

ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DEL ION TIPO KEGGIN $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ANCLADO
EN TiO_2 : FOTOOXIDACION DEL FENOL EN MEDIO ACUOSO

LUIS ALIRIO LAZARO SALAZAR

DIRECTOR: EDGAR A. PAEZ MOZO, Químico Ph. D
CODIRECTOR FERNANDO MARTINEZ O. Dr en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA-COLOMBIA
2004

ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DEL ION TIPO KEGGIN $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ANCLADO
EN TiO_2 : FOTOOXIDACION DEL FENOL EN MEDIO ACUOSO

LUIS ALIRIO LAZARO SALAZAR

Trabajo Presentado Como Requisito Para
Optar Al Titulo De Magíster En Química

DIRECTORES: EDGAR A. PAEZ MOZO, Químico Ph. D

CODIRECTOR: FERNANDO MARTINEZ O. Dr. en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

BUCARAMANGA-COLOMBIA

2004

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, creador del cielo y la tierra, por darme la salud y la sabiduría necesaria para realizar este trabajo.

A mi amada esposa Claudia Beatriz Poveda. Su continuo apoyo, su amor y comprensión permitieron la culminación de este trabajo.

A mis hijas Angie y Yeimi Daniela. Su sonrisa y amor son la ilusión de mi vida.

AGRADECIMIENTOS.

El autor expresa sus agradecimientos a:

Dr. Edgar A. Páez Mozo, Químico, Ph.D. Director de la investigación.

Dr. Fernando Martínez. Dr. en Química. Co director.

Dra. Martha Niño: Calificador

Dr. Aristóbulo Centeno: Calificador

Universidad Industrial de Santander, UIS. Centro de Investigaciones en Catálisis. CICAT. Por brindarme la oportunidad de prepararme como investigador y como persona.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	
1. FUNDAMENTO TEORICO	15
1.1 Tecnologías para el tratamiento de contaminantes en agua.	15
2. SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALITICA	19
2.1. Absorción De Luz	22
2.2 Dióxido de Titanio, TiO ₂	25
3. POLIOXOMETALATOS. (POMs)	28
3.1 Pom tipo Keggin.	32
3.2 Pom tipo Wells-Dawson	33
3.3 Pom tipo Anderson	34
4. EL PAPEL DEL OXIGENO	36
5. POLIOXOMETALATOS ANCLADOS	37
6. PARTE EXPERIMENTAL.	40
6.1 Materiales	40
6.2 Procedimiento	40
6.3 Análisis de los productos de Oxidación.	41
6.4 Análisis del Fenol	42
6.5 Caracterización de los catalizadores.	43
7. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION	44
7.1 Proceso de Anclaje del Pom en el TiO ₂	44

7.2 Pruebas Foto catalíticas	47
7.3. Influencia de la concentración del Pom sobre la Foto actividad	50
7.4 Efecto del pH sobre la foto actividad.	51
7.5 Formación de Radicales Hidroxilo.	52
7.6. Análisis de Productos.	54
8. CONCLUSIONES	56
9. RECOMENDACIONES	57
9. AGRADECIMIENTOS	57
BIBLIOGRAFIA	58
ANEXOS	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ventajas de las tecnologías fotoquímicas	18
Tabla 2. Lista de trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas	27

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de tecnologías existentes para el tratamiento de aguas.	16
Figura 2. Esquema simplificado de estructura de bandas	21
Figura 3. Procesos de interfase de un semiconductor iluminado.	23
Figura 4. Espectros de absorción de semiconductores.	24
Figura 5. Esquema general de un Pom como intermediario de electrones.	30
Figura 6. Estructura del POM $H_3PW_{12}O_{40}$	32
Figura 7. Estructura de un POM tipo Keggin.	33
Figura 8. Estructura de un POM tipo Wells-Dawson.	34
Figura 9. Estructura de un POM tipo Anderson.	34
Figura 10. Esquema del motorreactor utilizado en este trabajo	41
Figura 11. Esquema de la superficie de TiO_2	44
Figura 12. Espectros de infrarrojo de: POM y TiO_2 -POM.	45
Figura 13. Espectros de Reflectancia difusa del TiO_2 y el POM.	46
Figura 14. Foto degradación de fenol.	47
Figura 15. Modelo de transferencia electrónica del sistema TiO_2 -POM.	49
Figura 16. Influencia de la concentración del POM sobre la foto actividad.	50
Figura 17. Influencia del pH sobre la foto degradación del fenol.	51
Figura 18. Foto degradación del fenol en presencia de inhibidor.	52

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo 1. Cromato gramas de productos de reacción.	62
Anexo 2. Infrarrojo del POM $H_3PW_{12}O_{40}$	63
Anexo 3. Infrarrojo del TiO_2	64
Anexo 4. Infrarrojo del POM anclado en TiO_2	65
Anexo 5. Espectro de reflectancia difusa del TiO_2	66
Anexo 6. Espectro de reflectancia difusa del POM $H_3PW_{12}O_{40}$	67
Anexo 7. Espectro de reflectancia difusa del POM anclado en TiO_2	68

TITLE: PHOTO ACTIVITY CATALYTIC OF THE ION POLIOXOMETALATE (POM) $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ANCHORED IN TiO_2 : PHOTO-OXIDATION IN WATER OF PHENOL *

Luis Alirio Lazaro Salazar. **

Key words: Polioxometalates, TiO_2 , photo-oxidation, phenol, photo-catalysis

ABSTRACT

In this work the photo catalytic activity is reported, in the presence of air, of the ion Polioxometalate (POM) $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anchored in TiO_2 ($TiO_2-PW_{12}O_{40}^{3-}O_2$). Phenol dissolved in water was used as a model to evaluate the photo activated of the system. It was observed that the addition of the POM to watery suspensions of TiO_2 increases to the photo degradation of phenol. The catalytic process can be seen inhibited by the saturation of the surface of the TiO_2 when increasing the concentration of the POM. These may be for competition between the POM and the substratum for the active sites of the TiO_2 .

The use of TiO_2 -POMs systems in the photo oxidation of polluting organic matter is based mainly on the photo excitation of the semiconductor that generates free carriers with opposite charges ($e_{b,c}^-$ - $h_{b,v}^+$) which may recombine quickly.

Ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ captures electrons of the barreled of the excited TiO_2 photo and it leads them until oxygenate molecular in a process type redox. This way of recombination of the even electron-hole is diminished and the formation of radicals is promoted hydroxyl ($\cdot OH$), very reactive species that interact with organic substrata until their oxidation or total mineralization.

*. Thesis of magister.

** Faculty of sciences, School of Chemistry.

Director: Dr. Edgar A. Paez Mozo.

TITULO: ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DEL ION TIPO KEGGIN $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ANCLADO EN TiO_2 :
FOTOOXIDACION DEL FENOL EN MEDIO ACUOSO *

Luis Alirio Lázaro Salazar **

PALABRAS CLAVES: Polioxometalatos (POMs), foto- oxidación, foto catálisis.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la actividad foto catalítica, en presencia de O_2 (aire), del ion Polioxometalato (POM) $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anclado en TiO_2 ($TiO_2-PW_{12}O_{40}^{3-}$). Se utilizó el fenol en medio acuoso como molécula modelo para evaluar la foto actividad del sistema. Se observó que la adición del POM (anclado en TiO_2), a suspensiones acuosas de TiO_2 aumenta la foto degradación del fenol. El proceso foto catalítico puede verse inhibido por la saturación de la superficie del TiO_2 al aumentar la concentración del POM. Esto se debe, posiblemente a una competencia entre el POM y el sustrato por los sitios activos del semiconductor.

El empleo de sistemas TiO_2 -POMs en la oxidación de materia orgánica contaminante, en presencia de luz UV y cercana al visible, se fundamenta principalmente, en la excitación fotonica del semiconductor (TiO_2), que genera portadores libres con cargas opuestas (e_{bc^-} , h_{bv^+}) las cuales se recombinan rápidamente.

El ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ captura electrones de la banda de conducción del TiO_2 foto excitado, y los conduce hasta el oxígeno molecular en un proceso tipo Redox. De esta forma se prolonga el tiempo de la recombinación electrón –hueco, y se ocasiona la formación de radicales súper oxido y/o radicales OH, especies muy reactivas que interaccionan con sustratos orgánicos hasta su oxidación o mineralización total.

*. Tesis de maestría.

**.. Facultad de ciencias, Escuela de química.

Director: Dr. Edgar A. Páez. M.

INTRODUCCION.

En las últimas décadas, la foto catálisis se ha convertido en un procedimiento alternativo para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas industriales de desecho. Los materiales más utilizados en estos procesos, son los semiconductores como el óxido de titanio (TiO_2). Una de las propiedades de los semiconductores, al ser iluminados con una radiación de longitud de onda adecuada, es la generación de pares electrón –hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie. Específicamente la foto excitación del TiO_2 resulta de la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, creando sitios fuertemente oxidantes (huecos) y sitios reductores (electrones) en el foto catalizador. Estos sitios pueden reaccionar con materiales adsorbidos en la superficie del foto catalizador o recombinarse rápidamente sin alterar el medio circundante. La recombinación electrón – hueco es un serio problema para el desarrollo de foto catalizadores porque ocasiona rendimientos cuánticos muy pobres (por debajo de 0.05) Sin embargo existen estrategias para evitar la recombinación electrón –hueco e incrementar la eficiencia del foto catalizador. Estas consisten en adicionar sustancias como oxígeno (O_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cloratos, bromatos y otros oxidantes que pueden capturar los electrones, y al mismo tiempo los sustratos orgánicos pueden interactuar con los huecos evitando la recombinación. [1] [2][3] También se ha intentado evitar la recombinación electrón- hueco depositando metales nobles de transición sobre la superficie del semiconductor.

Por ejemplo, se ha informado del uso de Pt-TiO₂ en foto catálisis, e incluso el mejoramiento de las propiedades del TiO₂ por dopado con platino. Sin embargo, los mecanismos que rigen dicho comportamiento aun no han sido dilucidados completamente. La presencia de islas de platino en contacto con las partículas de TiO₂ ocasionan ciertos problemas, ya que pueden bloquear los sitios activos del semiconductor y reducir la eficiencia foto catalítica, especialmente en los procesos donde se cree que el sustrato se absorbe sobre el catalizador.[3]

En este trabajo se estudia la actividad foto catalítica del sistema TiO₂ – Polioxometalato. Se emplean iones tipo Keggin (PW₁₂O₄₀³⁻) como aceptor de electrones en su estado basal, para facilitar la separación electrón-hueco y aumentar la eficiencia foto catalítica del TiO₂. Varios autores han reportado la inmovilización de Polioxometalatos sobre tamices moleculares, sílica, hidrotalcitas entre otros. Se ha encontrado que estos sistemas retienen su estructura y son estables químicamente [4][2] [5] [6] En un trabajo reciente Ozer y Ferry [1] reportaron un aumento de la velocidad de oxidación del 1,2-diclorobenceno en solución acuosa en presencia de los sistemas TiO₂- PW₁₂O₄₀³⁻-O₂, TiO₂- W₁₀O₃₂⁴⁻-O₂ y TiO₂- SiW₁₂O₄₀⁴⁻-O₂ en comparación con el TiO₂-O₂. En este trabajo se pudo evidenciar que el PW₁₂O₄₀³⁻ es más efectivo para remover electrones de la banda de conducción del TiO₂ que el mismo O₂. Esto se debe a que la reacción de reducción del POM, es energéticamente más favorable que la reducción del oxígeno molecular. El POM H₃PW₁₂O₄₀ es conocido como un oxidante en su estado basal y puede ser reoxidado en presencia de aire. [7-10]

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 TECNOLOGIAS EXISTENTES PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EN AGUA.

La eliminación de compuestos orgánicos, presentes en las aguas de desecho industrial, es una necesidad apremiante y una obligación, debido a las cada día más exigentes normas de control ambiental.

En este sentido, la búsqueda de catalizadores heterogéneos eficientes para el tratamiento de aguas residuales, es un problema de actualidad. Para tal fin, la oxidación del fenol diluido en fase acuosa se emplea como reacción modelo para evaluar los distintos métodos de oxidación. Los métodos de oxidación más utilizados son: oxidación fotoquímica, electroquímica, radio lítica, biológica, sonó química, procesos tipo Fenton, catálisis heterogénea con oxígeno y/o peróxido de hidrógeno. Estas técnicas dependen en gran parte del desarrollo de nuevos catalizadores que puedan cumplir con varios requisitos: oxidar total o parcialmente los compuestos tóxicos y convertirlos en compuestos fácilmente biodegradables; ser estable a la lixiviación de metales, mantener la actividad catalítica por un tiempo prolongado y ser fácilmente regenerables.

En la figura 1 se muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en aguas, en función de la carga orgánica y el volumen a tratar.

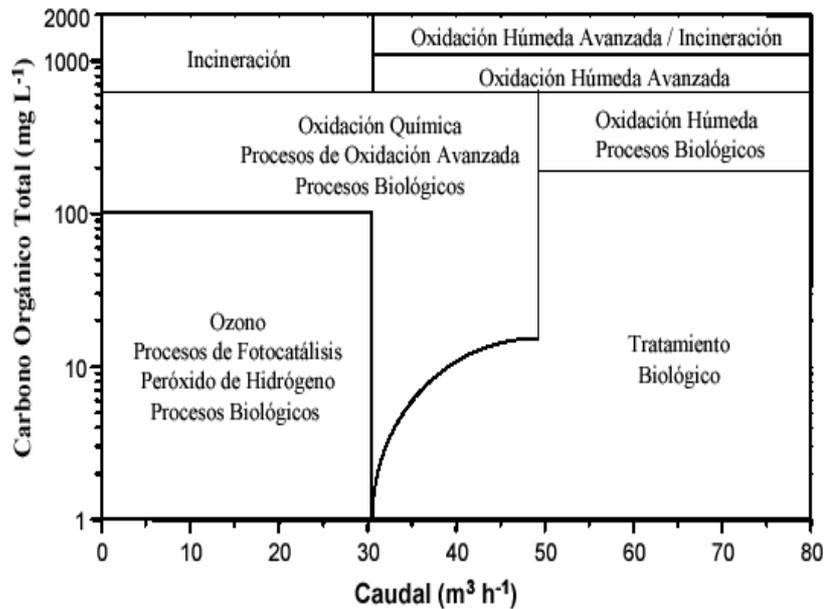


Figura 1. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.[3]

Entre estas técnicas aparece el proceso de foto catálisis. Los procesos fotos catalíticas se recomiendan para tratar aguas con cargas orgánicas hasta de 100 ppm y caudales hasta de $30 \text{ m}^3/\text{h}^{-1}$

En las últimas décadas, la foto catálisis se ha convertido en un procedimiento alternativo para la depuración de los compuestos contaminantes presentes en aguas de desecho. La foto catálisis permite el tratamiento del agua o del aire que contienen simultáneamente contaminantes orgánicos, biológicos o inorgánicos. En particular, la desinfección de aguas es una cuestión ambiental sumamente

importante, debido a las implicaciones vitales de este recurso. Sin embargo, la foto catálisis para el tratamiento de agua todavía está en la fase de la investigación. En este sentido, la investigación fundamental debe mejorar la actuación del foto catalizador, para aumentar la eficiencia fotonica, lograr velocidades globales más altas y disminuir los tiempos de conversión. Otro aspecto a revisar, en el caso de la foto catalisis heterogénea, es la inmovilización adecuada del catalizador, para suprimir filtraciones o centrifugaciones caras, y la extensión de la absorción del catalizador a la región visible, para aprovechar un intervalo más ancho del espectro solar.

La foto catálisis forma parte de un grupo de procesos conocido como “las Tecnologías de la Oxidación Avanzadas” (TOAs), las cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos métodos ofrecen la ventaja de destruir los contaminantes, en contraste con las técnicas convencionales como carbón activado o arrastre con aire, donde se transfieren los contaminantes de una fase a otra. De esta manera, los compuestos orgánicos o inorgánicos e incluso los microorganismos, son degradados o transformados a sustancias menos dañosas. En la tabla 1 se ilustran las ventajas de las técnicas foto catalíticas sobre otros procesos.

Tabla 1. Ventajas de las tecnologías foto químicas.

Ventajas de las Tecnologías foto químicas.
<ul style="list-style-type: none"> • En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO•. • La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura. • Evita el uso de O₃ o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales. • Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos los sistemas de tratamiento. • Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O₃ necesita pH altos) • Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad. • Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO•.

El proceso de foto catálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor- solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. [3]

La característica común de las TOAs es la generación de radicales libres, muy reactivos, principalmente súper óxidos y radicales hidroxilo (HO•), estos son

especies oxidantes muy energéticas y tienen la propiedad de atacar y oxidar a los compuestos orgánicos.

2. SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALITICA

Los semiconductores constituyen una amplia gama de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. Una de las propiedades de los semiconductores, al ser iluminados con una longitud de onda adecuada, es la generación de pares electrón –hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

Los semiconductores de interés en foto catálisis son sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre si, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida o gap. Para los fines de la foto catálisis y de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia, VB, de menor energía, y la banda de conducción, BC, de mayor energía. Ambas bandas surgen de los solapamientos de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de

ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles ocupados mas bajos. (En ingles, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO.) [3]

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados, DEE. La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía. En el estado fundamental y a 0°K, los electrones ocupan estos estados electrónicos. (Dos electrones con espín opuesto por cada estado hasta un determinado valor de energía, E_f , energía de fermi).

La energía de fermi coincide a 0°K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones por encima de E_f , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_f + k_B T$. (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_f - k_B T$. En la figura 2 se ilustra el proceso

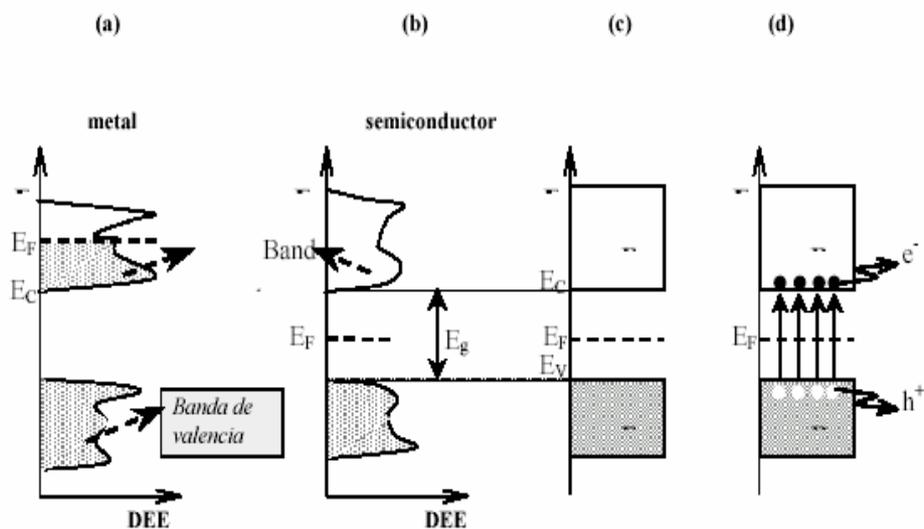


Figura 2. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0°K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0^\circ\text{ K}$. La parte sombreada indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi. Tomado de [3]

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y de los aislantes. Para los primeros E_f , cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es lo suficientemente pequeño, como

para que sea posible excitar, (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

La conductividad de un material esta directamente relacionada con portadores de carga. En los metales los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena. En los semiconductores, los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Los electrones, e_{bc}^- , y huecos h_{vb}^+ tienen cargas opuestas y por lo tanto son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico.

2.1 ABSORCION DE LUZ.

La absorción de fotones de energía mayor que E_g , (foto excitación) promueve electrones de valencia a la banda de conducción, y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares e_{bc}^- , h_{vb}^+ son portadores libres de carga que, en ausencia de un campo eléctrico se recombinan rápidamente en tiempos del orden de 30ns, liberando el exceso de energía absorbida especialmente como calor (recombinación no radiactiva) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiactiva.)

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa parcialmente los electrones de los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se fundamentan procesos de uso práctico como la foto química y la foto catálisis heterogénea. En la figura 3 se ilustra los procesos que se llevan a cabo en la interfase de un semiconductor en contacto con un electrolito.

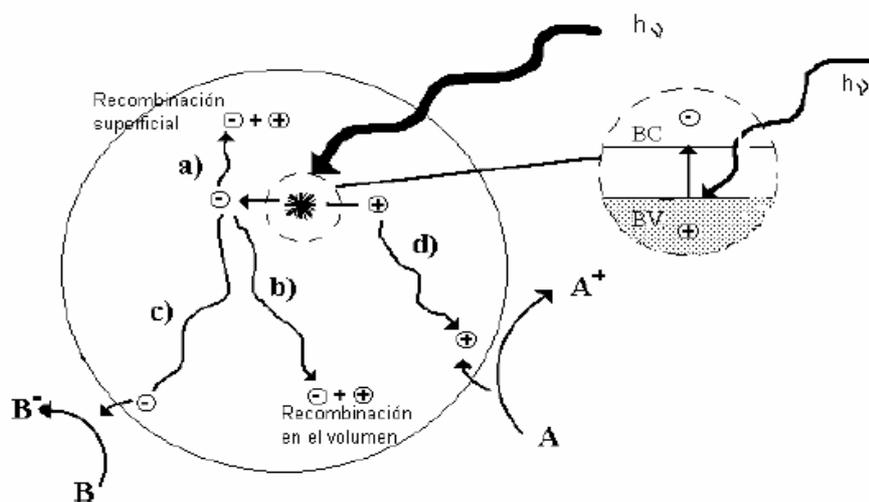


Figura 3. Procesos que ocurren en la interfase de un semiconductor –electrolito bajo iluminación.

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. Los semiconductores útiles para foto catálisis son aquellos que tienen una banda de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta. E_g menor a 3.5 eV. [3]

Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre. La figura 4 muestra algunos de los espectros de absorción de semiconductores.

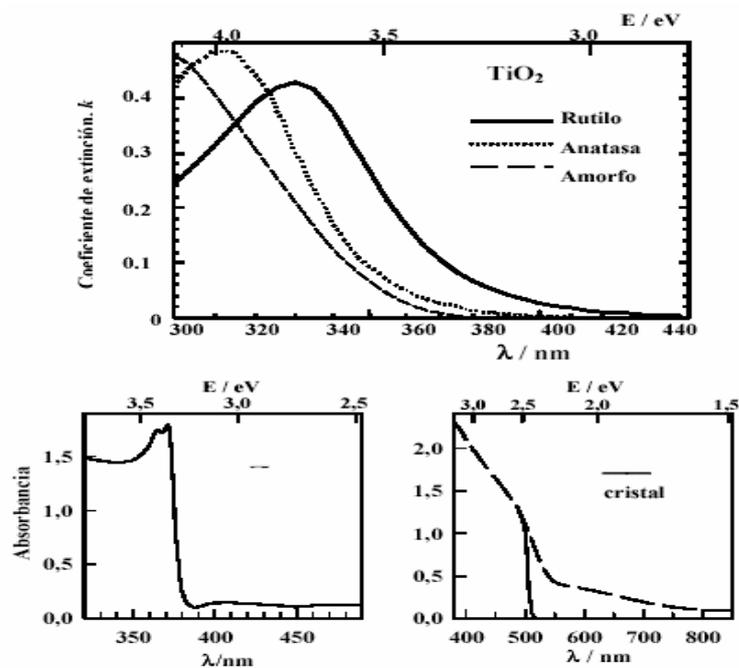


Figura 4. Espectros de absorción de algunos semiconductores utilizados en foto catálisis: a) Películas de TiO₂ con distinta estructura cristalina [11]; b) película y monocristal de CdS (notar que para $E < E_g$ la absorbancia de películas es mayor que la del monocristal) y c) película de ZnO. [3]

2.2 DIOXIDO DE TITANIO, TiO₂

El potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha (ZnO, CdS, TiO₂, WO₃) es termodinámicamente adecuado como para oxidar cualquier molécula orgánica. Al mismo tiempo el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u otros oxidantes como peróxido de hidrógeno, iones metálicos y polioxometalatos. Esta propiedad es la base fundamental del fenómeno de la foto catálisis. Normalmente la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es muy lenta, a pesar de ser termodinámicamente factible. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semirreacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón.

El TiO₂ en forma de polvo ultra fino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente utilizado en las plantas de tratamientos de aguas. También es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. El TiO₂ presenta una banda de energía de 3.2 eV y su estabilidad frente al agua supera a la de otros semiconductores como el ZnO, CdS, ZnSe etc. Los únicos materiales estables frente a la foto corrosión son aquellos en los que cuando ocurre el proceso redox, los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones oxido oxidados, regenerando el oxido metálico. Alternativamente los

$h_{bv}+$ como los e_{bc-} , pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador. Estas condiciones constituyen en realidad un límite ideal, y solo contados materiales se aproximan a él.

El dióxido de titanio es resistente a la foto corrosión catódica pero no a la anódica, según la ecuación $TiO_{2(s)} + 4h_{bc+} \rightarrow Ti^{4+}_{(ac)} + O_2$. En principio, los electrones de la banda de conducción podrían reducir a los iones H^+ (el potencial redox de la cupla H^+/H_2 es mayor que el potencial redox de la banda de conducción) por lo que el TiO_2 podría descomponerse con liberación de oxígeno proveniente del sólido y de hidrógeno proveniente del agua. Sin embargo, la ecuación de descomposición anódica se ve inhibida porque en su reemplazo se oxida el agua, la cual tiene una reacción de potencial más favorable. [3]

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante foto catálisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones foto químicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por una lado, la foto catálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos foto químicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental.

Se ha ensayado ya la degradación, mediante foto catálisis con TiO_2 , de más de un centenar de plaguicidas. Entre ellos los más ampliamente utilizados son los

organoclorados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas etc. La tabla 2 reúne una considerable información disponible en la literatura científica sobre la tecnología de foto oxidación con TiO₂ aplicada a la descontaminación de aguas que contienen estos compuestos.

Tabla 2. Lista de trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante foto catálisis con TiO₂. Tomado de [3]

Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias
Acrinatrín	[31]	Diclorofenol	[50, 51, 54-61]	Pendimetalin	[33, 99]
Alaclor	[32-35]	Dicloropiridina	[62]	Pentaclorofenol	[55-57, 61, 69-77]
Aldicarb	[36]	Diclorvos	[53, 63-68, 108]	Permetrin	[78-79, 104]
Asulam	[37]	Dicofol	[32]	Phorate	[63, 80]
Atrazina	[34, 35, 38-51]	Diquat	[83]	Pirimetanil	[81]
Azinfos-metil	[52]			Pirimifos-metil	[82]
Bendiocarb	[53]				
Bentazon	[32, 40, 48, 83-84]	Dimetoato	Dominguez y col., 1998.	Procimidona	[92]
Benzofuran	[85]			Prometon	[40, 45, 48]
Benzopyran	[35]	Diuron	[83, 89]	Prometrin	[34-35, 45, 48]
BHT	[34]	DMMP	[90]	Propaclor	[35]
Bromacil	[34-35]	3,4-DPA	[91]	Propanil	[93]
Bromoxynil	[34, 50-51]	EPTC	[86-87]	Propazina	[34-35, 47]
Butilato	[86-87]	Fenitrotion	[32, 37, 40, 53]	Propetrina	[40]
Carbaril	[88]	Fenobucarb	[53]	Propoxur	[94, 108]
				Propizamida	[Chiarenzelli y col., 1995; 53, 95-96]
Carbetamida	[97-98]	Fenuron	Richard et al., 1996.	Simazina	[45, 47-48, 53]
Carbofurano	[99-100]	Imidacloprid	[32, 50-51, 101-102]	2,4,5-T	[32, 48, 57, 124]
Cianobenzoato	[35]	Iprobenfos	[53]	2,3,6-TBA	[103].
Cicloato	[86-87]	Isoprotiolane	[53].	Terbutilazina	[99]
Cloroxinil	[34]				
Clorpirifos	[104]	Isoproturon	[99]	Terbutrin	[34]
Clorsulfuron	[105]			Tetraclorofenol	[75]
				Tetraclorvinfos	[40, 106]
2,4-D	[32, 40, 72, 85, 107-114]	Lindano	[32, 40, 76, 115-118, 123]	Tetradifon	[32]
DBS	Dominguez y colaboradores, 1998.	Malation	[35, 66-67, 80]	Thiram	[53]
		Manuron	[40]	Tifensulfuron-metil	[105]
				Tiobencarb	[119]
				Tiocarbaril	[119]
				Triadimefon	Chiarenzelli y col., 1995.

Pero uno de las principales desventajas del TiO₂ son sus bajos rendimientos cuánticos debido principalmente a la rápida recombinación electrón –hueco.

3. POLIOXOMETALATOS, POMs.

Cuando el TiO_2 es foto excitado y se produce la promoción del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, el principal problema es que este electrón se recombina rápidamente con el hueco de donde ha salido dando rendimientos cuánticos muy bajos (por debajo de 0.05). El problema se soluciona suministrando especies que puedan atrapar este electrón, y dejar así suficiente tiempo como para que el hueco reaccione con el sustrato que se va a oxidar, o que produzca especies radicalarias que ataquen al mismo, propiciando así un aumento en la eficiencia cuántica de la reacción. Por lo general se utiliza el oxígeno molecular (O_2), el peróxido de hidrogeno, (H_2O_2), el ozono o los iones bromatos y cloratos para atrapar el electrón; pero no siempre las eficiencias cuánticas aumentan lo suficiente. También se ha investigado la dispersión de metales de transición sobre la superficie del semiconductor, lo cual, a bajas concentraciones, inhibe la recombinación electrón hueco, pero se ha encontrado que en muchos casos bloquean los sitios activos del catalizador [1] Reemplazar directamente el oxígeno molecular es bastante difícil sobre todo por costos en un eventual proceso industrial de descontaminación de aguas. Sin embargo, el proceso si podría mejorarse. La alternativa es utilizar una especie que termo dinámicamente se reduzca mas fácilmente que el O_2 para crear una trampa efectiva de electrones. En este sentido se han realizado estudios con materiales tipo Polioxometalatos.[1][5]

Los POM son compuestos que en solución, producen iones del tipo $PW_{12}O_{40}^{3-}$ y $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, los cuales, anclados sobre la superficie del dióxido de titanio, se reducen espontáneamente mediante la ganancia de electrones provenientes del TiO_2 foto excitado. Estos POM son reoxidados por el oxígeno molecular presente en el medio de reacción, generando radicales súper óxidos y prolongando la existencia de los huecos oxidantes. Los POM son oxidantes mas efectivos que el O_2 porque sus reacciones son energéticamente más favorables. El ΔG para el $H_2NaPW_{12}O_{40}$ es de -39.3 kJ/mol y el ΔG para el $H_4SiW_{12}O_{40}$ de -23.5 kJ/mol en comparación con $G\Delta$ del O_2 que es de 13.1 kJ/mol [1]

En la figura 5 se ilustra el proceso mediante el cual los POM servirían como intermediarios entre el semiconductor y el oxígeno molecular.

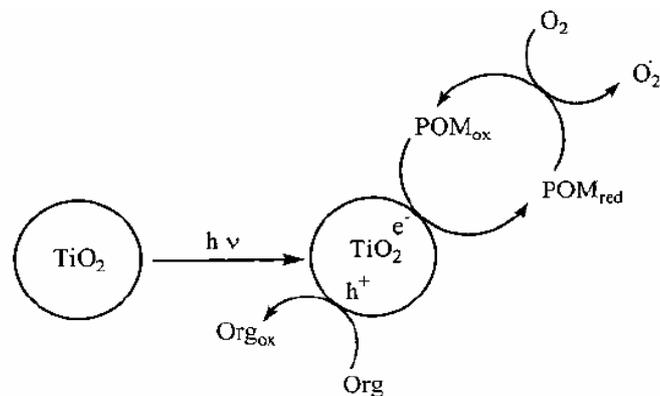


Figura 5. Esquema general de un POM como intermediario de la transferencia electrónica de la banda de conducción del TiO_2 al oxígeno molecular. Adaptado de [1]

El desarrollo de sistemas catalíticos para la oxidación de compuestos orgánicos empleando polioxometalatos ha sido ampliamente discutido. Hiskia y colaboradores [24] aplicaron un sistema foto catalítico para degradar compuestos orgánicos contaminantes presentes en solución acuosa, utilizando compuestos POM ($W_{10}O_{32}^{4-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ y $SiW_{12}O_{40}^{4-}$). Anteriormente Habermann y colaboradores [25], habían utilizaron compuestos POM de Mo, W, V, Si, y P soportados en carbones activados como materiales para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en solución acuosa. Fujibayashi y colaboradores [26], mostraron como el POM $(NH_4)_5H_4PV_6Mo_6O_{40}$ soportado en carbón activado, presentaba actividad catalítica en la oxidación aeróbica de fenoles, hidroquinonas y alcohol bencílico. Brown y colaboradores [27], usaron HPOM ($Q_3PMo_mW_{12-m}O_{40}$ o $Q_3+vPM_nV_vO_{40}$, $M=Mo, W$, Q =catión orgánico) para hidroxilar el fenol a hidroquinona y/o catecol.

Recientemente se han resaltado las oportunidades que se tienen en el diseño de sistemas inorgánicos (e.g., heteropolianiones multisustituidos de Fe, Cu, Co, MO, Mn) y su aplicación en catálisis [2]. Algunos trabajos se han realizado con estos Polioxometalatos (POM) multisustituidos, con los cuales se han observado propiedades catalíticas similares a las metaloporfirinas, con la ventaja de que los POM son más resistentes que estas en medios altamente oxidantes [28-30]

Los Polioxometalatos presentan además muchas otras ventajas como son: su versatilidad en composición y sus aspectos fisicoquímicos, junto con su relativa

fácil preparación y también la posibilidad de realizar un diseño a priori con los elementos necesarios para alcanzar las propiedades deseadas. Algunas de estas propiedades de interés en catálisis, son entre otras su: potencial redox, intervalo de estabilidad hidrolítica, carga y densidad de carga (lo que permite su anclaje), polaridad, forma y solubilidad. A continuación se muestra el esquema característico de un POM.

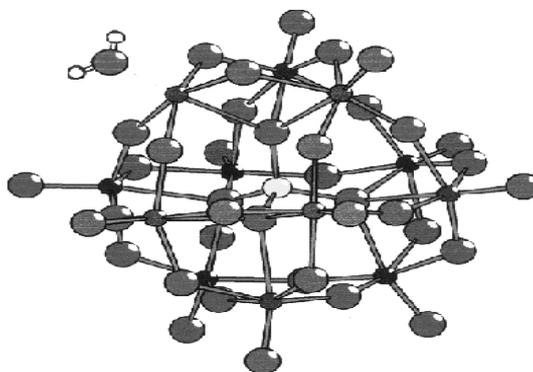


Figura 6 Estructura del POM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Existe un número grande de diferentes polioxometalatos, pero los más importantes son clasificados de la siguiente manera:

3.1 POM TIPO KEGGIN. Su fórmula general es $\text{X}_{n+1}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)}$ ($\text{M}/\text{X}=12$) y son los compuestos más conocidos y estudiados, incluso para aplicaciones catalíticas, debido a su facilidad de preparación, estabilidad térmica relativamente alta, y propiedades redox y ácidas. El heteroátomo X (en coordinación tetraédrica) es

usualmente P^{5+} o Si^{4+} (aunque también se ha empleado Co^{+3} , Ge^{+4} y otros) y M es W^{+6} o Mo^{+6} . La representación poliédrica de la estructura primaria de los POM tipo Keggin se observa en la figura 7. Esta consta de cuatro grupos con deformación trigonal de octaedros MO_6 con bordes compartidos, cada grupo comparte las esquinas con los grupos vecinos y con el tetraedro central (estructura α). En cada octaedro el metal es desplazado hacia los átomos de oxígeno terminales [31] [32]

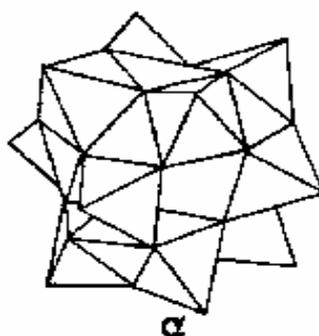


Figura 7. POM tipo Keggin

3.2 POM TIPO WELLS-DAWSON. Presentan la fórmula general $X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(2n-16)-}$ (X es P^{5+} , S^{6+} , As^{5+} ; M puede ser W^{6+} o Mo^{+6}) ($M/X=9$). Cuando un grupo trigonal de tres octaedros adyacentes MO_6 son retirados de la estructura Keggin forma otra clase de estructuras conocidas como lacunares (estructuras con déficit de octaedros MO_6). Un ejemplo es el anión $PW_9O_{34}^{9-}$. El POM $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ consiste de dos unidades lacunares PW_9 fundidas en un "cluster" de simetría D_{3h} . Esta unidad se conoce con el nombre de estructura Wells-Dawson [31-32]

La representación poliédrica de la estructura primaria de los POM tipo Wells-Dawson se observa en la figura 8.

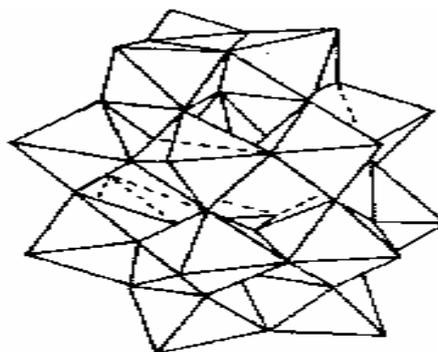


Figura 8. POM tipo Wells-Dawson

3.3 POM TIPO ANDERSON. Tienen la fórmula general $XM_6O_{24}^{n-}$ (X es Mn^{4+} , Ni^{4+} , Pt^{4+} , Te^{6+} ; M = W^{6+} , Mo^{6+}) (M/X=6). La estructura es planar (Figura 9); cada octaedro MoO_6 tiene dos oxígenos terminales; el heteroátomo X toma la coordinación tetraédrica [32]

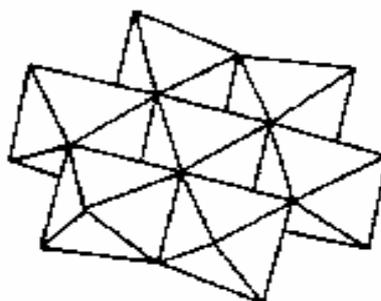
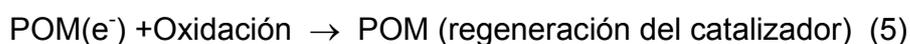
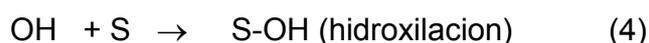
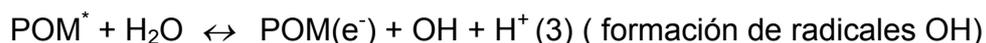
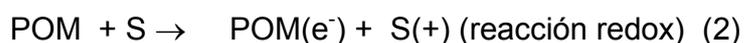


Figura 9. POM tipo Anderson.

Hill y colaboradores [30] presentan una revisión de las aplicaciones en fase homogénea de estos POMs, así como en procesos de oxidación utilizando

peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Varios trabajos muestran diversos POMs en aplicaciones de tratamientos de aguas residuales por oxidación fotoquímica y catálisis homogénea en procesos de de lignificación.

Se ha establecido que los POM bajo iluminación cercana al visible y luz ultravioleta, es un poderoso agente oxidante capaz de mineralizar una gran variedad de contaminantes orgánicos. [33] Aunque los POM excitados son un poderoso oxidante, todo indica, hasta ahora, que la foto descomposición se lleva a cabo principalmente, vía radicales OH. Para las reacciones generales de foto catálisis que involucran POM, en la oxidación de cloro fenoles con luz UV y cercana al visible, S.Antonaraki et al proponen el siguiente mecanismo:



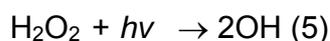
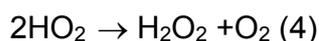
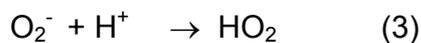
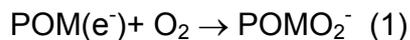
Se ha demostrado que los POM sufren foto reducción multielectrónicas cuando son irradiados con luz ultravioleta y cerca al visible, en presencia de contaminantes orgánicos. [9]

Recientemente los POM han sido usados en la sensibilización de semiconductores, electrodos y son llamados a funcionalizar foto químicamente alcanos. Los POMs participan en procesos catalíticos como trasmisores de oxígeno o como trasmisores de electrones. Se ha mostrado que la oxidación de CO a CO₂, involucra oxígeno del POM, el cual es subsecuentemente reemplazado por oxígeno atmosférico. [9]

En procesos catalíticos homogéneos, incluyendo foto catálisis, los POM sirven como donadores de electrones en transferencias electrónicas y/o reacciones de transferencia de hidrógeno. La clave de los POM para actuar como catalizadores redox homogéneos, es su habilidad para aceptar y donar un cierto número de electrones durante la descomposición. Un importante paso en el ciclo catalítico, es la regeneración del catalizador, es decir su re oxidación. Generalmente hablando los molibdatos son mejores oxidantes que los tungstatos, pero su reoxidación por O₂ es muy baja. Por otra parte los tungstatos se reducen con menos facilidad, pero su regeneración con O₂ es muy rápida [9]

4. EL PAPEL DEL O₂

El oxígeno es un rápido y efectivo agente oxidante. Reacciona 5 veces más rápido que los H⁺. Las siguientes son algunas reacciones que involucran POM como catalizadores en presencia de oxígeno.



Específicamente la principal función del O_2 en la oxidación de cloro fenoles, parece ser la reoxidación o regeneración del catalizador (etapa 2) y muy probablemente, la oxidación de intermediarios que no afecta la velocidad inicial de descomposición del sustrato. [24] [9]

5. POLIOXOMETALATOS ANCLADOS

Existe un gran interés por el uso de POM -anclados, ya que de esta manera se obtiene una mejor dispersión de las fases activas (i.e. incremento del área superficial específica del compuesto activo) y para mejorar su estabilidad. Es así como se han realizado diversos trabajos en procesos de heterogenización de POM en distintos soportes: hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita (HDL) [42-45] [31] [34-38], zeolitas VPI-5 y MCM-41 [39], carbón activado, SiO_2 y TiO_2 [40-41] entre otros.

El proceso de anclaje de los POM, se facilita gracias a que estos materiales poseen alta densidad de carga negativa, lo cual les permite establecer enlaces con diferentes tipos de superficies cargadas positivamente.

En este trabajo, con el fin de aprovechar las ventajas del TiO_2 , y con el ánimo de mejorar sus propiedades catalíticas; se propone el sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ (POM anclado sobre TiO_2) para la oxidación de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Se utiliza el fenol como molécula modelo, y se irradia el sistema con longitudes de onda de ≥ 340 nm.

Se escogió el TiO_2 por ser un material no tóxico, foto excitable con energías muy cercanas al visible, ser estable, de bajo costo y tener capacidad para protonarse, permitiendo así el anclaje de iones tipo Keggin.

El interés en utilizar el ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ radica en que este tipo de material, puede llevar a cabo reacciones de transferencia de electrones sin sufrir descomposición química a pH ácidos y temperaturas por debajo de los 500 K. No absorbe longitudes de onda iguales o superiores a 340 nm, lo cual no interfiere con la absorción del TiO_2 . Presenta un ΔG de reducción energéticamente favorable (-39.3 kJ/mol) y puede ser anclado sobre superficies cargadas positivamente. [1][2][7][8][5][9][15-17][10][6]

Básicamente, el objetivo es observar si la foto degradación del fenol aumenta cuando a un sistema acuoso de TiO_2 irradiado se le adiciona, a manera de anclaje, el ion tipo keggin $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Por otra parte se desea determinar si el mecanismo de foto degradación procede vía formación de radicales hidroxilo.

Se espera que el sistema POM-TiO₂ irradiado y en presencia de aire, sea más efectivo en la foto degradación del fenol que el sistema TiO₂ solo. Esto se fundamenta en que el POM anclado en el TiO₂ puede prolongar el tiempo de la recombinación electrón –hueco cuando el TiO₂ es iluminado. Este fenómeno de prolongación se da, porque el POM captura el electrón fotoexitado del semiconductor mas rápidamente que el oxígeno molecular, debido a que tiene un potencial de reducción mas favorable.

Por otra parte, es muy probable que la interacción del agua con los huecos altamente oxidantes, ocasione la formación de radicales OH.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 MATERIALES.

El TiO_2 (P-25, composición 80% anatasa y 20% de rutilo) fue adquirido a Degussa Co. El POM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado, el HClO_4 y el fenol grado analítico suministrados por Merck. El N-fenil-1-naftilamina suministrado por la compañía Aldrich.

6.2 PROCEDIMIENTO.

En todos los experimentos se utilizó un reactor de vidrio pirex con una lámpara de Hg de 125W (Osram), y filtro químico de sulfato de cobre penta hidratado para seleccionar longitudes de onda mayores o iguales a 340nm. El flujo fotónico del sistema (I_0) se determinó por la técnica actinométrica del ferry oxalato.[11][12] Se prepararon soluciones acuosas de TiO_2 al 0.1%P/V, se ajustó el pH (en un rango de 1 hasta 6) con HClO_4 y seguidamente se adicionó el POM (en concentraciones de 7.5, 14.5, 29.5 y 58% p/p con respecto al TiO_2). La suspensión fue agitada durante 20 minutos para promover el anclaje del $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ sobre la superficie de TiO_2 . Luego se agregó una solución acuosa de 100 ppm de fenol y se dejó en agitación durante 10 minutos antes de ser irradiada en el foto reactor. Se hizo una reacción en presencia del compuesto N-fenil -1-naftil amina como inhibidor para determinar si había formación de radicales OH durante el proceso catalítico. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 21°C, constante agitación y burbujeo de aire dentro del seno de la suspensión. Se extrajeron muestras cada 20 minutos

y se analizó la foto degradación del fenol por método de la 4-aminoantipirina, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis HP 8453.[13][14]. A continuación se muestra un esquema del fotorreactor utilizado.

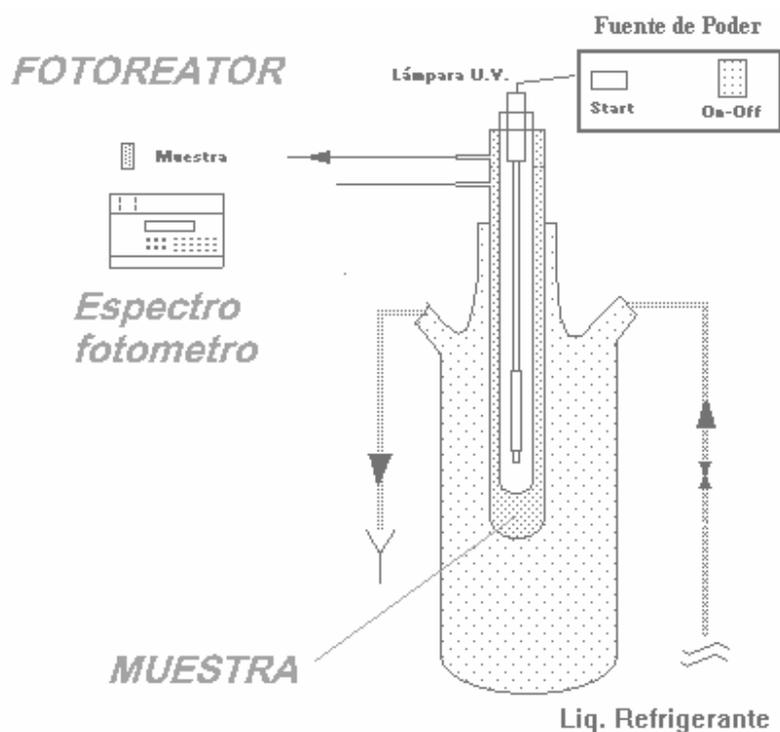


Figura 1. Esquema del foto reactor utilizado en este trabajo.

6.3 ANALISIS DEL FENOL

A la muestra extraída del reactor y filtrada, se le realizó el procedimiento estándar de la 4- amino antipirina de la siguiente manera: 0.5 mL de muestra se aforaron a 50 ml con agua destilada, y se agregó 1.25 ml de hidróxido de amonio 0.5 M. Inmediatamente se ajustó el pH a 7.9 ± 0.1 con una solución buffer de fosfatos

(pH = 7). Seguidamente se agregó 0.5 mL de 4 – amino antipirina (20 g/L) y 0.5 mL de ferrocianuro de potasio (80g/L). Después de agitarse se dejó reposar durante 15 minutos; luego se midió la absorbancia en un espectrofotómetro HP 8453 UV /visible a 510 nm, usando una celda de 1 cm. El análisis de la concentración se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados.

Para determinar el porcentaje de conversión del fenol se utilizó la siguiente ecuación: %Conversión del fenol = $\frac{[]_0 - []_t}{[]_0} \times 100$, donde,

$[]_0$ = concentración inicial del sustrato, $[]_t$ = concentración de sustrato en un instante t

6.4 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Una vez obtenido el sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en medio acuoso, se eliminó el solvente y el sólido se analizó mediante la técnica de espectroscopia infrarroja, IR, en un equipo Tensor 27 marca Bruker, y en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 4B 13279 adaptado con un dispositivo de reflectancia difusa.

6.5 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION

Los productos de la foto degradación del fenol se analizaron por cromatografía de gas en un equipo HP 5890-II, con detector FID, utilizando una columna HP 5 (5% de fenil polidimetil xilosano) Acoplado a un equipo de espectrometría de masas HP-5972. Se siguió el siguiente procedimiento: se tomaron 5 ml de muestra del fotoreactor, sobre la cual se hizo una extracción líquido- líquido por lotes con diclorometano. Se lavo 4 veces con este solvente. Luego se extrajo la parte orgánica y se concentro con Helio hasta un mililitro. La muestra se pasó por el Cromatógrafo de gases bajo las siguientes condiciones: temperatura iniciando en 35 grados centígrados, con una rampa de calentamiento de 5 grados por minuto hasta 250 grados centígrados. (Mantenido en dos minutos). La temperatura del detector fue de 280 y la del inyector de 2501 grados centígrados. La inyección se hizo en modo splittes durante un minuto.

7. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION

7.1 EL PROCESO DE ANCLAJE DEL POM EN EL TiO_2

El TiO_2 en suspensión acuosa sufre procesos de hidroxilación como se ilustra a continuación.

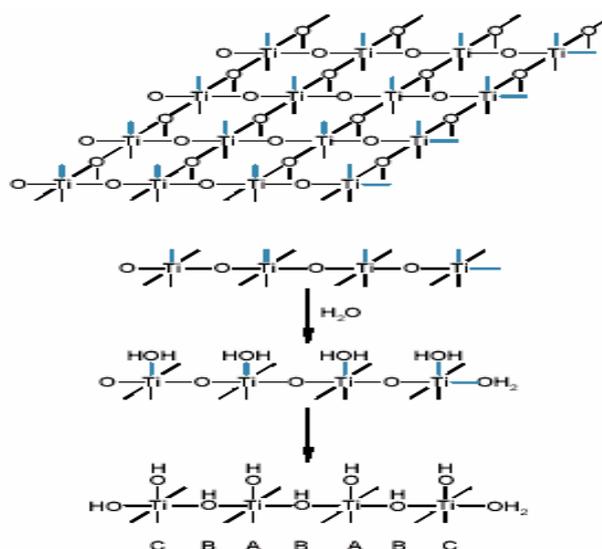


Figura 11. Superficie (001) del dióxido de titanio, y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de agua. Las letras A,B y C muestran los diferentes tipos de OH enlazados al titanio.

El POM se incorpora sobre la superficie del TiO_2 mediante un proceso de acidificación. La suspensión de TiO_2 se acidifica con HClO_4 hasta un pH cercano a 2, con el fin de protonar la superficie hidroxilada del semiconductor. Luego, al agregar el POM, se establecen enlaces tipo puente de hidrogeno entre los átomos de oxígeno del polioxometalato y los grupos hidroxilo del titanio

(W=O---HO-Ti) y (W=O---HO-Ti) [23] La evidencia de la formación de estos enlaces se muestra en los infrarrojos de la figura 12.

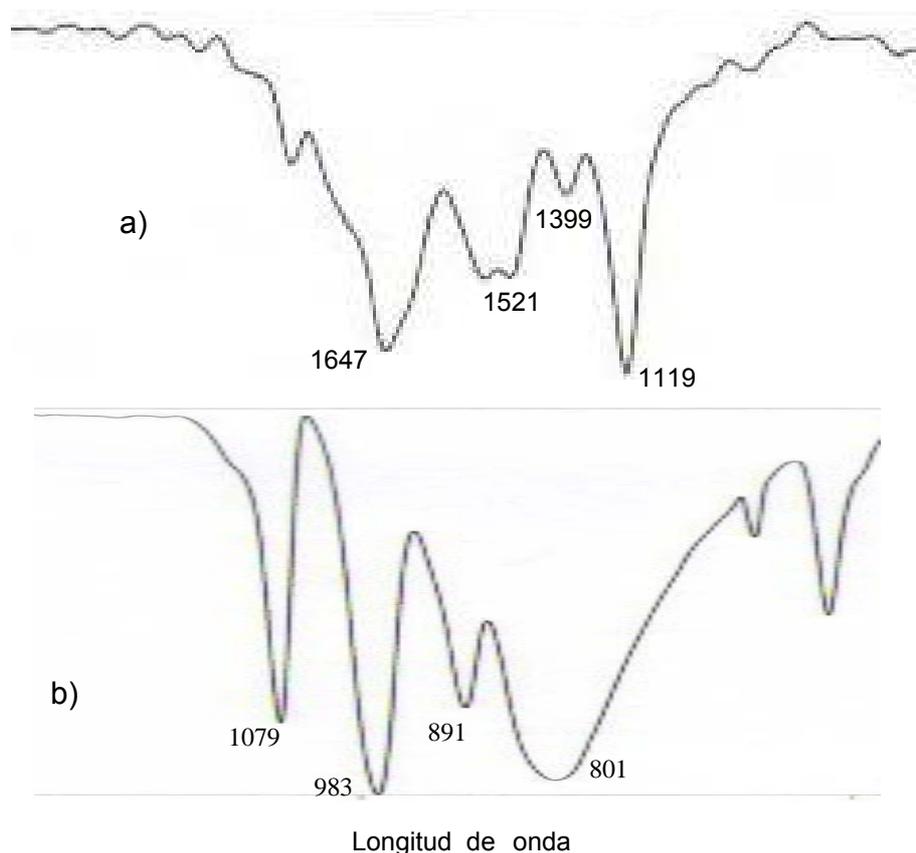


Figura 12. a. IR del $H_3PW_{12}O_{40}$ y b. IR del POM anclado en el TiO_2 .

En la figura 12 b. se muestra los picos característicos de los estiramientos PO (1079 cm^{-1}), WO t (983 cm^{-1}), WOoc (891 cm^{-1}) y WO (801 cm^{-1}) del polioxometalato. Estos picos sufren un corrimiento al anclar el POM sobre la superficie de TiO_2 , como se muestra en la figura 12a. (1647, 1521, 1329 y 1119 respectivamente) [5] Es de destacar que el POM es soluble en agua y cuando

esta se retira, el POM se queda sobre la superficie del TiO_2 y no se elimina con las sucesivas lavadas del sólido. De esta manera el ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ se fija a la superficie del TiO_2 estableciendo enlaces puente de hidrogeno, lo cual dan estabilidad al sistema. [23] [1]

La técnica de reflectancia difusa también permite identificar la banda de absorción del POM sobre el TiO_2 .

En la figura 13 se muestran los espectros de reflectancia difusa del TiO_2 , el POM y POM anclado en TiO_2

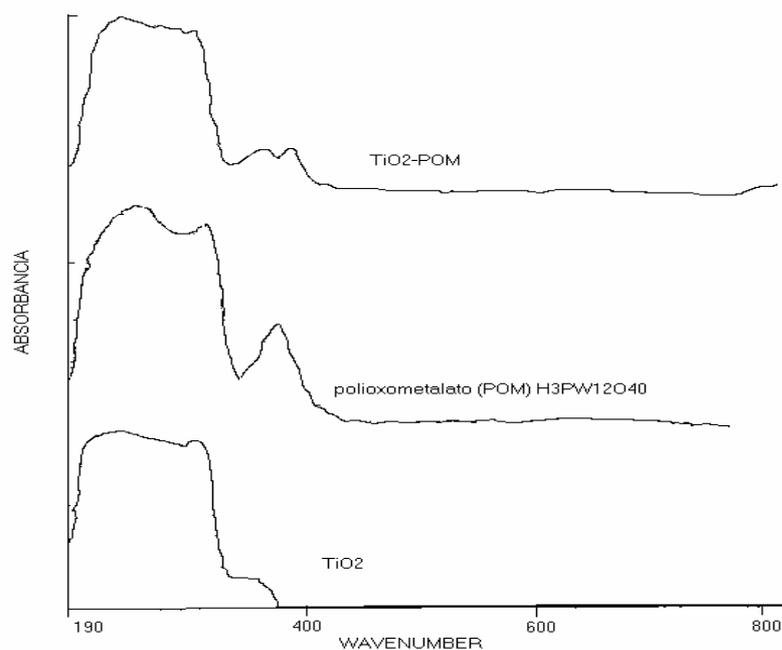


Figura 13. Espectros de reflectancia difusa del TiO_2 , POM y el POM anclado en TiO_2 . (TiO_2 -POM)

El espectro de reflectancia difusa permite identificar el POM anclado sobre la superficie del TiO₂. Se puede apreciar la banda de absorción a 367.6 nm del POM en el semiconductor.

7.2 PRUEBAS FOTOCATALITICAS

La foto oxidación del fenol sirve como indicador para evaluar la eficiencia del sistema TiO₂-PW₁₂O₄₀³⁻ en presencia de aire. En ausencia de TiO₂ no se observo una considerable foto degradación del substrato como se ilustra en la figura 14. El TiO₂ en suspensión acuosa foto-oxida el fenol, y al adicionar el POM al sistema, la foto degradación aumenta considerablemente, especialmente en los primeros 20 minutos de la reacción.

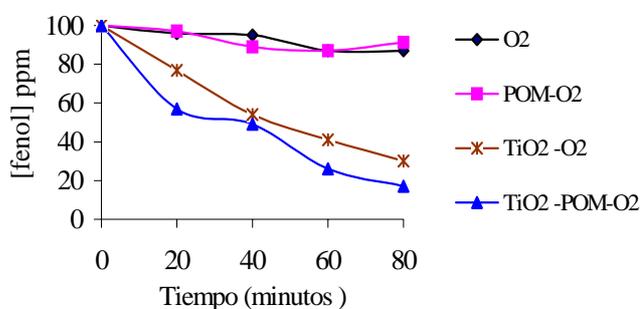
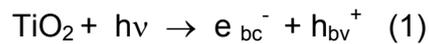
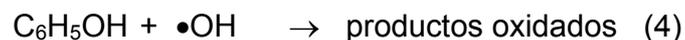


Figura 14. Foto degradación de 100 ppm de fenol en presencia de O₂, PW₁₂O₄₀³⁻-O₂, TiO₂-O₂ y del sistema TiO₂-PW₁₂O₄₀³⁻-O₂. (POM = PW₁₂O₄₀³⁻) Todos los experimentos a $\lambda \geq 340\text{nm}$, pH = 2,7, temperatura de 21°C y $I_0 = 2.56 \times 10^{-4}$ eins/min.

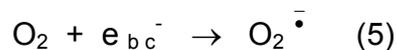
El TiO₂ foto excitado promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando un par electrón –hueco.



El hueco es una especie altamente oxidante que probablemente interactúa con especies adsorbidas como el agua o el fenol. En el mecanismo comúnmente aceptado se genera radicales hidroxilo (•OH), los cuales son altamente reactivos frente materia orgánica como el fenol. El proceso se ilustra en las ecuaciones (2), (3) y (4).



El O₂ recibe el electrón de la banda de conducción del TiO₂, se reduce y permite que la especie h_{bv}⁺ tenga un tiempo de vida suficiente para interactuar con el agua. [3][17-18]



Al adicionar, mediante anclaje, el ion PW₁₂O₄₀³⁻ a la suspensión de TiO₂, la foto degradación del fenol aumenta debido probablemente a que la reacción de reducción del POM es energéticamente más favorable que el mismo O₂ (ΔG = -39.3 kJ/mol y ΔG = 13.1 kJ/mol para el POM y el O₂ respectivamente).[1] El

$PW_{12}O_{40}^{3-}$ anclado sobre la superficie del TiO_2 captura mas rápidamente el electrón foto excitado del semiconductor, disminuyendo la recombinación del par electrón- hueco y prolongando la existencia de la especie h_{bv}^+ . Seguidamente es posible que el POM reducido transfiera el electrón al O_2 del medio reoxidandose. [8][9][2][10]. El proceso se ilustra en la figura 15.

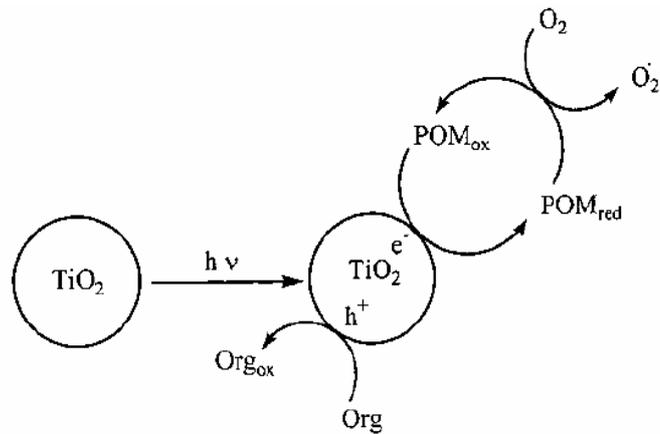


Figura 15. Modelo de la transferencia electrónica del sistema TiO_2 - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ - O_2 .

Adaptado de [1]

El ion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ sirve como mediador de la transferencia electrónica entre el TiO_2 foto excitado y el oxígeno molecular. A pH ácidos como 2.7, la superficie de TiO_2 se carga positivamente y los iones $PW_{12}O_{40}^{3-}$ atraídos electrostáticamente, pueden anclarse estableciendo enlaces tipo puentes de hidrogeno entre el oxígeno del POM y los hidrógenos del semiconductor. [5][12][9] [13]

7.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL POM SOBRE LA FOTOACTIVIDAD

El porcentaje de POM anclado sobre el TiO_2 modifica la actividad catalítica del sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$. En la figura 16 se ilustran estos cambios.

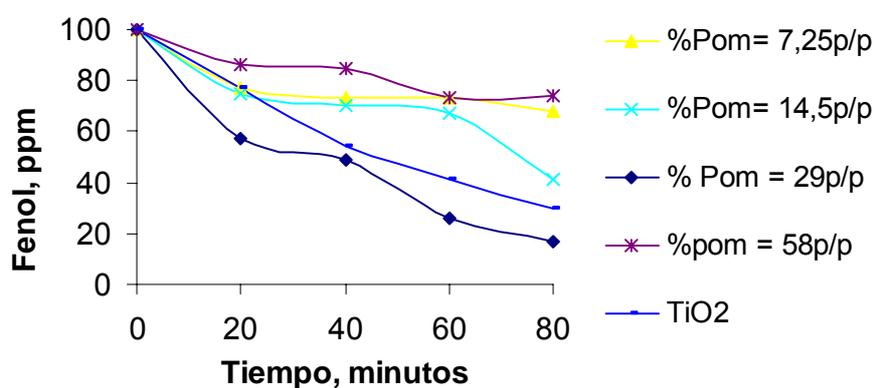


Figura 16. Influencia de la concentración del POM $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en la foto degradación de 100 ppm de fenol. Sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$, $\lambda \geq 340\text{nm}$, $\text{pH} = 2.7$, temperatura de 21°C y $I_0 = 2.56 \times 10^{-4}$ eins/min.

Los resultados obtenidos al variar la $[\text{POM}]$, muestran un mayor efecto catalítico a una concentración de 29% p/p. A una $[\text{POM}] = 58\%$ p/p, se presenta una significativa disminución de la foto degradación del fenol. La competencia del POM y el fenol por los sitios activos del TiO_2 puede ser la causa de este fenómeno. Los anteriores resultados, muestran la aparente necesidad de adsorción del sustrato sobre la superficie del semiconductor para su foto degradación.[1][4]

7.4 EFECTO DEL pH SOBRE LA FOTOACTIVIDAD

En un rango de pH con valores por debajo de 4 la foto actividad del sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$ no cambia considerablemente. A medida que aumentamos el pH por encima de valores de 4, el efecto foto catalítico del sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$ tiende a ser muy similar al sistema $\text{TiO}_2\text{-O}_2$. En la figura 17 se muestra el comportamiento de los dos sistemas a un $\text{pH} \approx 6$.

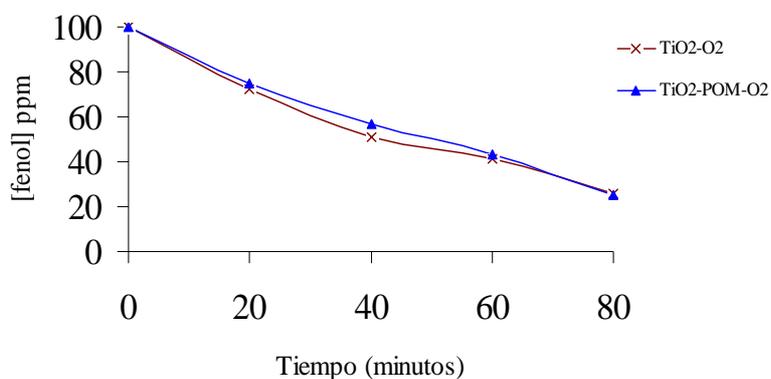


Figura 17. Foto degradación de 100 ppm fenol a pH de ≈ 6.0 . Sistemas $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-O}_2$, $\lambda \geq 340\text{nm}$, temperatura de 21°C y $I_0 = 2.56 \times 10^{-4}$ eins/min .

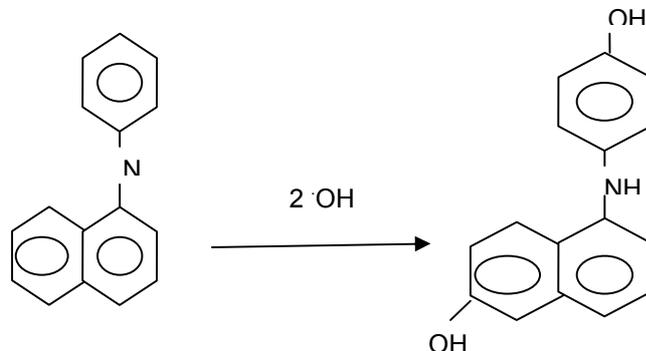
El comportamiento similar de los sistemas $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ a pH superiores a 4, y en el caso de figura 17 $\text{pH} \approx 6.0$, se debe posiblemente a dos factores. (1) La superficie del TiO_2 no se encuentra cargada positivamente lo cual

impide el anclaje del POM y (2) el $H_3PW_{12}O_{40}$ sufre procesos de hidrólisis.[1][9][8]
[20][10]

No se analiza el comportamiento de los sistemas a pH alcalinos porque a estos niveles de basicidad el sistema TiO_2-O_2 disminuye su foto actividad.

7.5 FORMACION DE RADICALES HIDROXILO

Para determinar si la reacción de foto degradación del fenol procede o no vía formación de radicales OH, se hicieron pruebas en presencia del compuesto N-fenil-1-naftilamina (NFNA). [21] Esta molécula actúa como inhibidor de radicales según la reacción:



El N-fenil-1-1 naftilamina es hidroxilado probablemente en la posición para. La presencia del NFNA disminuye considerablemente la foto degradación del fenol como puede observarse en la figura 18

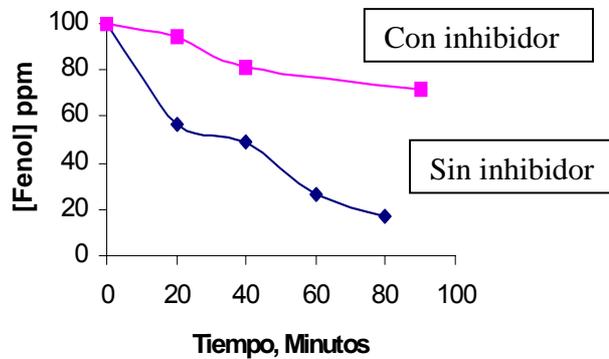


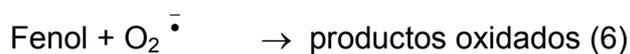
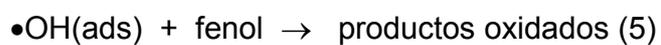
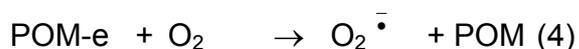
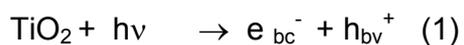
Figura 18. Foto degradación de 100 ppm de fenol en presencia y ausencia del N-Fenil-1-Naftilamina. Sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\text{-O}_2$, $\text{pH} \approx 2.7$ $\lambda \geq 340\text{nm}$, temperatura de 21°C y $I_0 = 2.56 \times 10^{-4}$ eins/min.

Probablemente los radicales generados en las reacciones (2) y (3)



son atrapados por el NFNA, en competencia con el anillo aromático del fenol. [22] Esto permite proponer que el mecanismo de la foto degradación del fenol procede, de alguna forma, vía formación de radicales hidroxilo. Pero como la inhibición no es total, es posible que haya otro mecanismo alternativo de foto degradación. Este mecanismo involucraría las especies súper oxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), formadas en el medio a partir de la interacción del POM con el oxígeno presente

en la reacción. A continuación se propone un posible esquema de este mecanismo.

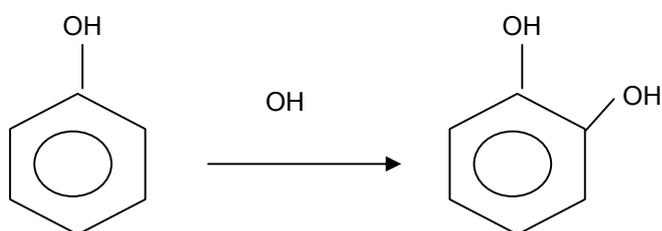


El papel del POM es el de atrapar los electrones para aumentar el tiempo de vida de la especie h_{bv}^+ . Esto permite que el hueco, altamente oxidante, interactúe con el agua quimiadsorbida generando así los radicales $\bullet\text{OH}$. Seguidamente los radicales hidroxilos reaccionan con el fenol adsorbido sobre la superficie del catalizador. Los electrones capturados por el POM son transferidos al oxígeno (O_2). La especie $\text{O}_2^{\bullet -}$, como ya se dijo, también podría contribuir a la oxidación del fenol.

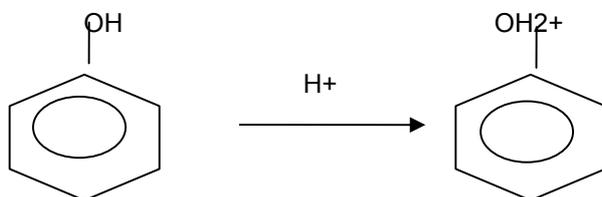
7.6 ANALISIS DE PRODUCTOS

En la foto degradación del fenol por el sistema $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, se detectaron los siguientes productos: 1.2- dihidroxibenceno y el difenil éter, entre otros.

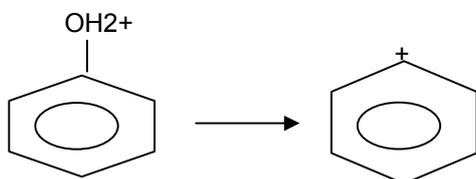
La producción del benceno hidroxilado es una evidencia más que el mecanismo procede vía ataque de radicales OH.



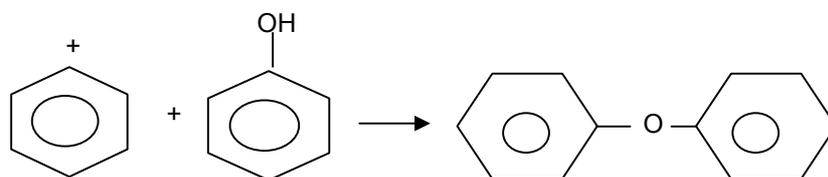
Por otra parte, la presencia del difenil éter es posible explicarla mediante las siguientes reacciones:



El medio ácido protona el fenol y esto lleva a la salida de una molécula de agua, formándose el radical fenilo



El fenilo ataca al fenol para formar el respectivo éter



La formación del radical fenilo es bastante difícil, dado a que el carbono que pierde el OH, queda con carácter sp , lo cual lo llevaría a ser lineal y no cíclico. Pero dada las condiciones ácidas y de energía del sistema, es probable que se de, aunque altamente inestable. [46]

8. CONCLUSIONES

El fenol puede ser foto degradado por suspensiones acuosas de 0.1% de TiO_2 bajo irradiación de $\lambda \geq 340\text{nm}$ a $\text{pH} \approx 2.7$, temperatura de 21°C y en presencia de aire. El anclaje del POM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ al TiO_2 , aumenta la foto degradación del contaminante. Es probable que el ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, sirva como mediador de la transferencia electrónica entre el TiO_2 foto excitado y el O_2 del medio de reacción. La máxima foto degradación se llevo a cabo a una [POM] de 29% p/p. A concentraciones diferentes disminuye la actividad del sistema. A pH de ≈ 6.0 no se observo diferencia en la foto degradación del fenol por los sistemas TiO_2 - $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y TiO_2 , debido posiblemente al no-anclaje del POM sobre el TiO_2 y procesos hidrolíticos del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. En presencia de un inhibidor de radicales, la foto degradación del fenol disminuye notablemente. Esto se debe, probablemente, a que en la reacción se producen radicales hidroxilo que son atrapados por el inhibidor, dificultando así, el ataque de estos radicales al anillo bencénico del fenol.

9. RECOMENDACIONES.

Se recomienda utilizar un foto reactor que físicamente permita hacer reacciones en presencia de gas inerte como el nitrógeno por ejemplo. Esto permitiría evaluar la influencia del oxígeno en el medio.

El análisis de los productos de la reacción se deben identificar utilizando cromatografía líquida, lo cual permite un análisis directo de los productos formados y se evita la extracción líquido-líquido, que ocasiona pérdidas de los compuestos presentes en mínima concentración.

Se debe utilizar una técnica directa de identificación de radicales OH. La fluorescencia utilizando el inhibidor ortodibenzoico sería un camino adecuado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander (UIS) y al centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), por el aporte y facilidades dadas para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] R. R. Ozer and J. L. Ferry, *Environ. Sci & technol.* 35(15), (2001) 3242-3246
- [2] M. Noritaka. and M. Misono, *Chem Rev.* 98 (1998) 199-217
- [3] M.A. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Miguel A Blesa Cytel, Argentina, 2001
- [4] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka and N. Serpone, *Environ Sci. Technol.* 32 (1998) 2394-2400
- [5] M. Yoon, J. A. Chang, Y. Kim, J. R. Choi, K. Kim and J. Lee, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 2539-2545
- [6] R. R. Ozer and J. L. Ferry, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 9444-9448
- [7] A.M. Herring and R.L. McCormick, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 3175-3184
- [8] T. Yamase, *Chem.Rev.* 98 (1998) 307-325
- [9] A. Hiskia and E. Papaconstantinou, *Inorg.Chem.* 31 (1992) 163-167
- [10] M. A. Fox, R. Cardona and E. Gaillard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6347-6354
- [11] J.G. Calvert, and J.N. Pitts Jr, *Photochemistry* John Wiley and Sons, New York, 1967, p 769-804.
- [12] J. N. Demas W. D. Bowman, E. F. Zalewski, And R. A. Velapoldi, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2766-2771
- [13] *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 18 th edition 1992. American Public Health Association 1015 fifteenth street, N W Washington D.C p 5-30 a 5-33.

- [14] M. B. Ettinger, *Analytical Chemistry*, 23 (12) 1951
- [15] C. L. Hill, D.A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M. M. Williamson, J.A. Schmidt and E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1998) 5471-5479
- [16] V. Rives, M.A. Ulibarry, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120
- [17] J.L. Ferry and H. W. Glaze, *Langmuir*. 14 (1998) 3551-3555.
- [18] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, M.Y. Chou and C.Y. Chang, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 1-8
- [19] Y. Guo, Y. Wang, C. Hu and E. Wang, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3501-3508.
- [20] J.L. Atwood, J. E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 7, Elsevier Science Ltd, New York, 1996.
- [21] Wonwoo Nam. *Inorg. Chem* vol 35 No 4 , 1996. Pag. 1045-1049
- [22]. Jincui Zhao et colaboradores, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. *Environ Sci Technol.* 1998,32,2394-2400
- [23] M. Yoon et al. Heteropoly Acid-Incorporated TiO₂ Colloids as Novel Photocatalytic Systems Resembling the Photosynthetic Reaction Center. *J. Phys. Chem B.* 2001,105, 2539-2545
- [24]. Mylonas, A., Hiskia, a., y Papaconstantinou, e. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 114, 91 (1996)
- [25] Habermann, W., Engelhardt, H., Geiger, W., Mayer, U., Hammes, P. Y Simmler, W. *US Patent* 4,828,718 . Mayo 9 de 1989
- [26] Fajerweg, K., Foussard, J. Y Debellefontaine, H. *Wat. Sci. Tech.*, 35, (4), 103 (1997)

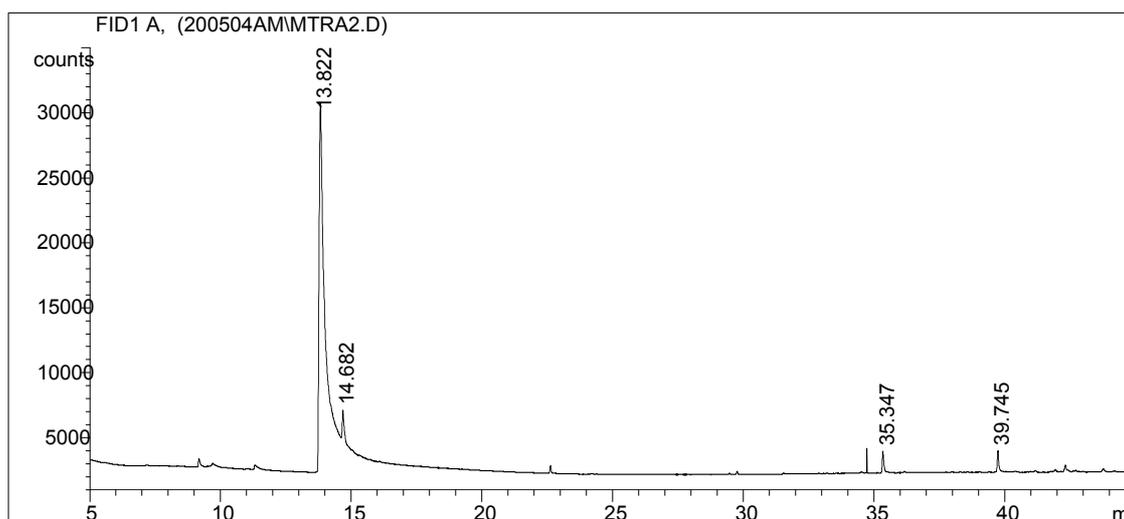
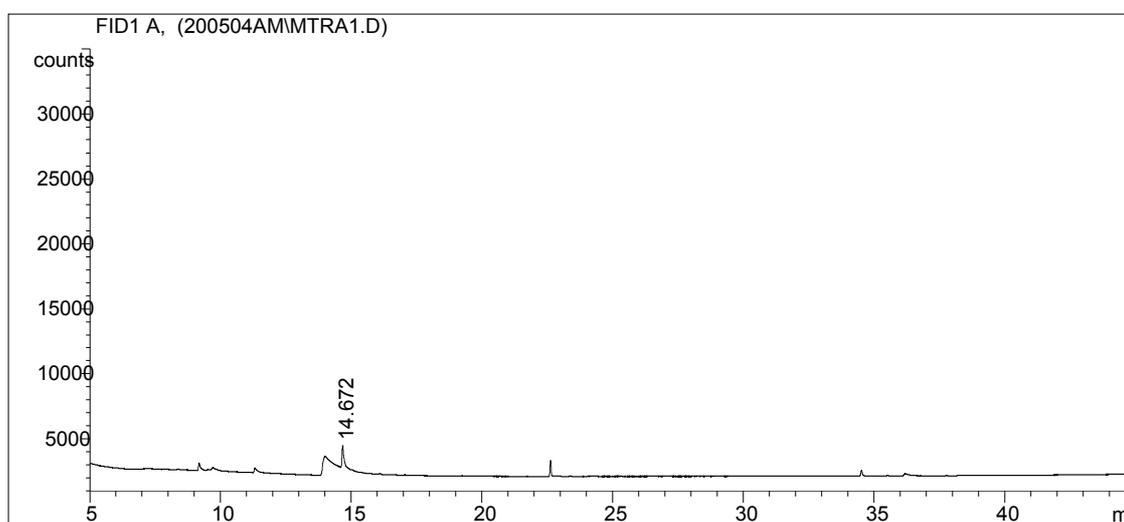
- [27] Brown, S., Hackett, A., King, A., Johnstone, A. Y Sanderson, W. *US Patent* 5,364,982 . Noviembre 15 de 1994
- [28] Lyon, D. K., Miller, W. K., Novet, T., Domaille, P. J., Evitt, E., Johnson, D. C., Y Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 19, 7209 (1991)
- [29] Mansuy, D., Bartoli, J., Battioni, P., Lyon, D., Y Finke, R. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 19, 7222 (1991)
- [30] Hill, C. L. Y Brown, R. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3, 536 (1986)
- [31] Pinnavaia, T. Y Tzou, M. *Us Patent* 4,665,044 . Mayo 12 de 1987
- [32] Cavani, F., Trifiro, F. Y Vaccari, A. *Catal. Today.* 11, 173 (1991)
- [33] S. Antonaraki, 2002
- [34] Hu, C., He, Q., Zhang, Y., Wang, E., Okuhara, T. Y Misono, M. *Catal. Today.* 30, 141 (1996)
- [35] Beres, A., Palinko, I., Kiricsi, I., Nagy, J., Kiyosumi, Y. Y Mizukami, F. *Applied Catalysis A: General.* 182, 237 (1999)
- [36] Yun, S. K., Y Pinnavaia, T. *Inorg. Chem.* 35, 23, 6853 (1996)
- [37] Drezdson, M. *Inorg. Chem.* 27, 25, 4628 (1988)
- [38] Dimotakis, E. Y Pinnavaia, T. *Inorg. Chem.* 29, 13, 2394 (1990)
- [39] PASSONI, L., LUNA, F., WALLAU, M., BUFFON, R. y SCHUCHARDT, U. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 134, 229 (1998)
- [40] Gall, R. D., Hill, C. L., Y Walker, J. E. *Journal of Catalysis.* 159, 473 (1996)
- [41] Wu, Y., Yo, W., Yang, X., Wang, X., Chu, W. Y Hu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 8, 2546 (1996)

- [42] Bravo S. J.J., Paez M. E.A. y Oyama. S.T. Models for the Estimation of Thermodynamic Properties of Layered Double Hydroxides: Application to the Study of their Anion Exchange Characteristics. *Química Nova*, 2004.
- [43] Bravo S. J.J., Paez M. E.A. y Oyama. S.T. Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides : A thermodynamic Approach. *Química Nova*, 2004
- [44] Bravo S. J.J., Paez M. E.A. y Oyama. S.T. Microtextural Properties of Layered Double Hydroxides: a Theoretical and Structural Model. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. 67, 1
- [45] Bravo S. J.J., Paez M. E.A. y Oyama. S.T. Intercalation of Decamolybdodicobaltate (III) Anion in Layered Double Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2004, 16, 1214-1225.
- [46] Hart Harold. *Química Organica*. 9a Ed. McGraw-Hill. México 1995. Pág.

ANEXOS

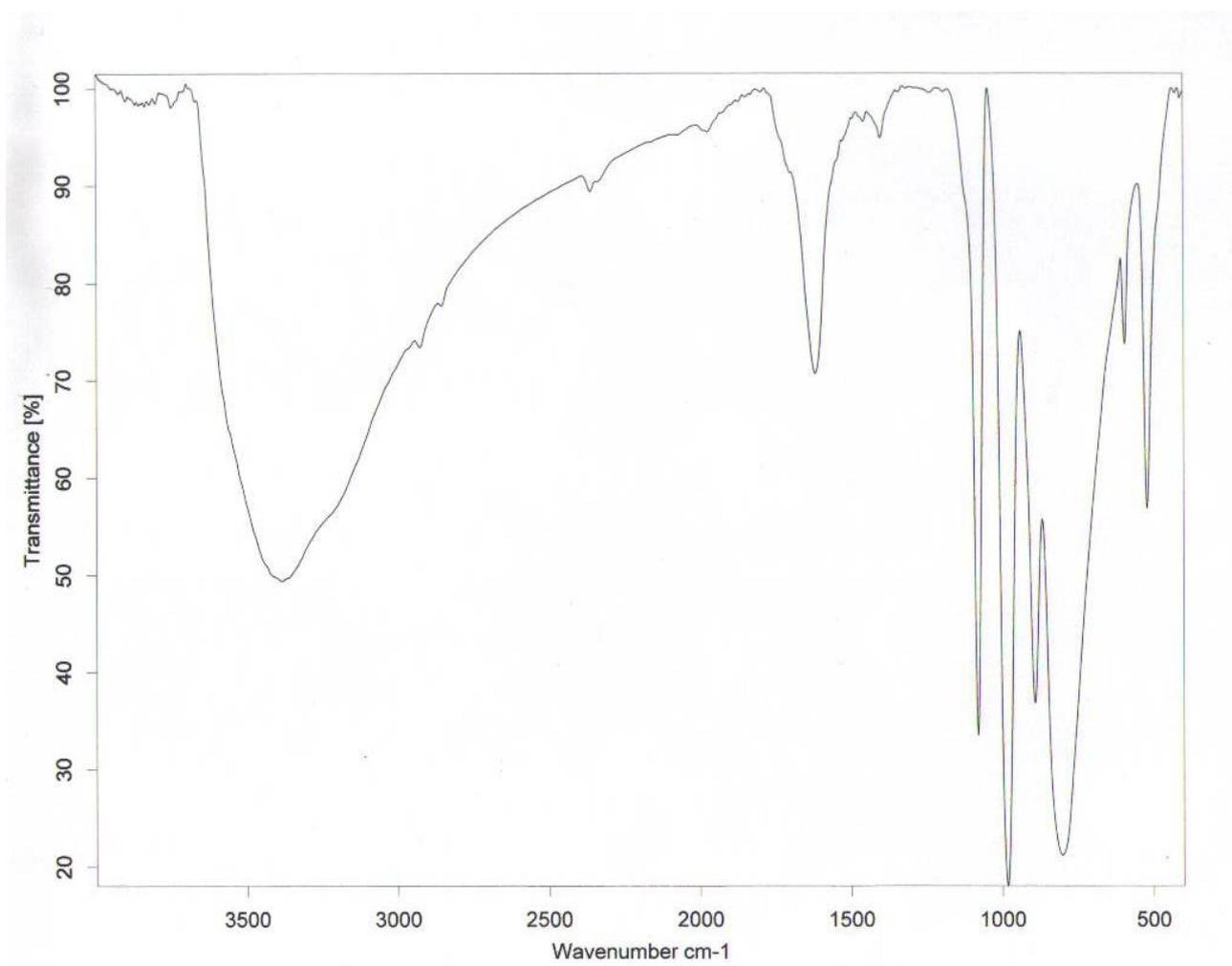
ANEXO 1

Cromato gramas de productos de reacción. Superior: con inhibidor.
Inferior: sin inhibidor.



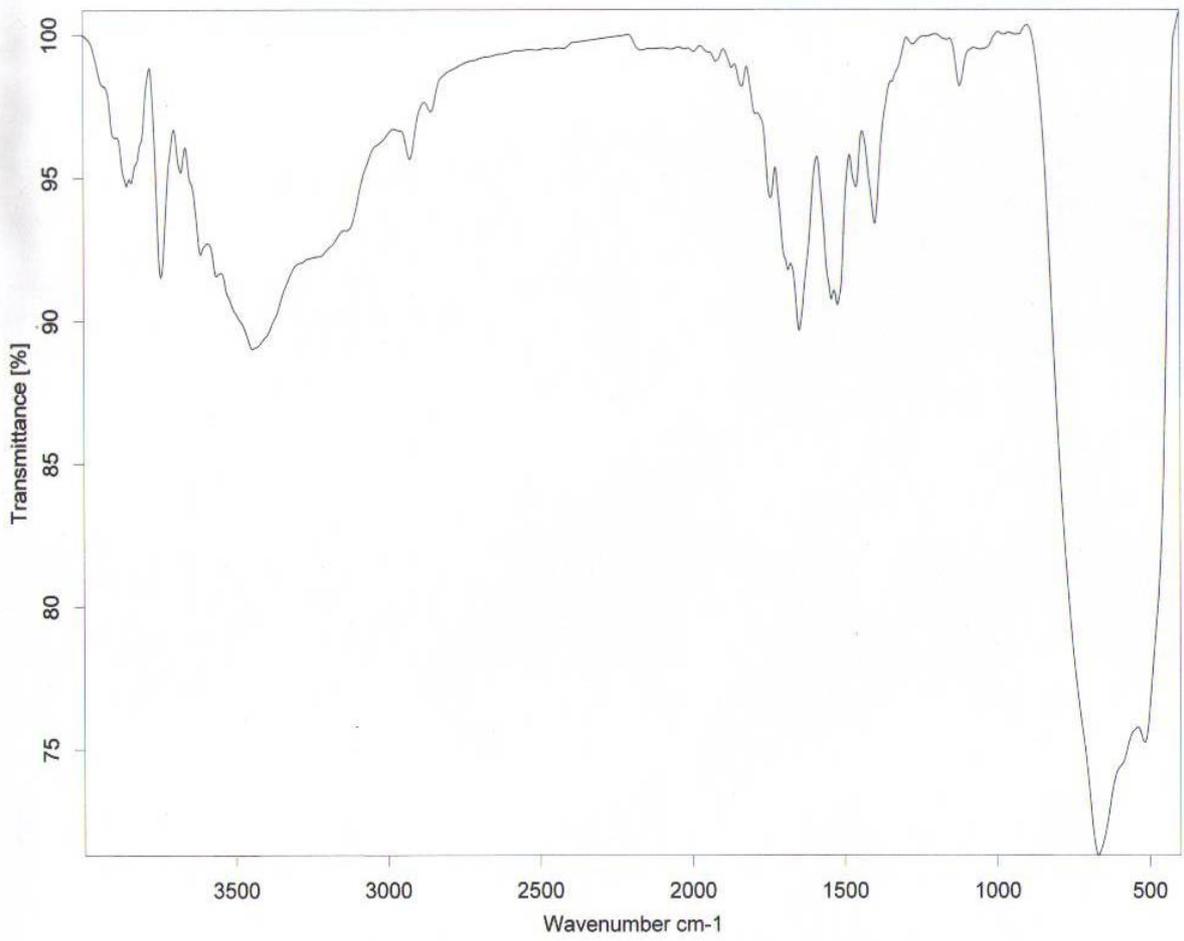
ANEXO 2

Infrarrojo del POM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$



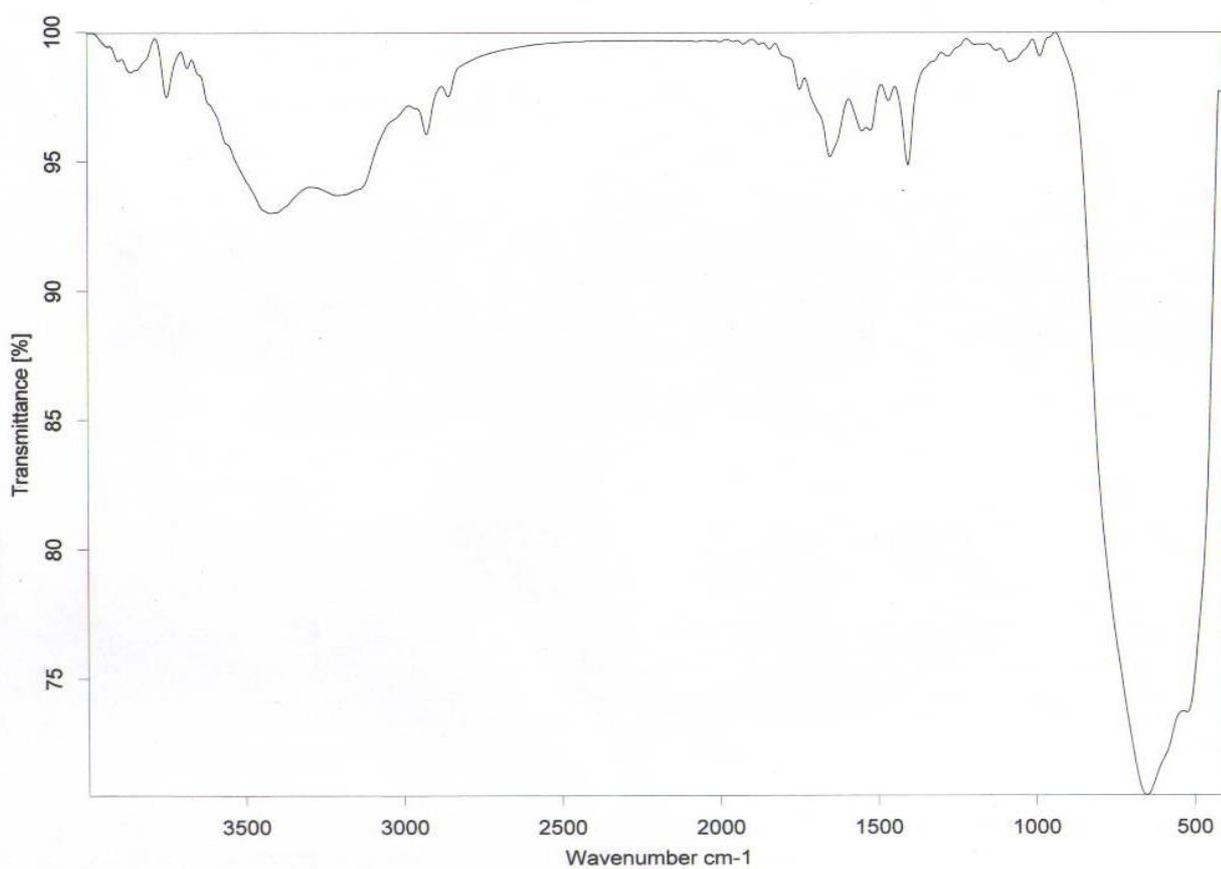
ANEXO 3

Infrarrojo del TiO₂



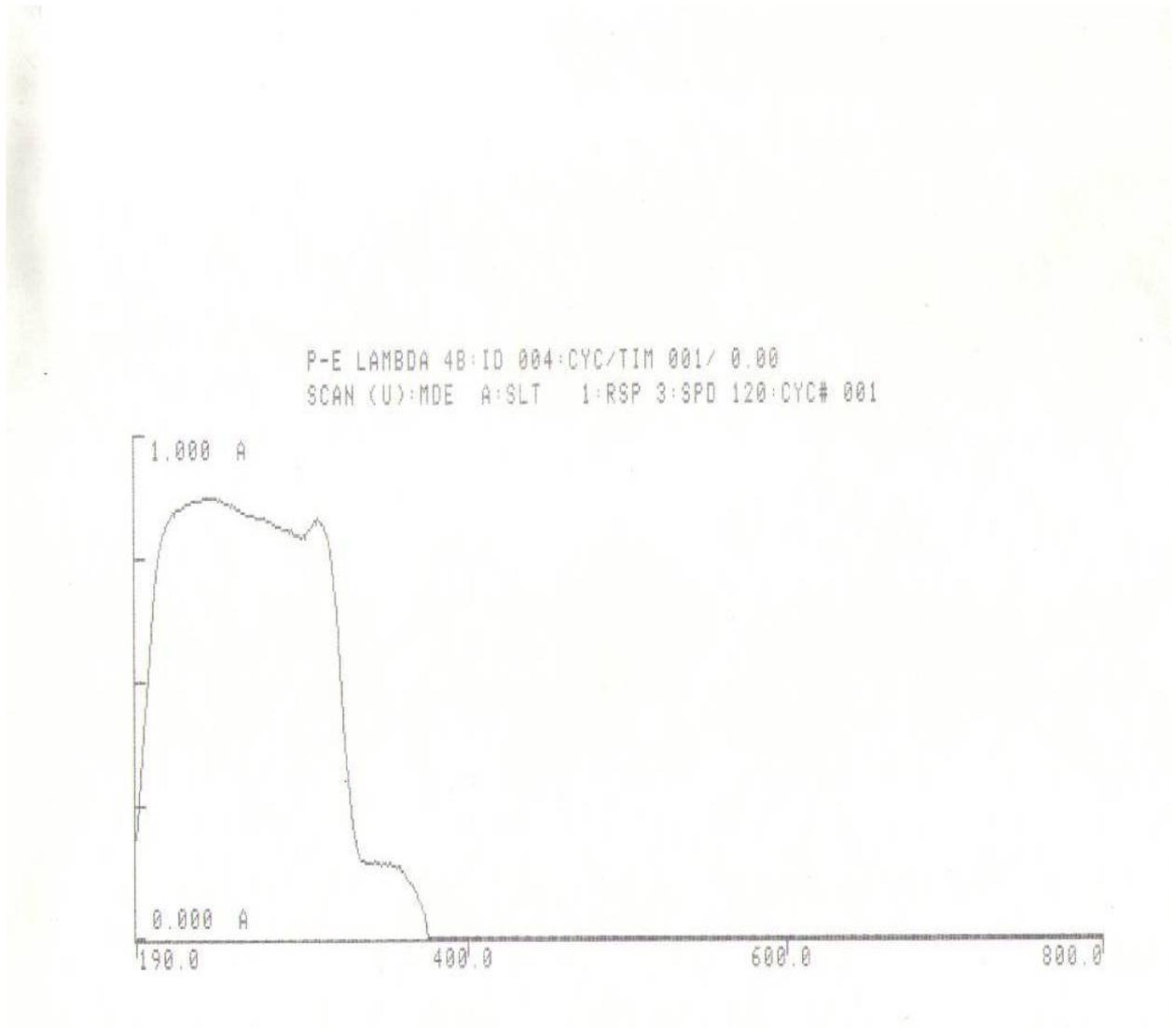
ANEXO 4

Infrarrojo del POM anclado en TiO_2



ANEXO 5

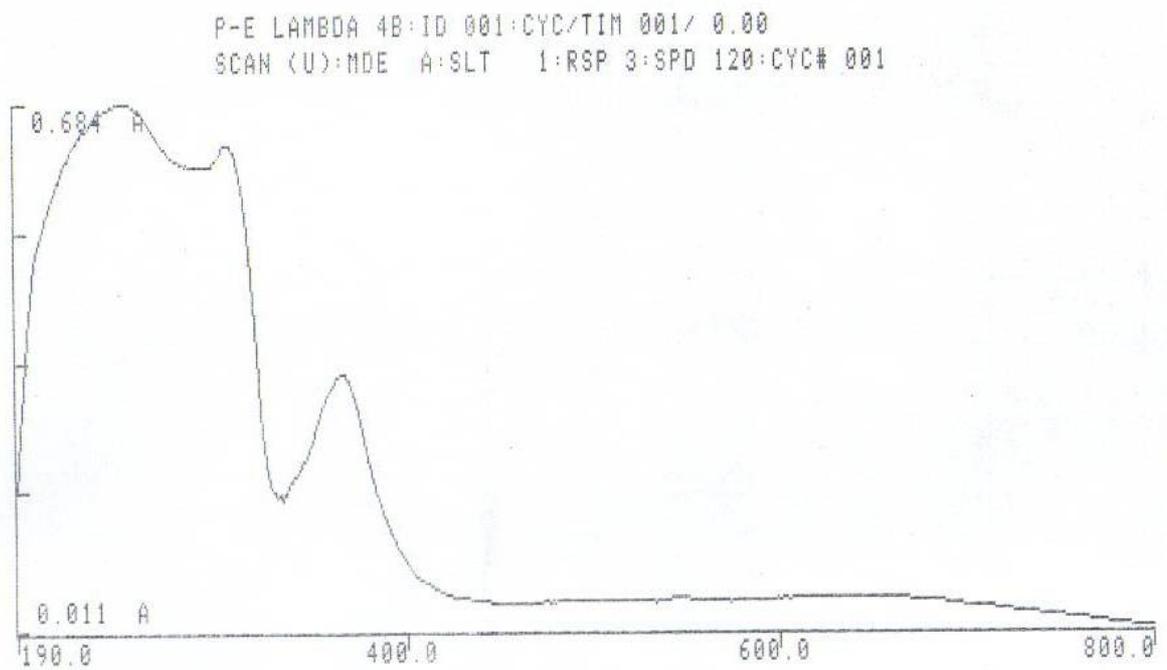
Espectro del TiO₂



LONGITUD DE ONDA, nm.

ANEXO 6

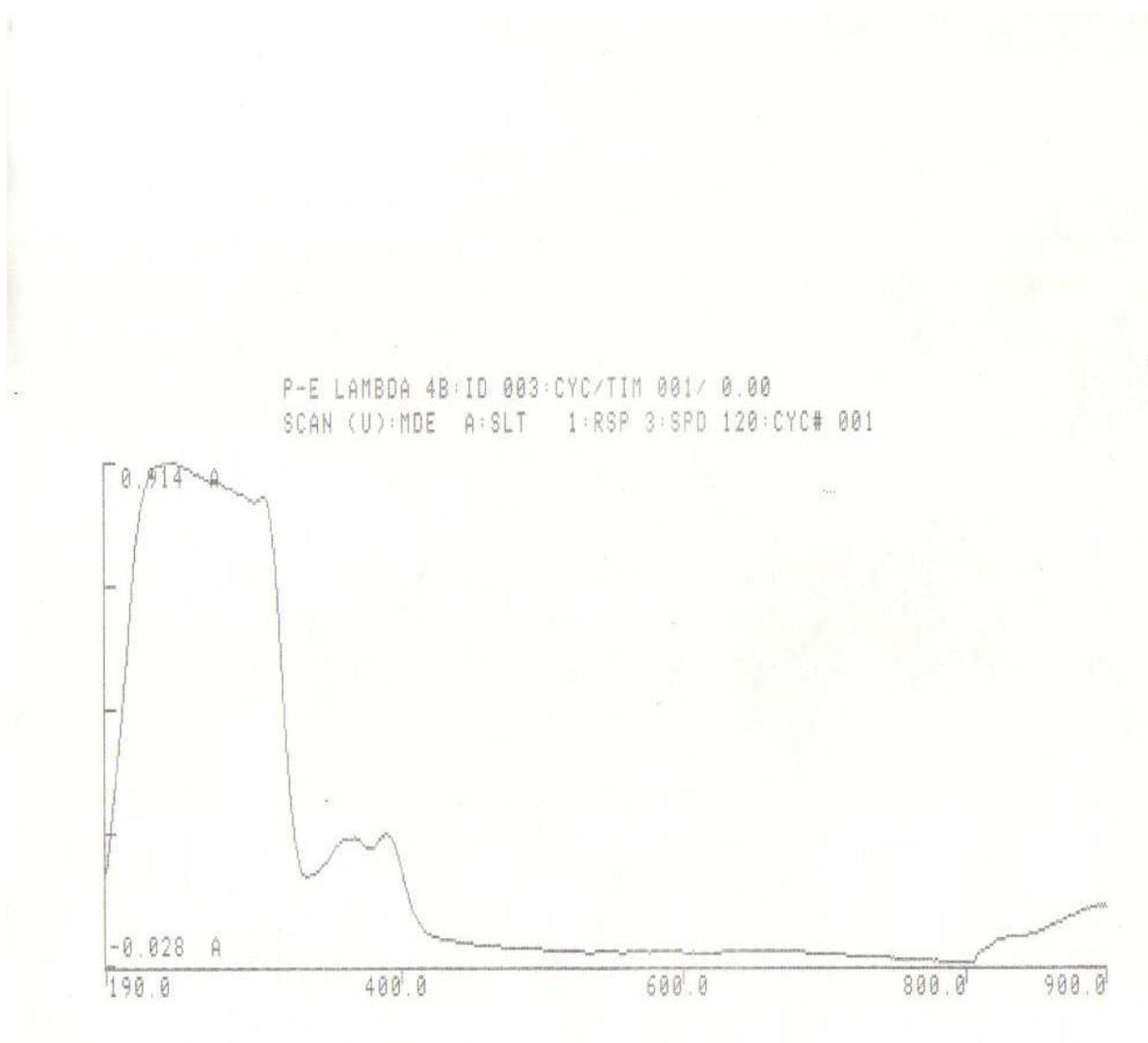
Espectro del Polioxometalato $H_3PW_{12}O_{40}$



LONGITUD DE ONDA, nm.

ANEXO 7

Espectro del POM anclado en TiO₂



LONGITUD DE ONDA, nm.