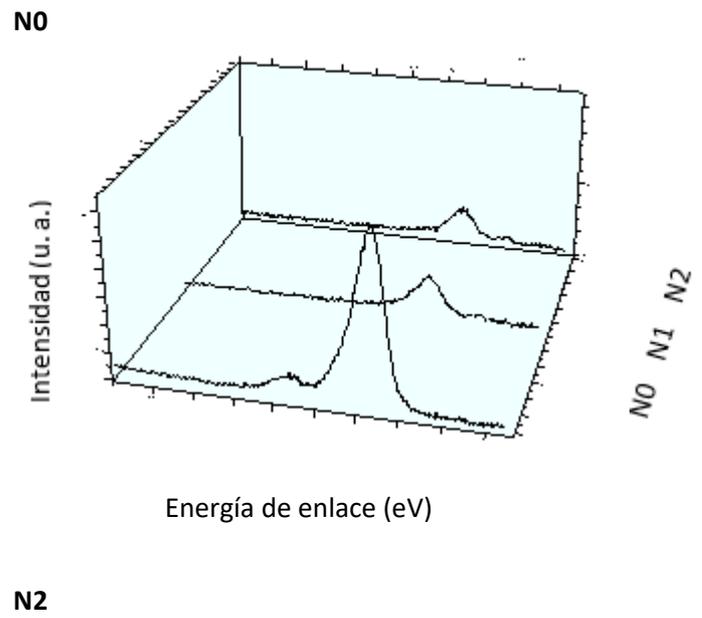
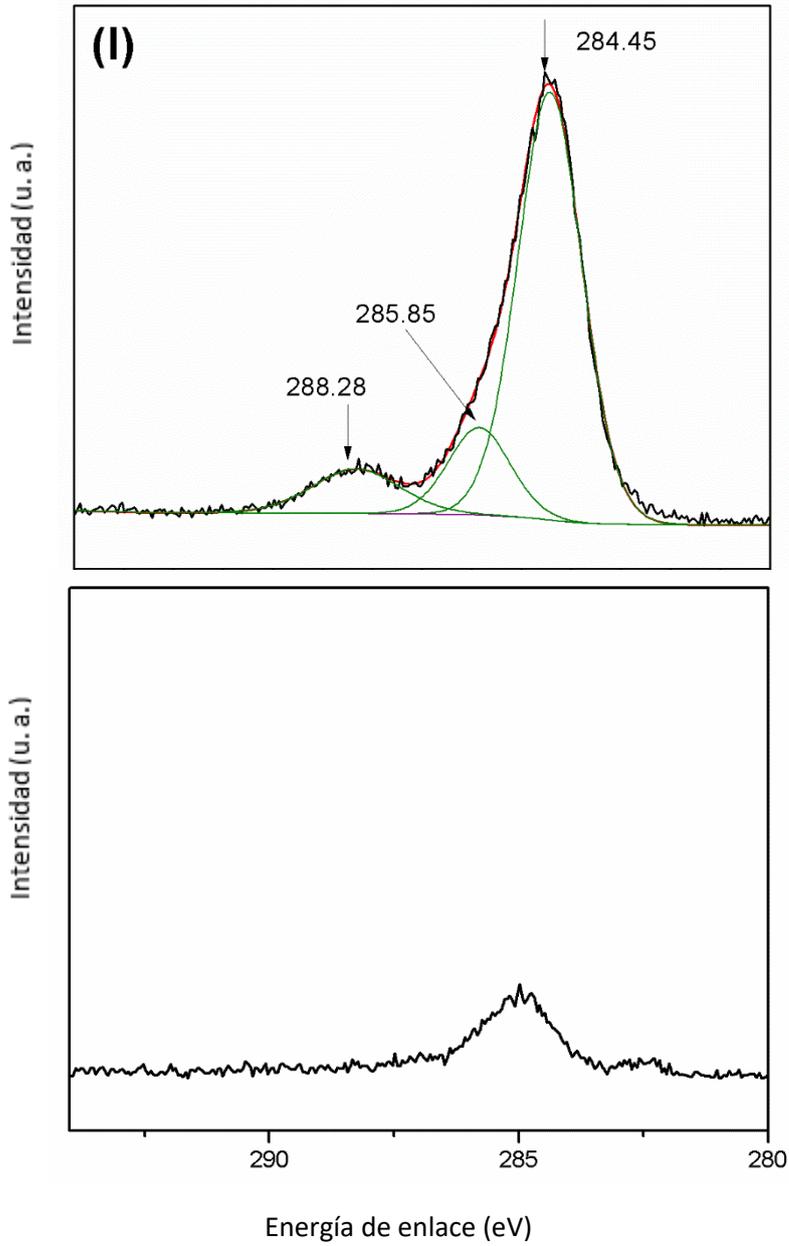


Figura 7.8 (I). Espectros de XPS en la región C1s para Fe-MT2-400. Ajustados a N0 y N2 (izquierda); y perfiles a N0-N1-N2 (derecha).

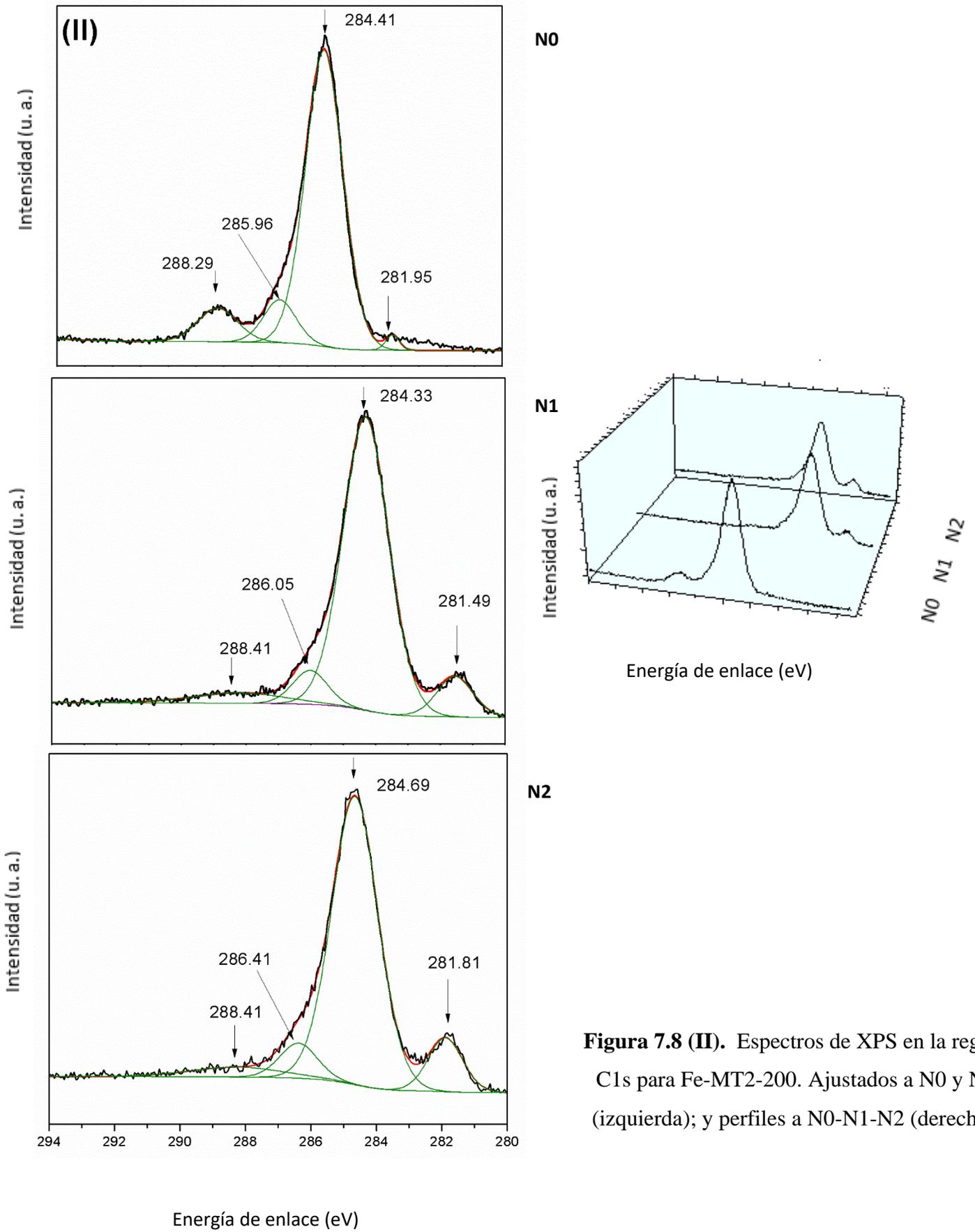
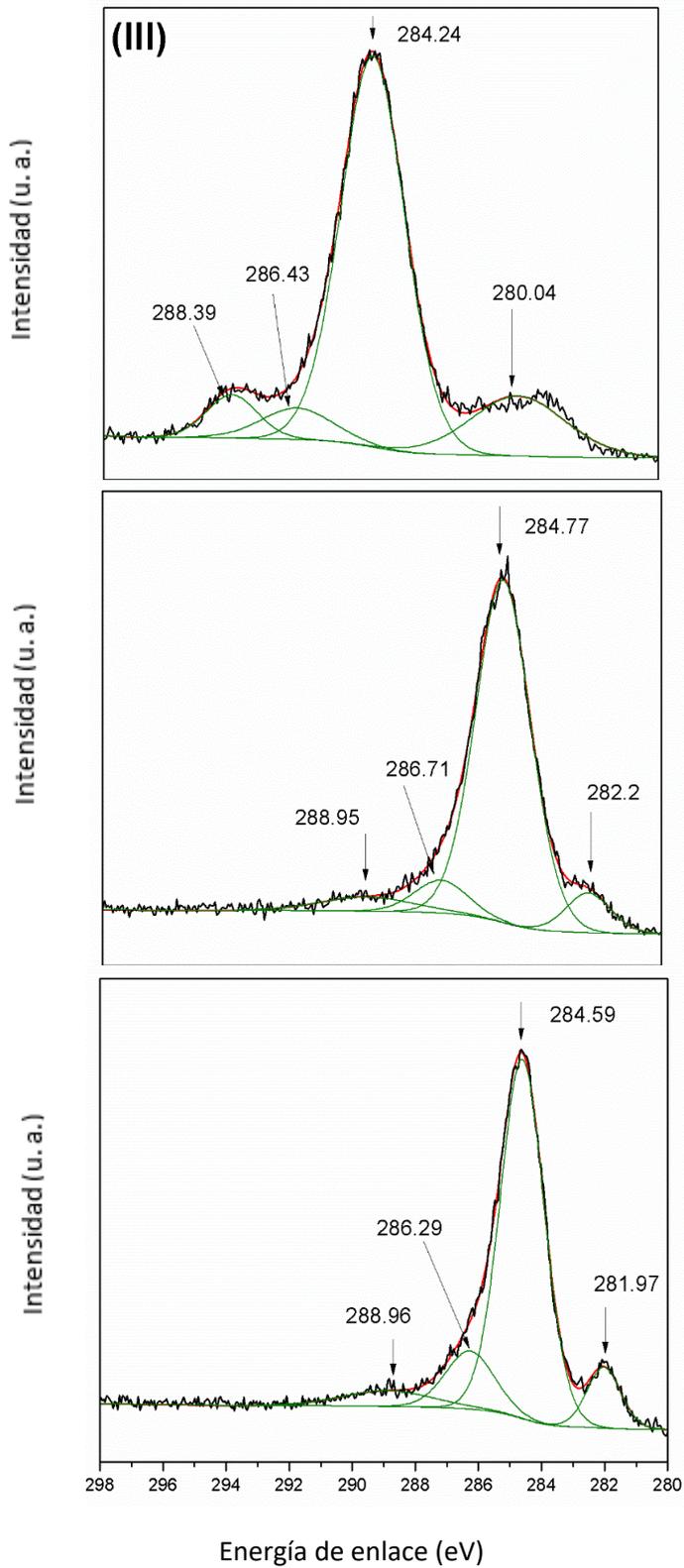


Figura 7.8 (II). Espectros de XPS en la región C1s para Fe-MT2-200. Ajustados a N0 y N2 (izquierda); y perfiles a N0-N1-N2 (derecha).



N0

N1

N2

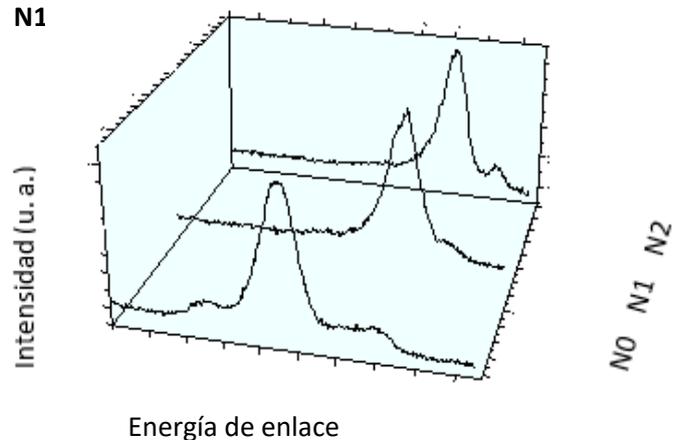


Figura 7.8 (III). Espectros de XPS en la región C1s para Fe-MT2. Ajustados a N0 y N2 (izquierda); y perfiles a N0-N1-N2 (derecha).

A modo comparativo y debido a que el carbono es el elemento clave para analizar la fotoactividad de los sólidos, en las imágenes correspondientes a la Figura 7.9 se presentan los espectros en la región del C1s de las muestras MT2-x (sin dopar con hierro). Es importante resaltar que en la muestra MT2-400 (Figura 7.9 (I)) se confirma la casi total desaparición de la señal a 284 eV, indicando la ausencia de carbono elemental del tipo C-C en el interior del material. En comparación con la muestra Fe-MT2-400 (Figura 7.8 (I)), se puede observar que la señal ahora es menos pronunciada en los niveles N1 y N2. La aparición de señales de mayor intensidad para el sólido co-dopado posiblemente esté relacionada a la fuente utilizada de hierro, la cual también aporta algo de carbono.

En cuanto a las muestras MT2 y MT2-200, los análisis resultaron similares (como ya fue afirmado previamente) al de los sólidos co-dopados. En las Figuras 7.9 (II) y (III) se pueden observar todas las señales asociadas a las especies fotoactivas, en sitios sustitucionales e intersticiales de la red de titania.

La Tabla 7.2 muestra los porcentajes relativos de las áreas de los picos correspondientes a las diferentes especies de carbono, obtenidas de los espectros ajustados en el nivel de decapado más profundo (N2). Estos datos permiten realizar una comparación exhaustiva entre las muestras tratadas a 200 °C y las no calcinadas en términos de la proporción de especies de carbono fotoactivas desarrolladas.

Teniendo en cuenta que cuando el decapado llega a N2 se puede considerar que todo el carbono que allí se observe está dentro de la red (en sitios intersticiales o sustitucionales) y no proviene del medio ambiente (señal de CO₂), resulta evidente que trabajar a este nivel es indispensable para poder conocer las especies de carbono realmente generadas dentro de los sólidos. Así, los datos reportados en la Tabla 7.2 indican que el carbono se encuentra principalmente en especies asociadas con enlaces C-C y Ti-C y, en este nivel más profundo, la proporción de estas especies fotoactivas es del 87% cuando se calcinó a 200 °C y 80% cuando no se aplicó calcinación. Estos resultados podrían estar dando cuenta de una mayor difusión de los átomos de carbono dentro de la estructura de TiO₂ favorecida por el proceso de calcinación a la temperatura intermedia de 200 °C. Cabe aclarar que los resultados presentados en la Tabla 7.2 correspondientes a las muestras co-dopadas con hierro y carbono, fueron muy similares a aquéllos observados para las muestras MT2-x (no mostrados aquí).

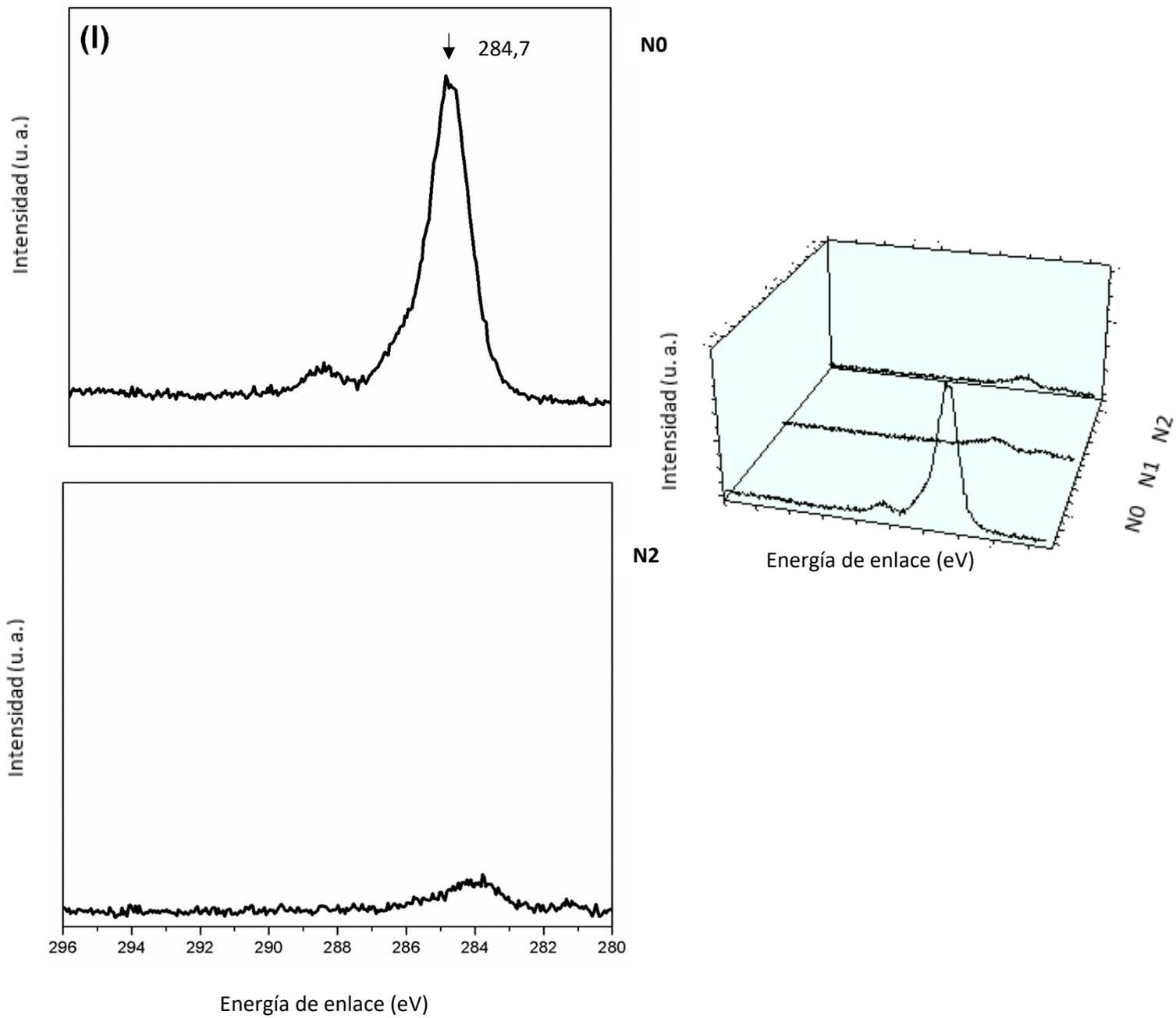


Figura 7.9. I. Espectros de XPS en la región C1s para MT2-400 (I). Ajustados a N0 y N2 (izquierda); y perfiles a N0-N1-N2 (derecha).

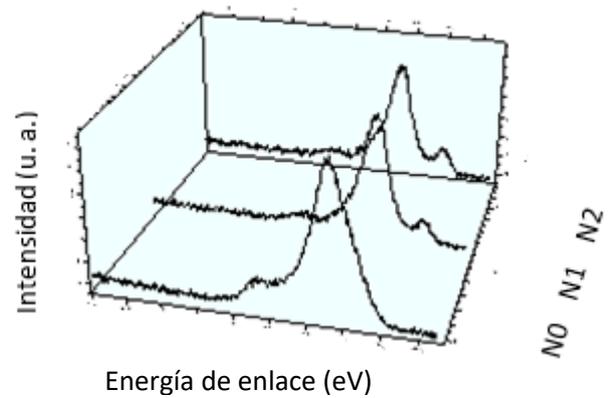
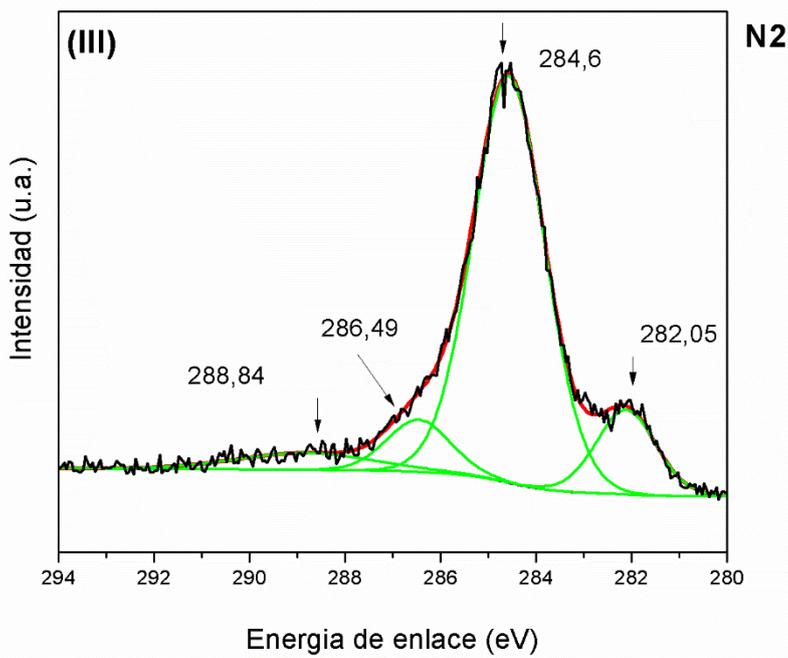
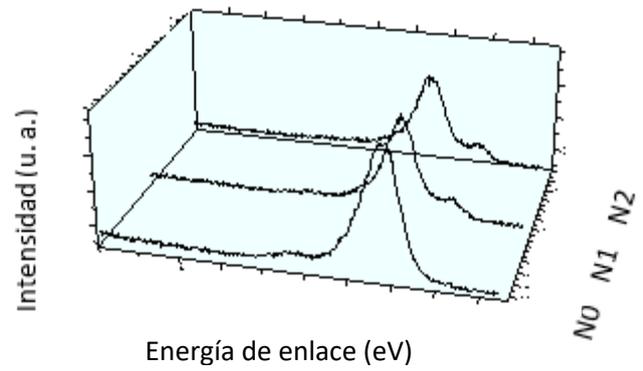
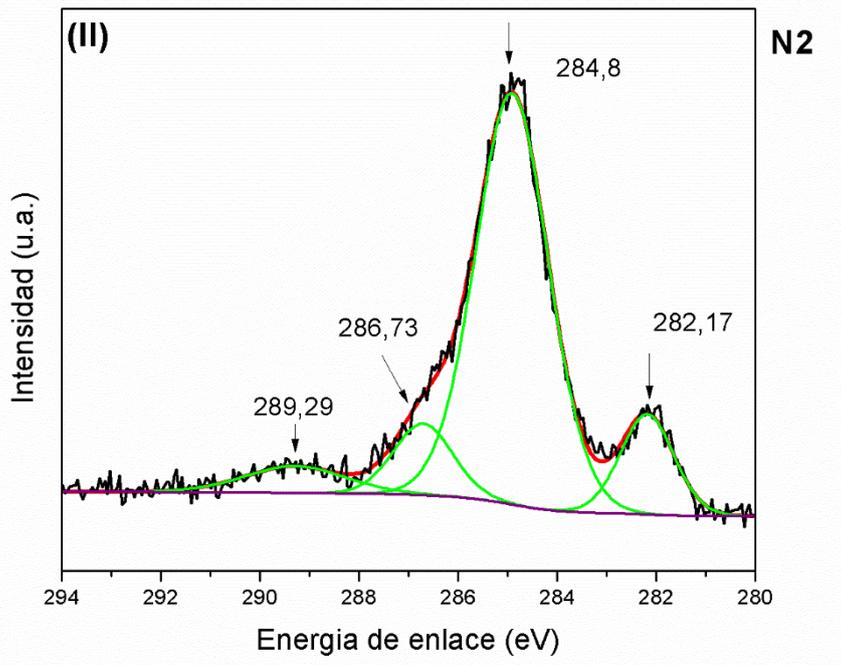


Figura 7.9. II y III. Espectros de XPS en la región C1s para MT2-200 (II) y MT2 (III). Ajustados a N0 y N2 (izquierda); y perfiles a N0-N1-N2 (derecha).

Tabla 7.2. Contribución de área relativa (%) de las señales correspondientes a las distintas especies de carbono desarrolladas y presentes a distintas Energías de Enlace en la región del C1s a N2.

Muestras	C-C (284 eV) Área (%)	C=O-Ti (285-286 eV) Área (%)	C-O-Ti (288 eV) Área (%)	C-Ti (281-282 eV) Área (%)	C-C + C-Ti Área (%)
	N2	N2	N2	N2	N2
Fe-MT2	71,32	12,83	6,49	9,31	80,63
Fe-MT2-200	76,48	7,54	5,34	10,65	87,13

7.3.2. Degradación fotocatalítica de AO7

La Figura 7.10 muestra los perfiles de degradación de AO7 bajo radiación Visible proveniente de módulos LED durante cinco horas de reacción. Se puede observar que, sin la presencia de catalizador (sólo luz) no se observa degradación del contaminante. Esto indica la necesidad de utilizar un fotocatalizador para tratar el sustrato orgánico. Utilizando los sólidos MT2-400 y Fe-MT2-400, se alcanzaron los porcentajes más bajos de degradación, 1% y 20% respectivamente, posiblemente debido a la poca o nula capacidad de absorción de luz Visible de estos materiales (ver Figura 7.4).

El porcentaje de degradación se incrementó hasta un 43% utilizando el catalizador MT2, resultado que luego se vio notablemente mejorado al utilizar el sólido MT2-200 (76%). Finalmente, para los sólidos modificados con hierro se alcanzó una degradación del 82% con el fotocatalizador Fe-MT2, en tanto que con el material Fe-MT2-200 la degradación fue máxima (100 %).

La diferencia en el comportamiento entre MT2 y MT2-200 (pese a que su absorción es similar, Figura 7.4) podría atribuirse al efecto difusional del carbono dentro de la red de titania causado por la calcinación a 200 °C. Este tratamiento a temperatura intermedia mejora la difusión del carbono hacia sitios sustitucionales C-Ti y/o intersticiales C-C aumentando la proporción de ambos tipos de especies fotoactivas en la red (ver Tabla 7.2). De este modo, la mayor presencia de especies de carbono fotoactivas en el sólido MT2-200 sería la responsable de elevar la tasa de degradación del colorante azoico hasta un 76%.

La degradación del contaminante empleando el material dopado con 0,1 %p/p de hierro (Fe-MT2), se incrementa ligeramente con respecto a la del material MT2-200, posiblemente debido a la presencia del metal (además del carbono) que da lugar a un efecto sinérgico entre los elementos dopantes que contribuye a que la tasa de degradación inicial sea ligeramente más alta.

Utilizando el sólido Fe-MT2-200, es posible aumentar considerablemente la actividad fotocatalítica, llegando al punto de degradar casi en su totalidad al colorante azoico en prácticamente una hora de reacción. Esto puede deberse a varios factores: (1) a 200 °C (como se indicó anteriormente) se promueve difusionalmente que más carbono acceda a ocupar sitios de sustitución (generando vacancias de oxígeno) y sitios intersticiales, ambas especies con mayor fotosensibilidad intrínseca [6, 27, 28], (2) la presencia de hierro promovería la creación de estados electrónicos adicionales en la banda prohibida de TiO₂, junto con los desarrollados por el carbono en la red [7], (3) la mayor difusión de hierro y carbono provocada por el proceso de calcinación a temperatura intermedia promueve un efecto sinérgico entre ambas especies, mejorando la respuesta ante la radiación Visible y en consecuencia la fotoactividad de los sólidos, (4) el valor del área específica de este material es el más alto con respecto al de los otros catalizadores tratados térmicamente.

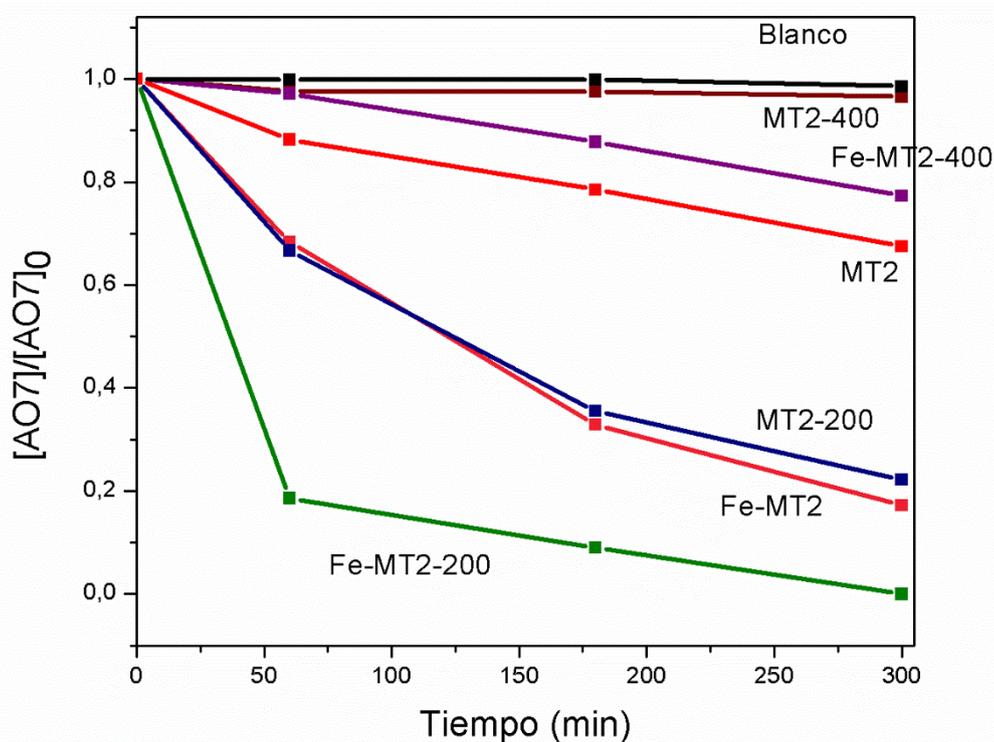


Figura 7.10. Perfiles de degradación de AO7 bajo radiación Visible proveniente de módulos LED (pH = 5; T = 35 °C; [catalizador] = 1 g/L, [AO7] = 20 ppm)

7.3.3. *Especies fotoactivas y mecanismo propuesto*

En el Capítulo VI ya fue discutida la diferencia que existe entre la activación del TiO₂ sin dopar que requiere de luz UV de alta energía, y la activación que puede ocurrir bajo luz Visible cuando la titania se encuentra autodopada con carbono. Se ha reportado [36] que la activación en este último caso se debe a la creación de nuevos estados electrónicos *intra-band gap* que surgen de la presencia de los no metales. A su vez, se ha informado que el carbono dopante puede estar presente tanto en sitios sustitucionales como intersticiales en la red de TiO₂, contribuyendo en ambos casos a la creación de nuevos niveles electrónicos, ubicados por encima de la banda de valencia de O 2p [32].

Sin embargo, hasta el momento no se ha reportado en la literatura un estudio detallado que permita diferenciar entre el carbono que realmente forma parte de la red (como carbono sustitucional o intersticial) y el carbono adventicio (proveniente del medio ambiente). Sumado a esto, tampoco está claro e incluso hay informes contradictorios respecto a las especies de carbono que presentan la mayor contribución a la fotosensibilidad en los sólidos.

Comparando los espectros XPS en la región C1s a N0 (el más reportado en la literatura) (Figuras 7.8 y 7.9), la única diferencia significativa entre las muestras estudiadas es la ausencia de la señal a 282 eV para los sólidos calcinados a 400 °C. Este hecho sólo indicaría la ausencia de carbono en posiciones sustitucionales. Las otras señales a 284, 286 y 288 eV continúan apareciendo y, según otros informes [6], también podrían inducir la respuesta bajo luz Visible ya que corresponden a especies de carbono, en forma de carbonatos o especies carbonáceas, en sitios intersticiales. No obstante, pudo verificarse a partir de los ensayos de degradación, que la actividad fotocatalítica de los sólidos MT2-400 y Fe-MT2-400 fue la más baja, a pesar que estas señales se observan en sus espectros XPS a N0. Con el fin de dilucidar esta cuestión, se registraron los perfiles de profundidad de XPS de los catalizadores presentados anteriormente. Esto hizo posible ver que, bajo calcinación a 400 °C, la señal a 284 eV (que emerge tanto del carbono ambiental, CO₂, como del carbono incorporado en sólidos en forma de especies carbonáceas, C-C) disminuyó drásticamente en intensidad a través de los niveles más profundos (N1 y N2), desapareciendo también las señales a 286 eV (C = O) y 288 (CO). Es decir, prácticamente no se encontró carbono en estos materiales cuando se realizó el análisis en capas más internas/profundas. Es importante señalar que cuando el decapado avanza hacia niveles más allá de la superficie, la señal intrínseca del carbono elemental

(C-C) no está enmascarada por el carbono (CO_2) ambiental y, por lo tanto, el verdadero contenido de carbono dentro del catalizador es el que se observa recién en N_2 . Por ello la señal a 284 eV que en este nivel se ve drásticamente disminuida por efecto de la calcinación a 400 °C, justifica la escasa fotoactividad observada para las muestras sometidas a esta temperatura. Por el contrario, en las muestras calcinadas a 200 °C y sin calcinar, las señales correspondientes al carbono intersticial y sustitucional se mantienen a través de los niveles más profundos (N_1 y N_2). Así, el pico a 282 eV se puede diferenciar claramente incluso en el N_0 , mientras que la señal a 284 eV disminuye sólo levemente a medida que se avanza en profundidad, debido a la pérdida del carbono ambiental (que contribuye a esta señal), y no así del carbono intersticial (Figura 7.9). Por lo tanto, en estos sólidos, la presencia tanto de carbono que sustituye al O en la red (C-Ti) como de carbono elemental intersticial (especies carbonáceas que actúan como cromóforos) puede contribuir a la creación de nuevos estados electrónicos que conducen al estrechamiento del *band gap*. Como se mencionó anteriormente, y según los resultados arrojados durante el procesamiento de los datos de XPS al nivel de decapado más profundo N_2 (Tabla 7.2), la calcinación a 200 °C promueve que un mayor porcentaje de estas especies se desarrolle en los sólidos.

Por otro lado, con respecto al dopaje de hierro en las muestras, es posible proponer que, dada la metodología empleada y sumado al hecho que el catión Fe^{3+} tiene un radio similar al del Ti^{4+} , el metal podría difundir hacia el *bulk* del óxido sustituyendo al Ti^{4+} en el proceso de cristalización durante el tratamiento térmico. Esto permitiría que el Fe^{3+} ocupe sitios de sustitución en la matriz de titanía [37-39], induciendo también la generación de nuevos estados electrónicos a través del *band gap* del TiO_2 (Esquema 7.1).

De esta manera, tal como fuera mencionado oportunamente, el sólido que presentó mayor respuesta bajo luz Visible en la degradación del AO7, fue el co-dopado tanto con carbono como con hierro y tratado a 200 °C. Se podría decir que ambos elementos coexistiendo refuerzan la reducción de la banda prohibida de la titanía. Entonces, una temperatura de calcinación de 200 °C promovería que más hierro y carbono difundan en el material [39] tendiendo a ocupar los sitios de sustitución o intersticiales responsables de la generación de tales nuevos estados electrónicos (ver Esquema 7.1).

Es sabido que cuando el TiO_2 se activa con radiación de alta energía (UV), un electrón salta desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC), dando como resultado dos tipos de especies portadoras de carga, electrones (e^-) y huecos (h^+). Los e^- podrían reaccionar con el O_2 del medio para generar el anión radical superóxido

($O_2^{\bullet-}$), y los h^+ podrían oxidar las moléculas de H_2O o los aniones OH^- para formar OH^{\bullet} [40]. Sin embargo, con radiación de menor energía (como la luz Visible), se requiere la presencia de un dopante como el carbono (en posiciones intersticiales y/o sustitucionales), que induzca la formación de niveles electrónicos intermedios (C2p) por encima de la banda de valencia del TiO_2 [1,29], para lograr la promoción de los e^- a su banda de conducción. De esta manera, se podrían generar los pares e^-/h^+ bajo radiación Visible, formándose luego las especies radicalarias.

Sin embargo, algunos autores como Tang y col. [41] reportan que el h^+ fotogenerado en materiales dopados con no metales (como el nitrógeno) no tiene la suficiente fuerza impulsora termodinámica como para poder reaccionar con las moléculas de H_2O adsorbidas en la superficie de los sólidos. De este modo, resulta necesario considerar rutas alternativas para la generación de los radicales OH^{\bullet} . Una de ellas propone que los radicales surgen directamente de la fotólisis del H_2O_2 [4, 42], que se genera a partir de la presencia de radicales HO_2^{\bullet} debido a la reducción de oxígeno por el e^- fotogenerado. Este comportamiento se vería favorecido en condiciones ácidas o ligeramente ácidas, ya que la protonación promueve la formación de radicales HO_2^{\bullet} [4]. De esta forma las dos especies radicalarias de elevado poder oxidante (OH^{\bullet} y $O_2^{\bullet-}$) se formarían en la banda de conducción.

Con respecto al rol del metal dopante, el Fe^{3+} en sitios sustitucionales dentro de la red del TiO_2 sólido, daría como resultado la creación de nuevos estados electrónicos (Fe^{4+} y Fe^{2+}) a lo largo de su banda prohibida, los cuales también podrían actuar como atrapadores de las especies fotogeneradas [39]. De esta forma sería menor la tasa de recombinación, redundando en una mejora de la actividad fotocatalítica.

El nivel de energía Fe^{3+}/Fe^{4+} se localiza por encima de la banda de valencia [39, 43]; cuando el Fe^{3+} atrapa a los h^+ ($Fe^{3+} + h^+ \rightarrow Fe^{4+}$) el Fe^{4+} generado podría reaccionar con las moléculas de H_2O u OH^- adsorbidos para formar OH^{\bullet} . De este modo, estos radicales se generarían en la banda de valencia cuando el dopante es un metal.

El Fe^{3+} también puede atrapar e^- fotogenerados bajo radiación Visible ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) de acuerdo con el estado electrónico Fe^{3+}/Fe^{2+} ubicado por debajo de la banda de conducción. Como el Fe^{2+} se trata de una especie inestable, luego de interactuar con el O_2 adsorbido, regresa a Fe^{3+} , generando radicales $O_2^{\bullet-}$. Además, en condiciones ácidas o levemente ácidas, estos radicales (como se mencionó anteriormente) podrían promover la generación de H_2O_2 para finalmente incrementar la producción de radicales OH^{\bullet} , provenientes de una reacción similar a la Fenton [43, 44].

Resumiendo, puede haber múltiples vías para la formación de los radicales OH^\bullet . Cuando el dopante es sólo un no metal, estos radicales se generarían a partir de las reacciones desencadenadas en la banda de conducción. Ante la presencia de un metal coexistiendo con el no metal en la red del óxido mesoporoso, las especies radicalarias OH^\bullet podrían provenir tanto desde la banda de conducción como desde la de valencia. Finalmente, tanto OH^\bullet como $\text{O}_2^{\bullet-}$, atacarían y degradarían al contaminante.

Por otro lado, aunque es poco probable la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, si estas nanopartículas se formaran con un tamaño muy pequeño y en poca cantidad, también podrían potenciar la actividad bajo radiación Visible. En estas condiciones, los e^- en la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción y finalmente a la banda de conducción del TiO_2 [45]. Los e^- son capturados por el O_2 para producir radicales los radicales superóxidos y, al mismo tiempo, los h^+ oxidan las moléculas de H_2O y OH^- a OH^\bullet .

Por lo tanto, la presencia de hierro ya sea como elemento dopante o como nanopartículas de hematita muy pequeñas, refuerza la activación del TiO_2 bajo luz Visible. Por el contrario, es importante señalar que la existencia de nanopartículas de óxidos de hierro más grandes puede promover la recombinación de los pares e^-/h^+ provocando una disminución de la fotoactividad tal como fue discutido en el Capítulo V, siendo ésta una de las razones por las cuales se trabajó sólo con un nivel de dopado del 0,1 %p/p de hierro.

Finalmente, otros factores que deben considerarse como influyentes en la mejora de la respuesta de los catalizadores frente a la luz Visible, tienen que ver con la elevada área específica y la presencia de una fase cristalina compuesta únicamente por anatasa.

En la mayor parte de la literatura se reporta el análisis XPS convencional, el cual puede aportar información útil cuando se están analizando elementos distintos al carbono. En el caso particular de este no metal, esta última cuestión se torna compleja dada la dificultad que existe en distinguir entre el carbono netamente superficial proveniente del CO₂ ambiental y el carbono que realmente ocupa posiciones en la red del TiO₂. En este sentido, el análisis XPS convencional (que aporta información del nivel de superficie más expuesta de la muestra) puede conducir a conclusiones erróneas o confusas. Por ello, en este capítulo se realizó un estudio de decapado a través de la medición de perfiles XPS en profundidad. El análisis de los resultados de este estudio permitió confirmar que la fotosensibilidad registrada para los sólidos no calcinados, o calcinados sólo a 200 °C, se asocia a la mayor proporción de especies carbonáceas intersticiales (enlaces C-C, señal a 284 eV) y especies de carbono en sitios sustitucionales (C-Ti, señal a 281 eV). Asimismo, el co-dopaje con hierro refuerza la respuesta a la luz Visible de los catalizadores. Ambos elementos, en sinergia, contribuirían a la creación de nuevos estados electrónicos a lo largo del *band gap* del TiO₂, reduciéndolo y mejorando su fotoactividad. En este sentido, se observó que el tratamiento de calcinación a 200 °C promueve la difusión de hierro y carbono hacia los sitios sustitucionales o intersticiales, responsables de la generación de estos nuevos estados electrónicos. La sumatoria de todos estos factores explica la fotoactividad observada para el sólido Fe-MT2-200, que permitió alcanzar la total degradación del AO7.

Por su parte, el hecho que las señales de C2p en los estudios XPS no se observaran a niveles más internos para las muestras calcinadas a 400 °C, corroboró que la nula respuesta a la luz Visible de estos sólidos es consecuencia de la total eliminación del carbono fotosensible dentro de la estructura de la titania.

En tanto se logró exitosamente reemplazar el uso de lámparas de mercurio emisoras de radiación UV_A-Vis, por módulos de alta potencia LED que sólo emiten radiación Visible, evitando de este modo el uso de dispositivos que además de costosos, resultan perjudiciales para el medio ambiente.

Por último, se logró degradar casi en su totalidad un contaminante recalcitrante como el AO7 en tan sólo una hora de reacción bajo radiaciones de menor energía, empleando un catalizador obtenido mediante una ruta sintética sencilla y económica. Esto resulta un avance en relación con los materiales estudiados en los capítulos anteriores, en donde además de conseguir resultados de actividad inferiores, los procedimientos para

llegar a ellos demandaban el uso de una mayor cantidad de reactivos o sustancias, y el control estricto de las condiciones del medio de reacción.

Referencias

- [1] C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Catal. Today* 206 (2013) 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.030>.
- [2] G. Rossi, L. Pasquini, D. Catone, A. Piccioni, N. Patelli, A. Paladini, A. Molinari, S. Caramori, P. O'Keefe, F. Boscherini, *Appl. Catal. B-Environ.* 237 (2018) 603-612.
- [3] S. Sood, A. Umar, S. Kumar Metha, S. Kumar Kansal, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 213-223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
- [4] Y. T. Lin, C. H. Weng, Y. H. Lin, C. C. Shiesh, F. Y. Chen, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.018>.
- [5] N. R. Neti, R. Misra, P. K. Bera, R. Dhodapkar, S. Bakardjieva, Z. Bastl, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano-Met. Chem.* 40 (2010) 328-332. <https://doi.org/10.1080/15533174.2010.486820>.
- [6] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, J. Rodríguez, C. Belver, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1574-1582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.154>.
- [7] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4260-4268. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.012>
- [8] Z. Xiong, X.S. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 5754-5757. <https://doi.org/10.1021/ja300730c>.
- [9] H. Sun, Y. Bai, Y. Cheng, W. Jin, N. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 14 (2006) 4971-4976. <https://doi.org/10.1021/ie060350f>.
- [10] P. Ochoa Rodríguez, T. Benzaquén, G. Pecchi, S. Casuscelli, V. Elías, G. Eimer, *Materials* 12 (20) (2019) 3349. <https://doi.org/10.3390/ma12203349>.
- [11] W. Jo, R. Tayade, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073-2084. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>.
- [12] V. Moradi, M. B. Jun, A. Blackburn, R. A. Herring, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 791-799. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.017>.

- [13] S.M. El-Sheikh, T. M. Khedr, A. Hakki, A. A. Ismail, W. A. Badawy, D. W. Bahnemann, *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>.
- [14] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [15] A. Narayanaswamy, J. McBride, L. Swafford, S. Dhar, J. Budai, L. Feldman, S. Rosenthal, *J. Porous. Mater.* 15 (2008) 21–27. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9047-5>
- [16] H. Moradi, A. Esghari, S. Rahman Hosseini, K. Ghani, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.025>.
- [17] X. F. Lei, X. X. Xu, H. Yang, C. Chen, X. Li, M. C. Niu, X. Y. Gao, Y. T. Yang, *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.110>.
- [18] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13285–13292. <https://doi.org/10.1021/jp111916q>.
- [19] V. Elías, P. Ochoa Rodríguez, E. Vaschetto, G. Pecchi, C. Huck-Iriart, S. Casuscelli, G. Eimer, *Molecular Catalysis* 481 (2020) 110217. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.012>.
- [20] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10982–10990, <https://doi.org/10.1021/ja051240n>.
- [21] R. Simpson, R. White, J. Watts, M. Baker, *Appl. Surf. Sci.* 405 (2017) 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.006>.
- [22] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Langmuir* 17 (2001) 2664–2669. <https://doi.org/10.1021/la0015213>.
- [23] <https://xpssimplified.com/elements/titanium.php>
- [24] J. D. P. Counsell, A. J. Roberts, W. Boxford, C. Moffitt, K. Takahashi, *Journal of surface analysis* 20, 3 (2014) 211–215. <http://dx.doi.org/10.1384/jsa.20.211>.
- [25] M. Wang, B. Nie, K. Yee, H. Bian, C. Lee, H. Lee, B. Zheng, J. Lu, L. Luo, Y. Li, *Chem. Comm.* 52 (2016) 2988–2991. <https://doi.org/10.1039/C5CC09176D>.
- [26] K. L. Syres, A. G. Thomas, W. R. Flavell, B. F. Spencer, F. Bondino, M. Malvestuto, A. Preobrajenski, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 23515–23525. <https://doi.org/10.1021/jp308614k>.
- [27] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.063>.

- [28] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, T. Sato, *Appl. Catal. B: Environ.* 142–143 (2013) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.052>.
- [29] M. Dozzi, E. Selli, *J. Photochem. Photobiol. C* 14 (2013) 13–28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>.
- [30] X. Pan, M. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y. Xu, *Nanoscale* 5 (2013) 3601. <https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>.
- [31] Z. Jiang, W. Wei, D. Mao, C. Chen, Y. Shi, X. Lv, J. Xie, *Nanoscale* 7 (2015) 784–797, <http://doi.org/10.1039/C4NR05963H>.
- [32] R. Klaysri, M. Ratova, P. Praserttham, P. Kelly, *Nanomaterials (Basel)* 5 (2017) 113, <https://doi.org/10.3390/nano7050113>.
- [33] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, H. Wang, Y. Liu, B. Guan, *Nanotechnology* 20 (2009) 235701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235701/meta>.
- [34] J. Shao, W. Sheng, M. Wang, S. Li, J. Chen, Y. Zhang, S. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.* 209 (2017) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.008>.
- [35] Y. Yang, D. Ni, Y. Yao, Y. Zhong, Y. Ma, J. Yao, *RSC Advances* 5 (2015) 93635–93643, <https://doi.org/10.1039/C5RA19058D>.
- [36] J. Fang, L. Xu, Z. Zhang, Y. Yuan, S. Cao, Z. Wang, L. Yin, Y. Liao, C. Xue, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 8088–8092. <https://doi.org/10.1021/am4021654>.
- [37] J. F. Zhu, Z. G. Deng, F. Chen, J. L. Chang, H. J. Chen, M. Anpo, J. Z. Huang, L. Z. Zhang, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.013>.
- [38] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, D. He, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10618–10623. <https://doi.org/10.1021/jp0727493>.
- [39] X. Wang, Y. Tang, M. Leiw, T. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.* 409 – 410 (2011) 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.011>.
- [40] M. Mamun, S. Kader, M. Islam, M. Khan, *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 5 (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>.
- [41] J. Tang, A. Cowan, J. Durrant, D. Klug, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3143–3150. <https://doi.org/10.1021/jp1080093>.
- [42] J. Payormhorm, R. Idem, *Appl. Catal. A-General* 590 (2020) 117632. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117362>.
- [43] H. Khan, I. Khan Swati, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 23 (2016) 6619–6633. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104>.

[44] L. Duan, N. Jiang, N. Lu, K. Shang, J. Li, Y. Wu, *Appl. Catal. B-Environ.* 221 (2018) 521-529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.047>.

[45] R. Mohamed, M. Kadi, A. Ismail, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15604-15612. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.107>.

Capítulo VIII:

Avances y perspectivas en la evaluación de los sólidos más activos como fotocatalizadores para la degradación de fármacos.

Capítulo VIII: Avances y perspectivas en la evaluación de los sólidos más activos como fotocatalizadores para la degradación de fármacos.

8.1. Introducción

A lo largo de esta tesis se han estudiado las condiciones óptimas para llevar a cabo procesos de remediación ambiental en el marco del tratamiento de aguas contaminadas con sustancias orgánicas de carácter persistente. Este estudio involucró indagar en alternativas más novedosas y eficientes con respecto a los tratamientos convencionales, como son los Procesos Avanzados de Oxidación [1]. Se trabajó en profundizar los conocimientos sobre la síntesis de materiales catalíticos optimizados, capaces de actuar eficientemente frente a condiciones de reacción más suavizadas y eco-compatibles. En primer lugar, fueron puestos a prueba materiales del tipo SBA-15 en ensayos de degradación aplicando la tecnología de foto-Fenton de carácter heterogéneo. Si bien se consiguieron resultados prometedores en cuanto a los elevados porcentajes de degradación y mineralización obtenidos para el colorante AO7 en solución acuosa, fue necesario funcionalizar los sólidos mediante la incorporación de hierro, emplear necesariamente radiación del tipo UV_A-Vis, utilizar un agente oxidante extra (peróxido de hidrógeno), y realizar un estricto control del pH del medio de reacción. Por ello se avanzó en la síntesis del TiO₂ con la idea de aplicarlo en procesos de fotocátalisis heterogénea para lograr independencia en determinados parámetros del proceso requeridos por la tecnología Fenton. Además, debido a su naturaleza como semiconductor, este óxido puro, sin ser alterado, puede activarse bajo radiación UV. De esta manera sólo es necesario indagar en su modificación cuando se pretenda su activación con radiaciones de menor energía (luz Visible). Debido a esto, a lo largo de los Capítulos V a VII, se analizaron las distintas rutas para obtener TiO₂ comparando los beneficios que presenta una respecto a la otra. Pudo concluirse que resultó posible obtener titania mesoporosa a partir de una síntesis económica y sencilla, y que calcinando sólo a 200 °C coexisten diferentes especies fotoactivas de carbono (en distintos sitios de la red). También se evaluó el impacto de la presencia, como co-dopante en la estructura, de un metal como el hierro.

Así, aplicando un proceso de fotocátalisis heterogénea, utilizando el fotorreactor construido con módulos LED (que sólo emiten luz Visible) y los catalizadores dopados

con hierro y carbono calcinados a 200 °C, se degradó en su totalidad al AO7 en aproximadamente una hora de reacción.

Debido a los buenos resultados obtenidos en el tratamiento del colorante, los mismos catalizadores (dopados con carbono y/o hierro) se evaluaron en ensayos fotocatalíticos bajo luz Visible proveniente de módulos LED, aplicados a la degradación de moléculas contaminantes provenientes de la industria farmacéutica. Este tipo de sustancias, tal como fue comentado en el Capítulo I, recibe el nombre de contaminantes emergentes, pues su presencia en el agua si bien no es nueva, ha sido detectada recientemente y puede tener efectos perjudiciales sobre los ecosistemas por su bioacumulación [2]. Se trabajó con soluciones acuosas de Ibuprofeno (IBU) por un lado, y Paracetamol (PCT) por otro. Ambos compuestos son analgésicos, y forman parte del grupo de los más solicitados entre los medicamentos de venta libre de mayor facturación en nuestro país [3].

Los ensayos de degradación fueron realizados bajo radiación Visible, empleando el reactor con fuentes LED. Se correlacionaron las características y propiedades fisicoquímicas de los materiales con los resultados de actividad obtenidos y la naturaleza propiamente dicha de cada sustrato.

8.2. Experimental

8.2.1. Síntesis y caracterización

Los materiales utilizados en este capítulo fueron aquéllos sintetizados y caracterizados acorde a lo expuesto en las Secciones 6.2.1 y 6.3.1 del Capítulo VI, y las Secciones 7.2.1 y 7.3.1 del Capítulo VII. Se trata de los sólidos: MT2, MT2-200, MT2-400, Fe-MT2, Fe-MT2-200, Fe-MT2-400.

8.2.2. Evaluación fotocatalítica bajo radiación Visible

La degradación fotocatalítica de ambos fármacos fue llevada a cabo en el foto-reactor LED descrito en la Sección 3.3.1.2 del Capítulo III.

El seguimiento de las reacciones fue realizado mediante HPLC, según lo descrito en la Sección 3.3.2.2 del Capítulo III. Aquí, la concentración de cada fármaco fue

obtenida a partir del área de los picos en los cromatogramas, acorde a las ecuaciones descritas en la Sección antes mencionada.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Degradación fotocatalítica de los fármacos

Comenzando con el estudio del IBU, se hace necesario considerar aquí que ciertas condiciones del medio de reacción pueden alterar tanto la forma molecular de un fármaco, como las características superficiales del sólido utilizado como catalizador. En este sentido, es importante tener en cuenta que el punto de carga superficial nula para el TiO_2 es alrededor de 6,8 [4], mientras que el IBU al ser un ácido débil, posee un valor de $\text{pKa} \sim 4,4$ [5, 6]. Por lo tanto, en condiciones fuertemente ácidas se vería favorecida la protonación de la superficie de la titania así como del grupo carboxilo del IBU; en tanto, en condiciones fuertemente alcalinas, la carga negativa de la superficie de la titania aumenta debido a su desprotonación, y lo mismo ocurre con la molécula de IBU (su base conjugada se encontraría cargada negativamente). En ambos casos, aumentaría la repulsión electrostática entre el sustrato y la superficie del catalizador. De esta manera, la adsorción del contaminante sobre la superficie del sólido se vería disminuida, lo que provocaría una disminución de la velocidad de reacción [4]. Por las razones anteriormente mencionadas, las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo al pH natural de la solución acuosa de IBU ($\text{pH} = 5,2$), condiciones bajo las cuales ha sido reportado que se observa la mayor tasa de degradación [4]. Así, se esperaría que la titania presente una superficie cargada positivamente, mientras que el fármaco estaría presente en su forma desprotonada (cargado negativamente), resultando en una interacción electrostática que refuerza la adsorción del sustrato sobre la superficie del material. Además, trabajando en estas condiciones de pH se fomenta la presencia de H^+ en el medio, que actúan como captadores de electrones provocando la inhibición de la recombinación de los pares e^-/h^+ , promoviendo la producción de radicales superóxidos que luego atacan a los contaminantes [4].

Previo a los ensayos fotocatalíticos propiamente dichos, los catalizadores a evaluar y la solución de IBU (a pH natural) se pusieron en contacto durante 45 min en condiciones de oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción. Los resultados mostraron que los sólidos adsorbieron alrededor de un 30% de IBU, excepto los catalizadores

calcinados a 400 °C, que mostraron una adsorción ligeramente menor (20%). Este hecho puede estar asociado a la menor área específica disponible observada para los mismos. Sin embargo, para el resto de los materiales pudo verificarse una capacidad de adsorción razonable, lo cual constituye una condición necesaria en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

La Figura 8.1 muestra el perfil de degradación de IBU bajo radiación Visible LED después de cinco horas de reacción. Se puede observar que sólo bajo radiación (reacción blanco) no se logró degradación del contaminante, indicando la necesidad de utilizar un fotocatalizador. Los materiales MT2-400 y Fe-MT2-400, alcanzaron los porcentajes más bajos de degradación, 6% y 25% respectivamente, posiblemente debido a su poca o nula capacidad de absorción de luz Visible (ver Figura 7.4 en el Capítulo VII). El porcentaje de degradación aumentó hasta un 71% usando los catalizadores MT2 y MT2-200, aunque para este último la velocidad inicial de degradación fue mayor. La actividad se incrementó ligeramente hasta un 78% con el fotocatalizador Fe-MT2, y finalmente se consiguió la máxima degradación, alrededor del 88%, con el sólido Fe-MT2-200.

La diferencia entre el comportamiento de MT2 y MT2-200 puede atribuirse al ya mencionado efecto difusional de carbono dentro de la estructura de la titania causado por el tratamiento térmico a la temperatura intermedia de 200 °C. Como ya se discutió, este proceso conduce al carbono hacia sitios C-Ti sustitucionales e intersticiales C-C, aumentando su proporción en la red del óxido mesoporoso. De este modo, aunque la respuesta catalítica bajo luz Visible LED es similar (71% de degradación a las 5 h) para ambos materiales (en concordancia con su comportamiento de absorción mostrado en la Figura 7.5 del Capítulo VII), la mayor presencia de especies de carbono más fotosensibles en el sólido MT2-200 podría estar dando cuenta de la mayor velocidad de degradación inicial observada para este catalizador.

Utilizando el sólido Fe-MT2 el nivel de degradación se mantuvo con respecto a la al de los dos materiales anteriores, posiblemente porque su capacidad de absorción es similar; sin embargo, es interesante notar que la presencia del metal (además del carbono) contribuyó a que la velocidad de degradación inicial fuera ligeramente más alta. Por su parte, se observó una actividad fotocatalítica notablemente mejorada para el material Fe-MT2-200. Esta actividad, como ya se explicó, se debe a las características optimizadas que presenta este material como consecuencia del co-dopado con carbono y hierro, además del tratamiento térmico a temperaturas intermedias (200 °C).

Para evaluar la estabilidad de este catalizador más activo, el mismo se recuperó del medio de reacción y volvió a utilizarse en un segundo ensayo catalítico replicando las condiciones experimentales. Se observó un perfil de degradación similar al obtenido en el primer ensayo ($X \sim 80\%$). Este resultado confirmó la estabilidad del sólido y su capacidad de reutilización cuando se lo aplica en la degradación del IBU.

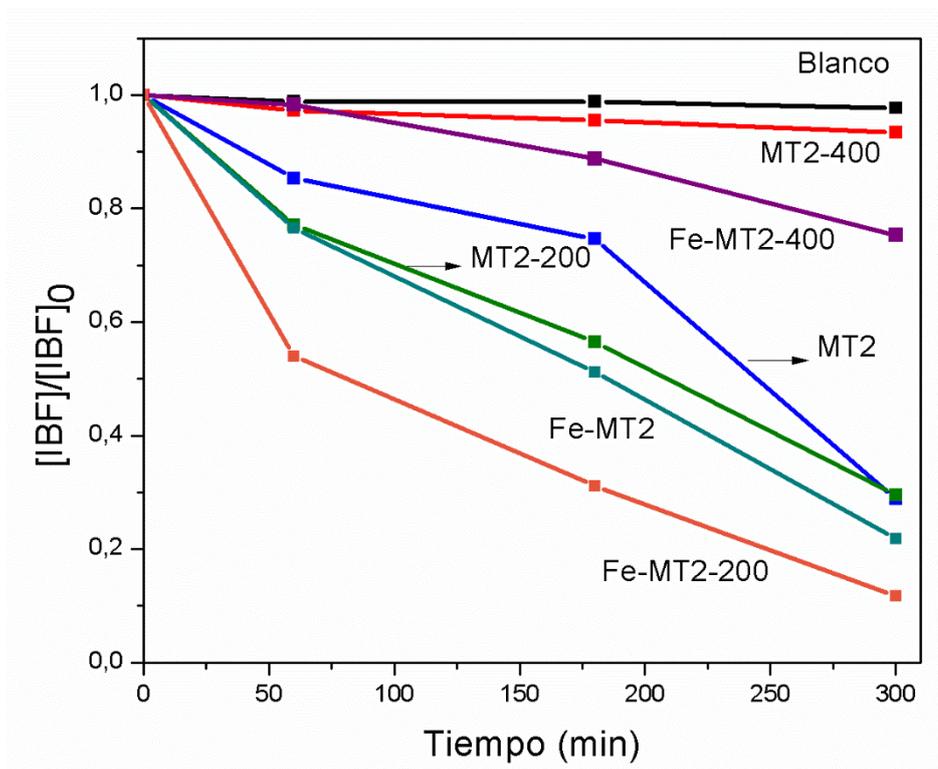


Figura 8.1. Degradación de IBU bajo radiación Visible LED (pH = 5; T = 35 °C; [IBU] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g/L).

Respecto al PCT, en la Figura 8.2 pueden observarse los perfiles de degradación del fármaco para todas las muestras analizadas en este capítulo.

Con el sólido MT2, se observó una degradación del 86%, en tanto que la misma fue del 100% empleando los catalizadores MT2-200, Fe-MT2 y Fe-MT2-200. La velocidad de reacción fue más elevada para este último, posiblemente debido a las características del fotocatalizador ya mencionadas anteriormente. La menor actividad registrada, al igual que para el IBU, la mostraron los sólidos calcinados a 400 °C, nuevamente, debido a que los mismos carecen en su estructura de la presencia de especies carbono fotoactivo. No obstante, el sólido Fe-MT2-400 presentó una leve mejora de los resultados debido a la presencia del metal. De todos modos, es importante aclarar que el nivel mínimo de

degradación fue del orden de 80%, superando considerablemente a los resultados alcanzados con respecto a la degradación de IBU.

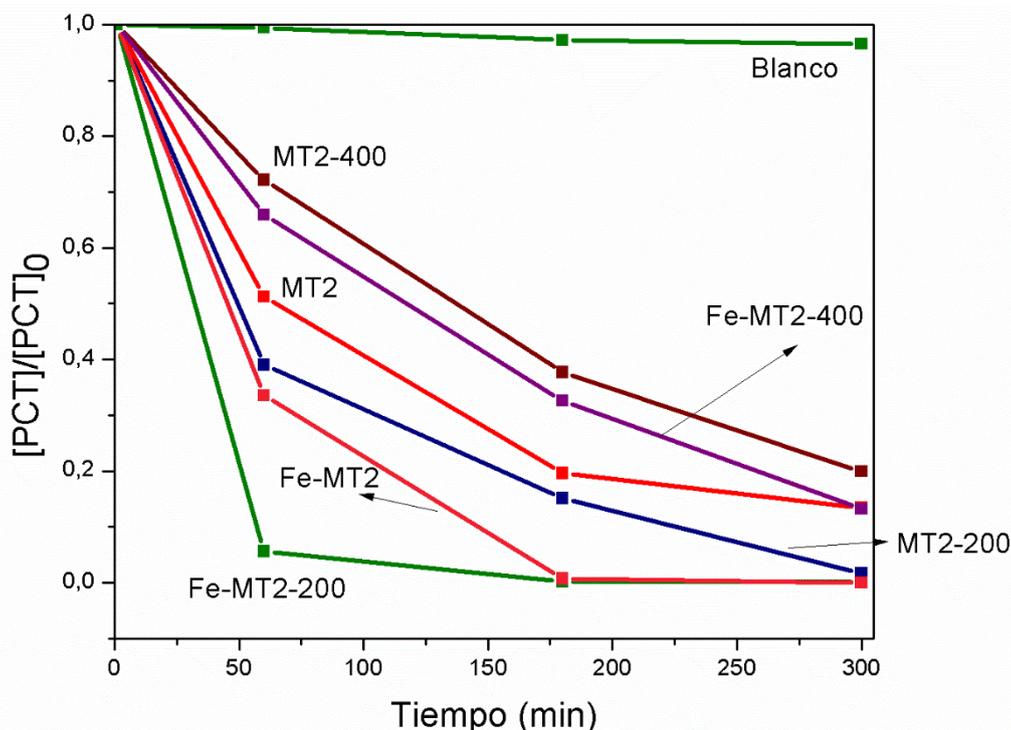


Figura 8.2. Degradación de PCT bajo radiación Visible LED (pH = 5; T = 35 °C; [PCT] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g/L).

8.3.2. Análisis de intermediarios de reacción

Finalmente, intentando avanzar en el conocimiento del proceso de degradación sufrido por cada molécula (AO7, PCT e IBU) se llevaron a cabo barridos UV-Vis espectrales completos de muestras iniciales y finales para un ensayo fotocatalítico modelo empleando Fe-MT2-200 como catalizador, en el reactor con módulos LED emisores sólo de radiación Visible. De este modo, se pretendió realizar un seguimiento de la reacción a través de la desaparición de señales asociadas al grupo principal para cada contaminante y a otros grupos característicos de sus moléculas y de los intermediarios de reacción que aparecen a medida que sucede su degradación.

En la Figura 8.3 se presenta el estudio realizado para el ensayo fotocatalítico de AO7, donde la degradación fue prácticamente total aproximadamente a la hora de reacción (Figura 7.10, Capítulo VII, Sección 7.3.3). Puede observarse que las bandas a 485 y 311 nm (características de grupos azo y nafténico) desaparecen por completo al

cabo de las cinco horas de reacción, en tanto que la señal a 230 nm (característica de grupo benceno), si bien disminuye, todavía está presente en el espectro. Esto estaría indicando que se ha logrado romper en su totalidad al grupo azo de la molécula, y que el proceso continuó disminuyendo notablemente la presencia de los grupos naftalénicos, sin embargo, todavía permanecen remanentes en el medio de reacción los grupos bencénicos [11].

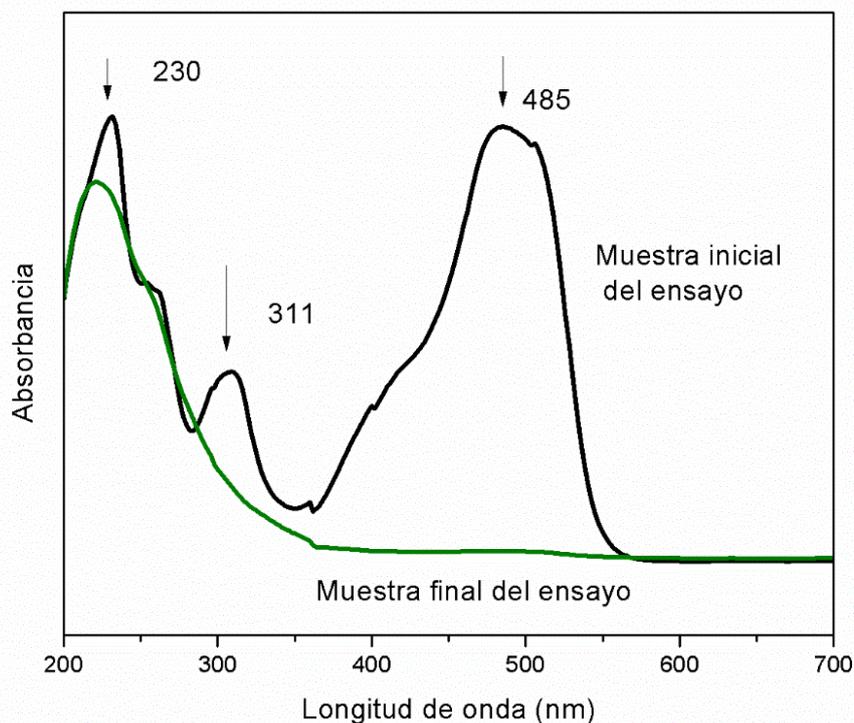


Figura 8.3. Barrido espectral completo en la reacción de degradación de AO7 bajo radiación visible LED utilizando el fotocatalizador Fe-MT2-200 (pH = 5; T = 35 °C; [AO7] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g/L, tiempo de reacción = 5 h).

En la Figura 8.4 se presenta el mismo análisis para el ensayo de fotodegradación de PCT, utilizando el fotocatalizador Fe-MT2-200, con el cual también se alcanzó la total degradación del contaminante en aproximadamente 1 h de reacción. En este caso se observó que la banda principal a 242 nm asociada a la transición $n-\pi^*$ de los grupos C=O de la molécula de PCT desaparece casi por completo al cabo de las cinco horas de reacción, dando cuenta de la ya observada elevada remoción del sustrato. En este caso, cuando el anillo aromático de una molécula es atacado por radicales altamente oxidantes (como son los radicales OH^\bullet), la principal especie intermediaria que aparece es la hidroquinona [12], cuya señal característica surge alrededor de los 290 nm. Como puede

verse en la figura, en el proceso de degradación del PCT, esta señal se ve disminuida notablemente al cabo de 5 h de reacción, indicando que este principal intermediario también está siendo degradado. La ausencia de bandas a mayores longitudes de onda asociadas a la aparición de p-nitrofenol y p-aminofenol, también da cuenta del alto grado de degradación alcanzado con el proceso fotocatalítico aplicado [13].

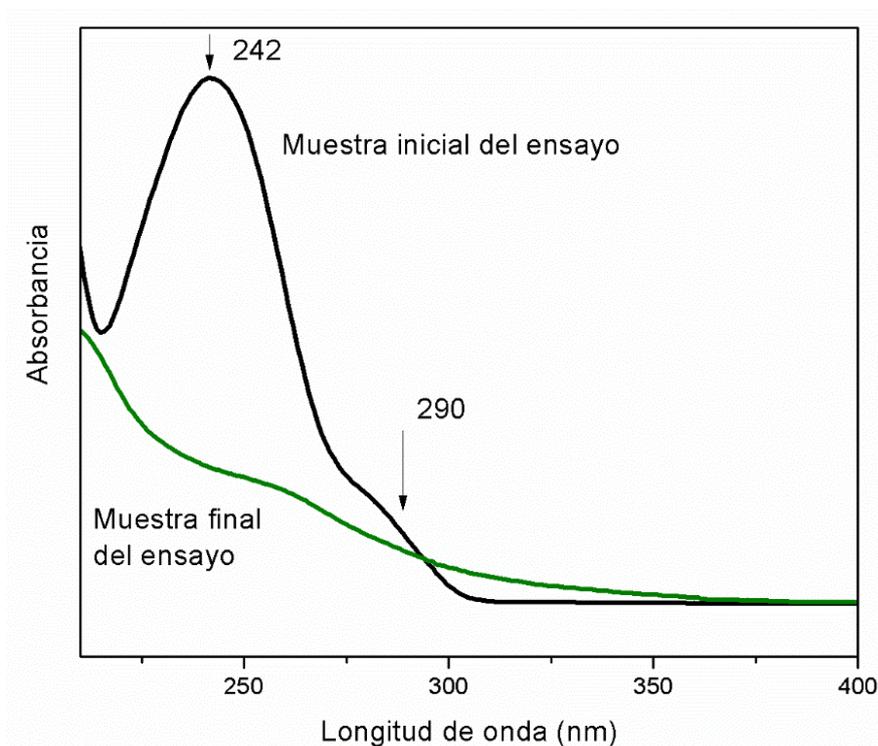


Figura 8.4. Barrido espectral completo en la reacción de degradación de PCT bajo radiación visible LED, con el fotocatalizador Fe-MT2-200 (pH = 5; T = 35 °C; [PCT] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g/L, tiempo de reacción = 5 h).

En cuanto al IBU, en la Figura 8.5 se presenta también un análisis espectral completo para un ensayo realizado con el sólido Fe-MT2-200. Se pudo observar la remoción del IBU del medio de reacción, mediante la disminución de las señales a 222 y 265 nm, correspondientes a las dos bandas de absorción del anillo bencénico en la molécula [16]; sin embargo, no pudo obtenerse más información con respecto a la evolución de otros intermediarios de reacción, aunque es importante señalar que el área global bajo la curva, correspondiente al barrido espectral para la muestra final, es menor en relación a la de la muestra inicial. Cabe aclarar que la mayor parte de la literatura reporta el seguimiento de los intermediarios a lo largo del proceso de degradación fotocatalítico de IBU a través de HPLC, un sistema con trampa de iones, o bien acoplando

la cromatografía a un sistema de espectrometría de masas. Entre algunos de los intermediarios reportados se pueden mencionar el 1-(4-isobutil fenil)-etanol, o el hidroxibuprofeno [14, 15]. Por lo tanto, en este trabajo queda pendiente un análisis más profundo de la evolución de los intermediarios de degradación del IBU a través de otras técnicas de caracterización.

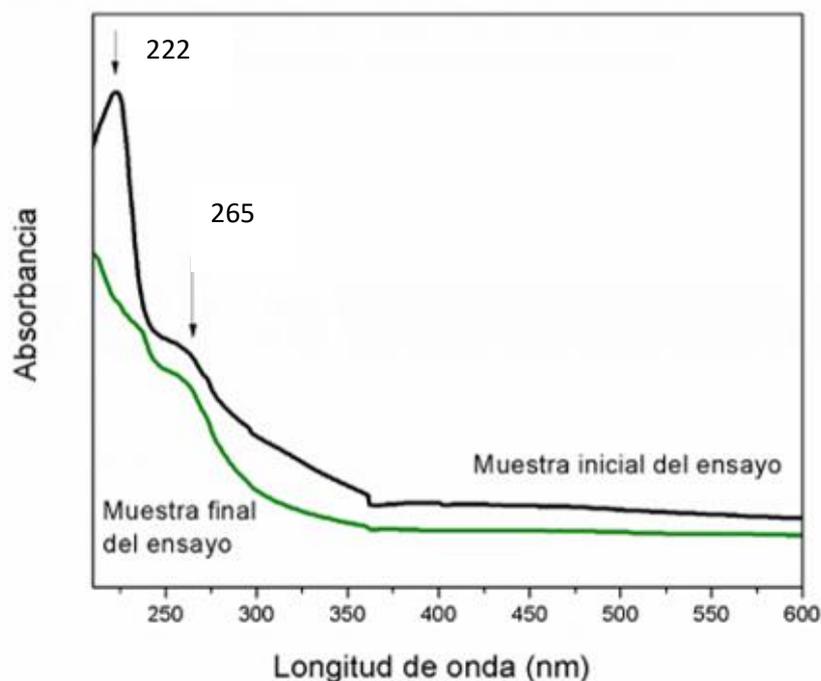


Figura 8.5. Barrido espectral completo en la reacción de degradación bajo radiación visible LED de IBU, con el fotocatalizador Fe-MT2-200 (pH = 5; T = 35 °C; [IBU] = 20 ppm, [catalizador] = 1 g/L, tiempo de reacción = 5 h).

8.4. Conclusiones

Utilizando materiales nanoestructurados, cuya síntesis fue optimizada en los Capítulos VI y VII, y empleando un sistema de reacción eco-compatible a base de módulos LED de alta potencia, fueron llevados a cabo ensayos de degradación fotocatalítica para el tratamiento de contaminantes emergentes, como son el PCT y el IBU.

Pudo corroborarse la tendencia observada previamente cuando se evaluó el sólido más activo en la degradación del colorante AO7. De esta manera, el sólido autodopado con carbono, co-dopado con hierro, y calcinado sólo a 200 °C, presentó los mejores resultados de degradación de los fármacos prácticamente a la hora de reacción.

Del análisis espectral completo realizado por espectroscopia de UV-Vis, se pudo inferir sobre las especies intermediarias que surgen al aplicar el proceso fotocatalítico. Este estudio demostró que, si bien se logró la total degradación de ambas moléculas (AO7 y PCT) a las 5 h de reacción, a diferencia del fármaco, para el colorante todavía quedan presentes en el medio algunos intermediarios de reacción. Estos resultados podrían estar asociados a la mayor complejidad de la molécula del colorante azoico en comparación con el PCT que es una molécula mucho más sencilla. Con respecto al IBU, si bien pudo evaluarse la remoción del fármaco por la disminución de la señal a 222 nm correspondiente al grupo bencénico, todavía queda pendiente un análisis más profundo de intermediarios de reacción.

De los avances presentados en este capítulo, queda pendiente también continuar ajustando parámetros de la reacción que den lugar a una optimización de la eficiencia del proceso cuando se utilizan módulos LED como fuente de la radiación Visible. Además, se espera mejorar la eficiencia de los sólidos funcionalizándolos con otros no metales diferentes al carbono, como puede ser el nitrógeno.

Referencias

- [1] M. Anpo, T. Kim, M. Matsuoka, *Catal. Today*. 142 (2009) 114-124.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.006>.
- [2] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, J. Rodrigues Acevedo. *Environ. Pollut.* 255 (2019) 113140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>.
- [3] Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). *Informes Técnicos*. Vol. 3, n° 172 ISSN 2545-6636. *Industria manufacturera*. Vol. 3, n° 24 *Industria farmacéutica en la Argentina*. Segundo trimestre de 2019. ISSN 2545-6733
- [4] C. Yuan, C. Hsuang Hung, H. Li, W. Chang, *Chemosphere* 155 (2016) 471-478.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.055>.
- [5] J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G.-U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, *Appl. Catal. B-Environ* 129 (2013) 589-598. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.053>.
- [6] Y. Gu, J. Yperman, R. Carleer, J. D'Haen, J. Maggen, S. Vanderheyden, K. Vanreppelen, R. Machado Garcia, *Chemosphere* 217 (2019) 724-731.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.068>.
- [7] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, J. Rodríguez, C. Belver, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1574-1582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.154>.

- [8] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.063>.
- [9] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, T. Sato, *Appl. Catal. B: Environ.* 142–143 (2013) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.052>.
- [10] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4260–4268. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.012>
- [11] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A* 227 (2005) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.036>
- [12] X. Zhang, F. Wu, X. Wu, P. Chen, N. Deng, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.098>
- [13] E. Moctezuma, E. Leyva, C. Aguilar, R. Luna, C. Montalvo, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
- [14] N. Jallouli, L. Pastrana, A. Ribeiro, N. Moreira, J. Faria, O. Hentati, A. Silva, M. Ksibi, *Chem. Eng.* 334 (2018) 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>.
- [15] M. Jiménez, M. Monge, M. Tena, *Chemosphere* 215 (2019) 605–618. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.053>.
- [16] The United States Pharmacopeia Convention, 2008. USP 32-NF 27, Official Monographs, Monograph 3, 1–6.

Capítulo IX:
Conclusiones Generales

Capítulo IX: Conclusiones Generales

En la presente tesis doctoral se exponen los fundamentos, procedimientos y técnicas orientados a la obtención de fotocatalizadores con propiedades y estabilidad suficiente para intervenir eficientemente en procesos de remediación ambiental en condiciones eco-compatibles y sustentables, aplicados al tratamiento de contaminantes orgánicos de carácter persistente, que no pueden ser tratados mediante métodos convencionales.

Primeramente, se sintetizaron materiales del tipo SBA-15 modificados con hierro para ser aplicados como catalizadores en procesos foto-Fenton. Estos materiales mesoporosos a base de silicio resultaron aptos para estas aplicaciones por su elevada área específica, distribución uniforme de tamaño de poros, y elevada estabilidad hidrotérmica. En esta primera etapa el enfoque se puso en evaluar las condiciones de síntesis y reacción que permitieran remover eficientemente al contaminante modelo Ácido Naranja 7 (AO7) en solución acuosa. Una de las variables de síntesis evaluadas fue la temperatura de calcinación. Si bien es necesario un tratamiento a 500 °C para remover el agente plantilla y obtener la matriz sílicea pura, luego de su modificación con hierro por el método de impregnación húmeda una variación de la temperatura de calcinación no tuvo impacto en las especies metálicas generadas en los sólidos, pudiéndose seleccionar como temperatura final de calcinación la mínima necesaria para eliminar el contraíón (350 °C). En tanto, el solvente usado para la síntesis sí influyó notablemente en las especies de hierro desarrolladas; usando un solvente de polaridad media como el etanol, se favoreció la presencia de especies de hierro finamente dispersas y altamente estabilizadas, principalmente en las paredes internas de los mesoporos. En cuanto al contenido de hierro, una carga nominal del 2,5 %p/p dio lugar a un material que dispone de la suficiente cantidad de iones Fe^{3+} altamente dispersos y accesibles en la superficie de la matriz mesoporosa y que pueden actuar como sitios activos para interactuar con las moléculas del contaminante y el oxidante. De esta manera, la aplicación de condiciones de síntesis optimizadas (temperatura, solvente y carga de metal) redundó en una remoción total del contaminante orgánico, y en una mineralización del 81% utilizando luz UV_A -Vis como radiación. Finalmente se confirmó que ajustando el pH del medio de reacción a 3,5 (valor superior a 2,8, óptimo para procesos homogéneos) en presencia de H_2O_2 , el catalizador optimizado fue altamente estable al lixiviado de la fase activa y pudo utilizarse en más de un ciclo catalítico.

En la búsqueda de un proceso de remediación más simple, que requiera menor control de sus variables de operación (pH, oxidantes), se abordó el estudio de un proceso fotocatalítico puro, mediante la aplicación solamente de un semiconductor como catalizador heterogéneo y de radiación adecuada para su activación (generación de pares e^-/h^+ responsables de las reacciones redox en su superficie). Debido a la baja toxicidad, altas estabildades mecánica y química, bajo costo y alta fotoactividad del TiO_2 (dióxido de titanio), y teniendo en cuenta las ventajas implícitas en desarrollar características mesoporosas en su estructura, se indagó en la síntesis del mismo explorando diferentes métodos en la búsqueda de las características mencionadas. Dado que los materiales mesoporosos tradicionalmente son obtenidos utilizando un agente plantilla o moldeante, inicialmente, se propuso la síntesis de TiO_2 empleando Pluronic P123 que ya había sido utilizado en la síntesis de SBA-15. El material fue obtenido a partir de una técnica sol-gel, y calcinado luego a $450\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el agente porógeno. A partir de las técnicas de caracterización pudo verificarse la generación de mesoporosidad en estos sólidos con la presencia de anatasa como única fase cristalina. Luego, para mejorar la actividad del TiO_2 mesoporoso bajo radiación Visible, éste se modificó con diferentes cargas de hierro por el método de impregnación húmeda. Los estudios de espectrofotometría UV-Vis RD permitieron corroborar la mejora en la capacidad de absorción hacia mayores longitudes de onda a medida que se aumentó la carga metálica del dopante. Los ensayos catalíticos se realizaron tanto con radiación UV_A -Vis como Visible empleando lámparas de mercurio de alta presión. Bajo el primer tipo de radiación la degradación del colorante fue total para todos los sólidos en tanto que se alcanzó una mineralización máxima (94%) para una carga de hierro del 0,1 %p/p, la que se vio reducida al 68% para la máxima carga evaluada del 1 %p/p. Esto evidenció que bajas cargas dan lugar a especies de Fe^{3+} finamente dispersas que, al igual que en la matriz silíceas, se encuentran disponibles y accesibles en la superficie. Bajo radiación solamente Visible, aunque algo menor, se obtuvo un buen grado de remoción del contaminante logrando una degradación del 54% con el catalizador modificado con la mínima carga de hierro. De esta manera pudo inferirse que elevadas cargas del metal contribuyen a la formación de óxidos de mayor tamaño que actúan como sitios de recombinación de los pares e^-/h^+ formados al activarse el catalizador bajo radiación. En tanto, los iones Fe^{3+} presentes en mayor proporción para los menores contenidos de metal, tienden a crear nuevos estados electrónicos a lo largo del *band gap* del semiconductor, disminuyéndolo y mejorando su eficiencia bajo radiación Visible. En comparación con los sólidos SBA-15 dopados con el mismo metal, se encontró que bajo

el mismo tipo de radiación (UV_A-Vis) el TiO₂ dopado con bajas cargas de hierro, permitió mejorar el nivel de mineralización alcanzado. Al mismo tiempo fue posible aplicar condiciones más suaves de reacción ya que no se necesitó ajuste de pH ni el uso de oxidantes como el H₂O₂.

Teniendo en cuenta las conocidas desventajas del uso de radiación UV (generación costosa, perjuicio para los ecosistemas acuáticos) resultó muy atrayente profundizar en la búsqueda de estrategias de síntesis y dopado de la titania mesoporosa que permitieran maximizar su actividad bajo radiación Visible. Sobre la base de reportes que indican que es posible generar mesoporosidad aún en ausencia de surfactante y que la presencia de no-metales como el carbono puede contribuir a mejorar la capacidad de absorción de un semiconductor (creando niveles electrónicos intermedios a lo largo de su *band gap*), se exploró un nuevo método de síntesis del TiO₂ mesoporoso llevado a cabo en ausencia de surfactante. De esta manera fue posible prescindir del paso final de calcinación a elevadas temperaturas (>400 °C) necesario para eliminar la plantilla orgánica permitiendo retener en la estructura del TiO₂ al carbono proveniente del precursor orgánico de titanio. Evitar esta etapa posibilitó aplicar temperaturas finales más moderadas y como consecuencia, fue posible hallar trazas de especies de carbono en el fotocatalizador. Estas especies de carbono efectivamente mostraron un efecto fotosensibilizador debido a los nuevos estados electrónicos que generaron a lo largo del *band gap* del TiO₂. En consecuencia, la titania obtenida por este método y sometida a bajas temperaturas de calcinación presentó una mejora en su capacidad de absorción de radiaciones de menor frecuencia. De hecho, este efecto se potenció al tratar el sólido a 200 °C, ya que esta temperatura intermedia induciría una difusión del carbono hacia sitios sustitucionales e intersticiales en la red, cuyo efecto refuerza su respuesta frente a la luz Visible. El catalizador obtenido y tratado en estas condiciones permitió alcanzar una degradación de AO7 aproximada del 90% y una mineralización del 51%, superando así los niveles alcanzados con el material de titania obtenido a partir de la primera ruta de síntesis propuesta, precisamente debido a que este último carece del no metal por la elevada temperatura de calcinación al que es sometido (450 °C).

En esta tesis se presentó además un estudio exhaustivo sobre el origen de la actividad del TiO₂ mesoporoso bajo radiación de menor energía, cuando éste fue sintetizado sin empleo de surfactante y autodopado con carbono. Si bien en la literatura existen reportes sobre este tema, muchos incluso resultan contradictorios entre sí, posiblemente porque sólo informan respecto a las especies que se encuentran a nivel

netamente superficial. Para el caso del carbono, esto no resulta suficiente ni esclarecedor ya que la visualización, por las técnicas de caracterización, de las especies realmente activas de este elemento frecuentemente quedan solapadas por la presencia del CO₂ medioambiental adsorbido en la superficie del sólido. En este sentido resultaron muy novedosos y útiles los estudios de XPS realizados ya que permitieron dilucidar cuáles son las especies realmente activas de carbono pudiendo diferenciarlas de aquéllas que provienen del carbono adventicio (medioambiental). Para esto, los estudios de XPS se realizaron aplicando la técnica de decapado que consiste en penetrar desde la superficie del sólido hacia capas más profundas a través del bombardeo con iones argón. De este modo pudieron obtenerse perfiles de XPS a nivel superficial y a dos niveles de mayor profundidad. Para las muestras calcinadas a 200 °C los perfiles tomados en las capas más profundas, donde se verificó que el CO₂ ya no interfería en las medidas, permitieron corroborar el alto porcentaje de especies de carbono presentes en sitios sustitucionales e intersticiales. De esta manera pudo adjudicarse a estas especies la introducción de nuevos estados electrónicos que reducen el *band gap* de la titania y son responsables de la eficiente actividad catalítica observada bajo radiación Visible. Asimismo, se confirmó el efecto sinérgico entre las especies de hierro y carbono, resultante del co-dopado con dichos elementos, cuando la titania fue preparada según la ruta de síntesis sin uso de surfactantes y agregando una fuente de hierro en el gel de síntesis.

A los fines de avanzar en el desarrollo de sistemas más sustentables, también se trabajó en la búsqueda de un sistema de reacción más eco-compatible, proponiéndose un nuevo reactor para las pruebas catalíticas bajo radiación Visible, donde la misma es emitida desde módulos LED. De este modo, se evitó el uso de lámparas de mercurio que resultan altamente tóxicas, y cuando ya no funcionan y deben desecharse, generan un impacto muy negativo al medioambiente. Los resultados de la evaluación catalítica bajo la radiación Visible emitida por lámparas LED mostraron que los sólidos calcinados a más de 400 °C prácticamente no lograron degradar al colorante AO7, tomado como molécula orgánica modelo. En tanto que para el sólido co-dopado con hierro y carbono calcinado a 200 °C se observó un marcado efecto sinérgico entre las especies dopantes resultando en un notable incremento en la capacidad de absorción de radiación Visible. Este efecto posiblemente es consecuencia de la generación en conjunto de nuevos niveles electrónicos intermedios tanto del carbono como del hierro a lo largo de la banda prohibida de la titania, que resultó en un sólido con excelente performance catalítica,

logrando alcanzar la completa degradación del contaminante en aproximadamente una hora.

De esta manera, pudo concluirse que es posible obtener un material mesoporoso de titania que presente respuesta ante el estímulo de la luz Visible LED, a partir de una síntesis que no use moldeantes orgánicos (sólo un precursor orgánico de titanio) ni necesite tratamientos a elevadas temperaturas. Se verificó que manipulando las condiciones de síntesis, como la temperatura de calcinación o el co-dopado, es posible controlar la proporción de especies fotoactivas dentro de la red.

Si bien con los catalizadores SBA-15 modificados con hierro pudo alcanzarse eficientemente la remoción del AO7, fue necesario emplear obligatoriamente radiación UV_A-Vis, H₂O₂ como fuente adicional de radicales, y realizar un estricto control del pH del medio de reacción para garantizar la estabilidad de los sólidos. Por el contrario, utilizando los catalizadores de TiO₂ mesoporoso lograron superarse los niveles de actividad alcanzados con los sólidos a base de sílice bajo radiación UV_A-Vis, y además en condiciones de reacción más suaves, es decir utilizando sólo fotocatalisis heterogénea. Aún más importante, los materiales también presentaron una excelente respuesta a la luz Visible. La misma se consiguió tanto a través del dopado con hierro como mediante el autodopado con carbono, y a través de la sinergia que resulta del co-dopado con ambos elementos (metal y no-metal) resultando en una notable mejora en su eficiencia catalítica para degradar el AO7. Este material fue también evaluado como fotocatalizador en la degradación de fármacos como el paracetamol (PCT) y el ibuprofeno (IBU), mostrando excelentes resultados bajo radiación Visible. En el caso del IBU, se logró alcanzar una remoción del orden 88% con el catalizador co-dopado y calcinado a 200 °C. Con este último sólido y en el caso del PCT, aunque si bien se consiguieron elevados porcentajes de degradación con todos los materiales ensayados, fue necesaria sólo una hora de reacción para alcanzar el 100 % de degradación.

Por otro lado, pudo verificarse (a través de barridos espectrales completos a las muestras de reacción) que con el catalizador más fotoactivo disminuye notablemente la concentración de algunos intermediarios de reacción, confirmando la eficiencia del proceso fotocatalítico bajo radiación Visible LED por cuanto no sólo son atacados los grupos funcionales principales de cada contaminante.

Finalmente, este trabajo de tesis permitió proponer una ruta alternativa de síntesis de titania mesoporosa y su funcionalización con hierro y carbono para obtener un fotocatalizador altamente eficiente bajo radiación proveniente de módulos LED, como

una opción más eco-compatible a las fuentes convencionales de radiación. Su implementación posibilitará entonces establecer procesos de remediación ambiental muy prometedores para la remoción de sustancias orgánicas de diferente origen presentes en efluentes acuosos, que en un futuro cercano podrían activarse incluso con luz solar.

ANEXO I. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

En esta sección se presentan tanto las publicaciones a revistas internacionales y nacionales, congresos nacionales e internacionales, así como la asistencia a reuniones y jornadas de divulgación científica llevadas a cabo durante el desarrollo del Doctorado.

Presentaciones a Revistas Internacionales y Nacionales

OCHOA RODRÍGUEZ, PABLO A., CASUSCELLI, SANDRA G., ELÍAS, VERÓNICA R., EIMER, GRISELDA A. LED Visible light activated mesoporous TiO₂: a better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. CATALYSIS TODAY. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.015>.

OCHOA RODRÍGUEZ, PABLO A.; PECCHI, GINA A.; CASUSCELLI, SANDRA G.; ELÍAS, VERÓNICA R.; EIMER, GRISELDA A. A simple synthesis way to obtain iron-doped TiO₂ nanoparticles as photocatalytic surfaces. CHEMICAL PHYSICS LETTERS.: ELSEVIER SCIENCE BV. 2019 vol.732. issn 0009-2614. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136643>.

OCHOA RODRÍGUEZ, PABLO A.; BENZAQUÉN, TAMARA B.; PECCHI, GINA A.; CASUSCELLI, SANDRA G.; ELÍAS, VERÓNICA R.; EIMER, GRISELDA A. Novel Route to Obtain Carbon Self-Doped TiO₂ Mesoporous Nanoparticles as Efficient Photocatalysts for Environmental Remediation Processes under Visible Light. MATERIALS: MDPI. 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12203349>.

ELÍAS, VERÓNICA R.; BENZAQUÉN, TAMARA B.; OCHOA RODRÍGUEZ, PABLO A.; CUELLO, NATALIA I.; TOLLEY, ALFREDO; EIMER, GRISELDA A.. Elucidating Iron Speciation Tuned by Handling Metal Precursor for more Efficient Designing of Nanostructured Fenton Catalysts. CATALYSIS LETTERS.: SPRINGER. 2019. issn 1011-372X. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02921-5>.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; GINA A. PECCHI; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Remediación de Aguas Contaminadas, Utilizando Dióxido de Titanio Modificado con Hierro como Fotocatalizador. REVISTA

TECNOLOGÍA Y CIENCIA: UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL. 2019. issn 1666-6933. <https://doi.org/10.33414/rtyc.36.71-80.2019>.

MARÍA LAURA SÁNCHEZ; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; DANIEL ACTIS; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER; VERÓNICA LASALLE; VERA ÁLVAREZ. Ecofriendly-developed polyacrylic acid-coated magnetic nanoparticles as catalysts in photo-Fenton processes. *ADVANCED MATERIALS LETTERS.*: VBRI Press. 2019. issn 0976-3961. <https://doi.org/10.5185/amlet.2020.031486>.

BENZAQUÉN, TAMARA B.; OCHOA RODRIGUEZ, PABLO A.; CÁNEPA, ANALÍA L.; CASUSCELLI, SANDRA G.; ELÍAS, VERÓNICA R.; EIMER, GRISELDA A. Heterogeneous Fenton reaction for the treatment of ACE in residual waters of pharmacological origin using Fe-SBA-15 nanocomposites. *MOLECULAR CATALYSIS.*: Elsevier B.V.. 2018. issn 2468-8231. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.010>.

ELÍAS, VERÓNICA R.; OCHOA RODRIGUEZ, PABLO A.; VASCHETTO, ELIANA G.; PECCHI, GINA A.; HUCK-IRIART, CRISTIÁN; CASUSCELLI, SANDRA G.; EIMER, GRISELDA A. Tailoring the stability and photo-Fenton activity of Fe modified nanostructured silicates by tuning the metal speciation from different synthesis conditions. *MOLECULAR CATALYSIS.*: Elsevier B.V.. 2018. issn 2468-8231. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.012>.

Presentaciones a Congresos Internacionales y nacionales

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; MARÍA MAFFEI; CANDELARIA ESCALANTE; TAMARA B. BENZAQUÉN; SEBASTIÁN ELUANI; NATALIA I. CUELLO; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Ibuprofen degradation under LED visible light, using self-doped carbon mesoporous TiO₂ XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Lugar: Modalidad virtual; Año: 2020.

EDGAR M. SÁNCHEZ FABÁ; ELIANA G. VASCHETTO; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; PAOLA M. CARRARO; GABRIEL O. FERRERO; JOANA M. DIAS; GRISELDA A. EIMER. Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos bimetálicos

para la producción de biodiesel mediante procesos heterogéneos. XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Lugar: Modalidad virtual; Año: 2020

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; ELIANA G. VASCHETTO; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS. Remedación ambiental utilizando dióxido de titanio modificado, como fotocatalizador activo bajo luz visible. Argentina. Santa Fé. 2019. Revista. Artículo Completo. Congreso. X Congreso Argentino de Ingeniería Química.

ALEJANDRA A. MARTÍNEZ; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; ESTHER M. FIXMAN; BIBIANA P. BARBERO. Preparación de catalizadores monolíticos FeOx/Al₂O₃/cordierita empleando el método del amonio y su aplicación en la degradación de fenol. Argentina. Santa Fé. 2019. Revista. Artículo Completo. Congreso. XXI Congreso Argentino de Catálisis.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Dióxido de titanio autodopado, obtenido a partir de una ruta simple de síntesis, fotoactivo bajo luz visible. Argentina. Santa Fé. 2019. Revista. Artículo Completo. Congreso. XXI Congreso Argentino de Catálisis.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Degradación de Contaminantes Orgánicos en Agua, Utilizando TiO₂ Activo bajo Luz Visible. Argentina. Córdoba. 2019. Libro. Artículo Completo. Jornada. IV Jornada de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorandos en Ingeniería.

LAURA M. SÁNCHEZ; DANIEL ACTIS; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER; VERÓNICA LASALLE; PEDRO MENDOZA ZELIS; VERA ÁLVAREZ. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS POR ÁCIDO POLIACRÍLICO ÚTILES COMO CATALIZADORES EN PROCESOS FOTO-FENTON. Argentina. Buenos Aires. 2019. Libro. Artículo Breve. Congreso. XIII Simposio Argentino de Polímeros (SAP).

TAMARA B. BENZAQUÉN; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Active TiO₂ under visible light, as a key material for photoremediation. Brasil. Natal. 2019. Revista. Artículo Breve. Congreso. IV Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Processes (IV CIPOA).

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; TAMARA B. BENZAQUÉN; GINA A. PECCHI; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Método simple de síntesis de dióxido de titanio modificado para ser empleado en procesos de remediación ambiental. Portugal. Coimbra. 2018. Libro. Artículo Completo. Congreso. XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis.

TAMARA B. BENZAQUÉN; VERÓNICA R. ELÍAS; ANALÍA L. CÁNEPA; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Aplicación del proceso Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de aguas residuales de origen farmacológico utilizando silicatos SBA-15. Portugal. Coimbra. 2018. Libro. Artículo Completo. Congreso. XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; GINA A. PECCHI; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Remediación de aguas contaminadas, utilizando dióxido de titanio modificado con hierro como fotocatalizador. Argentina. Chaco. 2018. Libro. Artículo Completo. Congreso. 1er Congreso Latinoamericano y 3er Congreso Argentino del Programa de Procesos y Productos.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Dióxido de titanio mesoporoso como fotocatalizador en el tratamiento de aguas contaminadas. Argentina. Neuquén. 2018. Libro. Resumen. Congreso. 3º Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Síntesis de dióxido de titanio mesoporoso, para ser empleado como fotocatalizador en la remediación de aguas contaminadas...

Argentina. Bahía Blanca. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. VI CONGRESO BIANUAL PROIMCA IV CONGRESO BIANUAL PRODECA.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS. Síntesis de dióxido de titanio mesoporoso, modificado con hierro y cobre, para ser aplicado en la degradación fotocatalítica del ácido naranja 7. Argentina. Córdoba. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. XX Congreso Argentino de Catálisis 2017. Centro de Investigación y Tecnología Química.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Estudio de la modificación, con hierro, del dióxido de titanio mesoporoso para ser aplicado en la degradación acuosa del ácido naranja 7. Argentina. Santa Fé. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental.

VERÓNICA R. ELÍAS; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; GINA A. PECCHI; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Materiales mesoporosos SBA-15 modificados con hierro para la degradación de residuos farmacológicos presentes en aguas residuales. Argentina. Santa Fé. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental.

VERÓNICA R. ELÍAS; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Silicatos SBA-15 modificados con Hierro como catalizadores para procesos foto-Fenton aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos. Argentina. Bahía Blanca. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. VI CONGRESO BIANUAL PROIMCA IV CONGRESO BIANUAL PRODECA.

VERÓNICA R. ELÍAS; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; ELIANA G. VASCHETTO; GINA A. PECCHI; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Influencia del contenido de Fe en la actividad catalítica de silicatos mesoporosos SBA-15 aplicados a procesos foto-Fenton para la degradación de colorantes azoicos. Argentina. Córdoba. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. XX Congreso Argentino de Catálisis 2017.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; NATALÍ BALCAZZA PIZI; NATALIA I. CUELLO; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas para la degradación de ácido naranja 7. Argentina. Córdoba, Carlos Paz. 2017. Libro. Resumen. Congreso. IVNanoCórdoba 2017.

VERÓNICA R. ELÍAS; ELIANA G. VASCHETTO; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; GINA A. PECCHI; CRISTIAN HUCK IRIART; LEANDRO ANDRINI; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Estudio de la estabilidad de las especies de hierro en tamices mesoporosos del tipo SBA 15 desarrollados para su aplicación en procesos de oxidación avanzada. Uruguay. Montevideo. 2016. Libro. Artículo Completo. Congreso. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis.

VERÓNICA R. ELÍAS; PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; ELIANA G. VASCHETTO; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Silicatos mesoporos del tipo SBA 15 modificados con hierro como catalizadores para procesos avanzados de oxidación heterogéneos. Argentina. Córdoba. 2016. Libro. Artículo Breve. Congreso. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 16° SAM CONAMET.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; SANDRA G. CASUSCELLI; VERÓNICA R. ELÍAS; GRISELDA A. EIMER. Síntesis de materiales mesoporosos del tipo SBA 15 modificados con hierro, y estudio de las condiciones de síntesis para su posterior aplicación a procesos de oxidación avanzada. Argentina. Córdoba. 2016. Libro. Artículo Breve. Congreso. 4° Reunión de Materiales Tecnológicos en Argentina, Mattear 2016. Universidad Tecnológica Nacional.

PABLO A. OCHOA RODRÍGUEZ; VERÓNICA R. ELÍAS; SANDRA G. CASUSCELLI; GRISELDA A. EIMER. Síntesis de dióxido de titanio mesoporoso para la degradación fotocatalítica del ácido naranja 7. Argentina. San Luis. 2016. Libro. Resumen. Congreso. XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía.