



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

# **Eliminación de ácidos oligocarboxílicos por Fotocatálisis Heterogénea y otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad  
de Buenos Aires en el área Química Física

**Carina Alicia Emilio**

**Directores de tesis:** Dra. Marta I. Litter  
Dr. Jorge F. Magallanes

**Lugar de trabajo:** Unidad de Actividad Química, Centro Atómico  
Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Buenos Aires, 2006

*A mi pequeña familia: Moris y el bebé*

## ÍNDICE

<i>Resumen en castellano</i> -----	2
<i>Resumen en inglés</i> -----	3
<i>Agradecimientos</i> -----	4

### **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN TEÓRICA-FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y OTRAS TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN**

<b>1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAOs) Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (FH)</b> -----	11
<b>1.2. SEMICONDUCTORES (SC)</b> -----	12
1.2.1. <i>Estructura electrónica</i> -----	12
1.2.2. <i>Formación de la barrera de Schottky</i> -----	14
<b>1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b> -----	16
1.3.1. <i>Fundamentos</i> -----	16
1.3.2. <i>Influencia del agregado de oxidantes o reductores a la FH</i> -----	19
<b>1.4. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES</b> -----	21
<b>1.5. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA</b> -----	21
1.5.1. <i>Tipo de fotocatalizador</i> -----	21
1.5.2. <i>Concentración de catalizador</i> -----	23
1.5.3. <i>Intensidad de la radiación (P)</i> -----	23
1.5.4. <i>pH</i> -----	24
1.5.5. <i>Potencial redox estándar</i> -----	25
1.5.6. <i>Temperatura</i> -----	26
1.5.7. <i>Concentración inicial de sustrato</i> -----	27
1.5.8. <i>Presencia de metales disueltos</i> -----	29
1.5.9. <i>Presencia de aniones inorgánicos</i> -----	29
<b>1.6. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA. REACCIONES FENTON Y TIPO FENTON</b> ---	30
1.6.1. <i>Reacción de Fenton térmica</i> -----	30
1.6.2. <i>Reacción de Foto-Fenton</i> -----	31
1.6.3. <i>Foto-ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)</i> -----	34
<b>1.7. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA</b> -----	35
<b>1.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	36

### **CAPÍTULO 2: DEGRADACIÓN DE ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA) POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA**

<b>2.1. INTRODUCCIÓN</b> -----	41
<b>2.2. PARTE EXPERIMENTAL</b> -----	47
2.2.1. <i>Degradación fotocatalítica heterogénea de EDTA con luz UV</i> -----	47
2.2.1.1. <i>Materiales</i> -----	47
2.2.1.2. <i>Experimentos fotocatalíticos</i> -----	47
2.2.1.3. <i>Determinaciones analíticas</i> -----	49
2.2.2. <i>Degradación fotocatalítica homogénea de EDTA con luz solar (sistemas</i>	

<i>ferrioxalato de Potasio y foto-Fenton)</i> -----	50
2.2.2.1. <i>Materiales</i> -----	50
2.2.2.2. <i>Experimentos de degradación de EDTA bajo luz solar</i> -----	50
2.3. <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> -----	51
2.3.1. <i>Elección de las condiciones experimentales</i> -----	51
2.3.2. <i>Degradación fotocatalítica de EDTA. Influencia de distintas variables</i> -----	52
2.3.2.1. <i>Ausencia de TiO<sub>2</sub>. Fotólisis de EDTA</i> -----	52
2.3.2.2. <i>Influencia de la presencia de O<sub>2</sub></i> -----	53
2.3.2.3. <i>Influencia del pH</i> -----	54
2.3.2.4. <i>Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> -----	56
2.3.2.5. <i>Adición de Fe(III)</i> -----	57
2.3.3. <i>Degradación fotocatalítica de EDTA sobre TiO<sub>2</sub>. Efecto de la concentración de EDTA. Determinación del modelo cinético</i> -----	58
2.3.4. <i>Degradación fotocatalítica de EDTA sobre TiO<sub>2</sub>. Mecanismo propuesto</i> -----	61
2.3.4.1. <i>Determinación de los productos de degradación por cromatografía líquida y electroforesis capilar</i> -----	61
2.3.4.2. <i>Caminos de reacción: mecanismo</i> -----	63
2.3.5. <i>Degradación de EDTA por Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea. Sistemas con adición de hierro</i> -----	73
2.3.5.1. <i>Sistema Heterogéneo</i> -----	73
2.3.5.1.1. <i>Influencia de la concentración de Fe(III)</i> -----	73
2.3.5.1.2. <i>Influencia de la concentración de Fe (III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> -----	76
2.3.5.1.3. <i>Intermediarios de reacción en la degradación fotocatalítica de EDTA. Detección de glicina y EDA con distintas relaciones Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> -----	79
2.3.5.2. <i>Degradación fotocatalítica homogénea de EDTA con luz solar: sistemas ferrioxalato de potasio (FeOx) y foto-Fenton</i> -----	80
2.3.5.2.1. <i>Influencia del pH</i> -----	83
2.3.5.2.2. <i>Influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> -----	84
2.3.5.2.3. <i>Influencia de la concentración de ferrioxalato</i> -----	85
2.3.5.2.4. <i>Autooxidación de Fe(III)-EDTA (experimentos sin ferrioxalato)</i> -----	86
2.3.5.2.5. <i>Influencia de la luz</i> -----	88
2.3.5.3. <i>Mecanismos posibles de degradación fotocatalítica homogénea y heterogénea de EDTA en presencia de Fe(III)</i> -----	90
2.3.5.4. <i>Mecanismo heterogéneo vs. homogéneo en la FH con TiO<sub>2</sub> en presencia de Fe(III)</i> -----	93
2.4. <b>CONCLUSIONES</b> -----	94
2.5. <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	95

### **CAPÍTULO 3: DEGRADACIÓN DE ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (NTA) POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

3.1. <b>INTRODUCCIÓN</b> -----	100
3.2. <b>PARTE EXPERIMENTAL</b> -----	103
3.2.1. <i>Materiales</i> -----	103
3.2.2. <i>Experimentos fotocatalíticos</i> -----	104
3.2.3. <i>Determinaciones analíticas</i> -----	105
3.3. <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> -----	106

3.3.1. Elección de las condiciones experimentales-----	106
3.3.2. Degradación fotocatalítica del NTA sobre TiO <sub>2</sub> . Determinación del modelo cinético-----	107
3.3.3. Degradación fotocatalítica de NTA sobre TiO <sub>2</sub> . Determinación de los productos de degradación por HPLC-----	109
3.3.4. Mecanismo de degradación del NTA: rutas propuestas-----	112
3.3.5. Degradación de NTA por Fotocatálisis Heterogénea. Adición de hierro-----	119
3.3.5.1. Degradación fotocatalítica de 4-CP mediada por complejos Fe(III)-NTA---	120
3.3.5.2. Mecanismos posibles de degradación fotocatalítica de NTA en presencia de Fe(III)-----	126
3.3.6. Toxicidad de los productos de degradación de EDTA y NTA-----	129
3.4. CONCLUSIONES-----	130
3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	130

## CAPÍTULO 4: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TiO<sub>2</sub> PLATINIZADOS

4.1. INTRODUCCIÓN-----	134
4.1.1. TiO <sub>2</sub> platinizado-----	135
4.2. PARTE EXPERIMENTAL-----	137
4.2.1. Materiales-----	137
4.2.2. Mediciones realizadas para la caracterización de las muestras-----	138
4.2.3. Preparación de los catalizadores-----	139
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	139
4.3.1. Preparación de los fotocatalizadores-----	140
4.3.2. Difracción de rayos X (DRX) -----	141
4.3.3. Medidas del área (BET) -----	145
4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) -----	148
4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)-----	153
4.3.6. Medidas de reflectancia difusa de la luz-----	155
4.3.7. Propiedades electrónicas de TiO <sub>2</sub> platinizados analizadas por TRMC-----	157
4.3.7.1 Resultados y Discusión de medidas de TRMC-----	159
4.4. CONCLUSIONES-----	166
4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	167

## CAPÍTULO 5: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE TiO<sub>2</sub> COMERCIALES PUROS Y PLATINIZADOS

5.1. INTRODUCCIÓN-----	172
5.2. PARTE EXPERIMENTAL-----	174
5.2.1. Materiales-----	174
5.2.2. Experimentos fotocatalíticos-----	174
5.2.3. Mediciones analíticas-----	175
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	175
5.3.1. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de EDTA con los catalizadores puros y platinizados-----	176
5.3.2. Comparación de la cinética de DFC de EDTA con P25 puro y platinizados---	181
5.3.3. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de NTA con los catalizadores	

<i>puros y platinizados</i> -----	184
<i>5.3.4. Cambio en el orden cinético de NTA con 0,5HB y evolución de los intermediarios con HB y 0,5 HB</i> -----	190
<i>5.3.4.1. Resultados de COT</i> -----	194
<b>5.4. CONCLUSIONES</b> -----	194
<b>5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	195

## **CAPÍTULO 6: USO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS PARA EL MODELADO Y LA OPTIMIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE EDTA Y NTA**

<b>6.1. INTRODUCCIÓN</b> -----	197
<b>6.2. CONCEPTOS TEÓRICOS</b> -----	199
<i>6.2.1. Diseño de experimentos</i> -----	199
<i>6.2.1.1. Diseño experimental full factorial de dos niveles</i> -----	199
<i>6.2.1.2. Diseño experimental Doehlert o diseño de celda uniforme</i> -----	201
<i>6.2.2. Análisis de la Varianza</i> -----	202
<i>6.2.2.1. Conceptos básicos de MANOVA</i> -----	202
<i>6.2.2.2. Regresión múltiple</i> -----	203
<i>6.2.2.3. Varianza</i> -----	203
<i>6.2.2.4. Tabla</i> -----	206
<i>6.2.3. Redes Neuronales Artificiales (ANNs)</i> -----	207
<b>6.3. TRABAJOS PUBLICADOS EN TAOs UTILIZANDO HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS</b> -----	210
<b>6.4. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EDTA Y NTA</b> -----	213
<i>6.4.1. Factores y niveles utilizados en la DFC de EDTA y NTA para los diseños experimentales full factorial y Doehlert</i> -----	214
<b>6.5. RESULTADOS DE LA DFC DE EDTA</b> -----	216
<i>6.5.1. MANOVA</i> -----	217
<i>6.5.2. Resultados de ANNs</i> -----	220
<b>6.6. RESULTADOS DE LA DFC DE NTA</b> -----	229
<i>6.6.1. MANOVA</i> -----	232
<i>6.6.2. Resultados de ANNs</i> -----	237
<b>6.7. CONCLUSIONES</b> -----	241
<b>6.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	242

## **CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES**

<b>7.1. INTERÉS DE ESTE ESTUDIO</b> -----	245
<b>7.2. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA TESIS</b> -----	246
<b>7.3. FACTIBILIDAD DE APLICACIÓN TECNOLÓGICA</b> -----	250

## Glosario

**ARNs:** Redes neuronales artificiales  
**COT:** Carbono orgánico total  
**4-CP:** 4-clorofenol  
**DFC:** Degradación fotocatalítica  
**DRX:** Difracción de rayos x.  
 **$\epsilon$ :** Coeficiente de absortividad molar  
 **$\zeta_0$ :** Eficiencia fotónica inicial  
**EDS:** Espectroscopía de energía dispersiva  
**EDTA:** Ácido etilendiamintetraacético  
**[EDTA]<sub>0</sub>:** concentración inicial de EDTA  
**FF:** Foto-Fenton  
**FH:** Fotocatálisis heterogénea  
**Gly:** Glicina  
**IDA:** Ácido iminodiacético  
**L-H:** Langmuir-Hinshelwood  
**NTA:** Ácido nitritotriacético  
**NPOC:** Carbono orgánico no purgable  
 **$P_0$ :** Flujo fotónico incidente  
 **$pH_0$ :** pH inicial  
 **$S_{BET}$ :** Área Bet  
**SC:** semiconductor  
**SEM:** Microscopía electrónica de barrido  
**TAOs:** Tecnologías avanzadas de oxidación  
**[TiO<sub>2</sub>]:** concentración de dióxido de titanio  
**TRMC:** Conductividad de microondas resueltas en el tiempo  
**TEM:** Microscopía electrónica de transmisión

# Eliminación de ácidos oligocarboxílicos por Fotocatálisis Heterogénea y otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación

## *Resumen*

En esta tesis se estudió la degradación fotocatalítica (DFC) en fase homogénea y heterogénea (FH) con  $\text{TiO}_2$  de los ácidos carboxílicos etilendiaminotetraacético (EDTA) y nitrilotriacético (NTA).

Se analizó el efecto de diferentes condiciones experimentales (presencia de  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$ , caudal de  $\text{O}_2$ , pH, etc.) y del agregado de oxidantes adicionales al sistema fotocatalítico (tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ ) en la velocidad y mecanismos de reacción de los ácidos mencionados.

Se sintetizaron  $\text{TiO}_2$  platinizados partiendo de sus precursores puros de tres marcas comerciales de  $\text{TiO}_2$  y los mismos se caracterizaron desde el punto de vista de su estructura y actividad fotocatalítica. Los resultados de DFC de EDTA y NTA con  $\text{TiO}_2$  platinizados, se compararon con los obtenidos para las muestras puras. Se propusieron rutas de DFC a partir de la determinación cuali- y cuantitativa de los productos de reacción generados.

Se estudió también la DFC de EDTA por Fotocatálisis Homogénea mediante el reactivo ferrioxalato de potasio con peróxido de hidrógeno bajo irradiación solar, analizando el efecto de distintas variables sobre la velocidad de reacción.

Finalmente se estudió la influencia de los complejos  $\text{Fe}^{3+}\text{-NTA}$  sobre la DFC de 4-clorofenol (4-CP) en presencia de  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV.

Por otra parte, la DFC heterogénea de EDTA y NTA se modeló semiempíricamente, utilizando herramientas quimiométricas tales como diseños de experimentos, análisis de la varianza y redes neuronales artificiales.

**Palabras claves:** Fotocatálisis Heterogénea, Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), Ácido Etilendiaminotetraacético, Ácido Nitrilotriacético,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  platinizados, Quimiometría, Redes Neuronales Artificiales.



# Elimination of oligocarboxylic acids by Heterogeneous Photocatalysis and other Advanced Oxidation Technologies

## *Summary*

In this thesis, the photocatalytic degradation (DFC) of the carboxylic acids ethylenediaminetetraacetic (EDTA) and nitrilotriacetic (NTA) was studied in homogeneous and heterogeneous phase with  $\text{TiO}_2$  (FH).

The effect of different experimental conditions (presence of  $\text{N}_2$  or  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  flow, pH, etc.) and the incorporation of additional oxidizing agents (such as  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}$  plus  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in the FH rate and reaction mechanisms were analyzed.

Platinized  $\text{TiO}_2$  were synthesized starting from three pure  $\text{TiO}_2$  commercial brands, all samples were structurally, and photocatalytically characterized. The results of EDTA and NTA photocatalytic degradation with platinized  $\text{TiO}_2$  were compared with those obtained with the pure samples. Qualitative and quantitative determination of reaction intermediates and products allowed proposing detailed degradation routes.

EDTA photocatalytic degradation by Homogeneous Photocatalysis using potassium ferrioxalate with  $\text{H}_2\text{O}_2$  under solar irradiation was also studied. The effect of different variables in the reaction rate was also analyzed.

Finally, the influence of the  $\text{Fe}^{3+}$ -NTA complex on the 4-chlorophenol (4-CP) photocatalytic degradation with  $\text{TiO}_2$  under UV irradiation was studied.

In addition, the heterogeneous photocatalytic degradation of both EDTA and NTA was semiempirically modeled, using chemometric tools such as experimental designs, analysis of the variance and Artificial Neural Networks.

**Key words:** Heterogeneous Photocatalysis, Advanced Technologies of Oxidation (AOTs), Ethylenediaminetetraacetic acid, Nitrilotriacetic acid,  $\text{TiO}_2$ , Platinized  $\text{TiO}_2$ , Chemometry, Artificial Neural Networks.

## **AGRADECIMIENTOS**

Ante todo, quiero agradecer a mis Directores de tesis sin cuyo apoyo y estímulo no hubiera sido posible la realización de esta tesis. A la Dra. Marta I. Litter y el Dr. Jorge F. Magallanes por proveerme en los años pasados de guía, enseñanza y libertad al mismo tiempo. Sus puertas estuvieron siempre abiertas y siempre estuvieron dispuestos a brindarme su tiempo para orientarme en mi formación y para la discusión de resultados. En especial, quiero agradecer a Marta a quien aprecio por sobre todas las cosas y sin cuyo estímulo permanente para mi crecimiento profesional, no hubiera sido posible la realización de muchas actividades académicas que contribuyeron inmensamente en mi formación. A los dos, gracias!

A la Dra. Mabel Tudino, mi consejera de estudios por su calidez y disposición siempre que necesité su consejo en los asuntos relacionados a la elaboración de esta tesis.

A ANPCyT, CONICET, CNEA y Fundación Antorchas por el apoyo económico recibido que me permitieron llegar a Buenos Aires desde La Pampa (desde Luan Toro!) para poder capacitarme en dos unidades académicas tan prestigiosas como CNEA y UBA.

A las Licenciadas Rosana E. Ferreyra, Paola Babay y Raquel Gettar por las mediciones de los intermediarios de EDTA por HPLC y electroforesis capilar,

A Gabriela Leiva por la realización de los difractogramas y porque siempre estuvo dispuesta a ayudarme con mis dudas.

A los Dres. Colón y Navío por las imágenes SEM y TEM de  $\text{TiO}_2$ ,

Al Dr. C. Colbeau Justin por las mediciones de TRMC de  $\text{TiO}_2$  platinizados

Al personal de la biblioteca del CAC, en especial a Cristina y Laura por su invaluable paciencia!

Al Dr. Alberto Regazzoni porque desinteresadamente siempre estuvo dispuesto a resignar un poco de su tiempo para orientarme en la búsqueda de datos y discusión de algunos resultados.

A los amigos que encontré en CNEA con quienes en simultáneo a la realización de esta tesis, he disfrutado de innumerables momentos felices:

a Rosana por allanarme el camino cuando recién llegué a Buenos Aires y no conocía a nadie,

al Sr. Horacio Soler por su ayuda (no sólo cuando necesitaba cambiar el tubo de  $\text{O}_2$ !), también por su amistad y su ayuda,

a mis dos compañeros fotocatalíticos “Rulos” (Martín) y Nati, a quienes adoro por ser tan buena gente y porque encontrarlos siempre hizo más amenas las horas del trabajo.

Por último quiero agradecer a todos los que me alentaron y estuvieron conmigo. A mi familia, en especial a mi mamá a quien admiro profundamente. Gracias por enseñarme las cosas más importantes de la vida y por tantas otras cosas que no podría enumerar viejita querida!; a Mariela, mi hermana del alma y a mi Gu, por estar siempre, por ser mi sostén, mi sol y mi vida!

# Capítulo 1

---

## Introducción Teórica

### Fotocatálisis Heterogénea y otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación

#### 1. 1. PRINCIPIOS BÁSICOS. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAOs) Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (FH)

Las TAOs [1,2] están basadas en procesos fisicoquímicos que producen profundos cambios en la estructura de especies químicas. El concepto lo establecieron inicialmente Glaze y col. [3,4], quienes definieron las mismas como procesos que involucran la generación y el uso de especies transitorias *potentes*<sup>1</sup>, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Esta especie puede generarse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. El radical  $\text{HO}^\bullet$  posee una alta eficiencia para la oxidación de materia orgánica porque puede atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos (su potencial de reducción es de + 2,80 V<sup>2</sup>) y reacciona  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos tales como el  $\text{O}_3$ . En algunas TAOs (como en la FH) pueden producirse también otras especies activas, como el radical superóxido,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , y su ácido conjugado, el radical hidroperoxilo,  $\text{HO}_2^\bullet$ , pero estas especies son menos oxidantes que los radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

Las TAOs pueden dividirse en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, y algunas de ellas se muestran en la Tabla 1.1.

---

<sup>1</sup> Esta definición es por supuesto comprensible si definimos *potencia* como poder oxidante.

<sup>2</sup> Los potenciales citados en esta Tesis serán siempre potenciales de reducción y se referirán al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

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

**Tabla 1.1.** *Tecnologías Avanzadas de Oxidación.*

En esta tesis, las TAOs utilizadas fueron FH, FH/peróxido de hidrógeno, reacciones de FH/Foto-Fenton y FH/tipo foto-Fenton. Sin embargo, se hará referencia a otras TAOs tales como ozonización, fotólisis, etc.

La IUPAC [5, 6] define la fotocatalisis como el cambio en la velocidad química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia – el fotocatalizador – que absorbe luz y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción. Por su parte, el estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios de reacción y regenerándose luego de cada ciclo de tales interacciones.

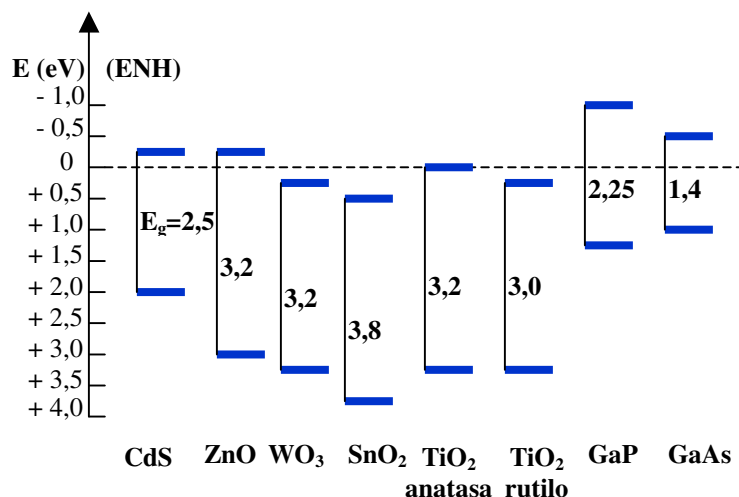
En la siguiente sección describiremos brevemente las propiedades más importantes de los semiconductores usados como fotocatalizadores en la FH. Posteriormente, explicaremos exhaustivamente el proceso fotocatalítico heterogéneo.

## **1.2. SEMICONDUCTORES (SC)**

### **1.2.1. Estructura electrónica**

Los SC de interés en fotocatalisis son sólidos (óxidos o calcogenuros) en los cuales los átomos se disponen formando una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros átomos vecinos, extendiéndose por toda la red. Esto último da lugar a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas separadas de estados electrónicos permitidos. La banda de energía más alta ocupada por electrones se llama banda de valencia (BV), y a un nivel energético mayor se encuentra la banda no ocupada de más baja energía, llamada banda de conducción (BC). El

intervalo de energías situado entre la BC y la BV se denomina *band gap*<sup>3</sup>. La Figura 1.1 muestra los *band gaps* de algunos SC. En las bandas pueden, además, existir entidades llamadas huecos o agujeros, que son niveles vacíos en la bv (es decir, una unión de valencia que ha perdido un electrón) [17].



**Figura 1.1.** Posición relativa de los bordes de las BC y BV de algunos SC en solución acuosa a pH=1. Modificación de ref. [7].

En la Figura se muestran los valores de *band gap* de las dos formas cristalográficas de TiO<sub>2</sub> más comunes y más usadas en fotocatalisis heterogénea: anatasa (3,23 eV, correspondiente a 384 nm) y rutilo (3,02 eV, correspondiente a 411 nm).

El potencial electroquímico de los electrones en un sólido (metal, semiconductor o aislante) o en una solución de electrolito se define como energía de Fermi ( $E_F$ ). Todos los niveles energéticos situados por debajo de  $E_F$  estarán ocupados por electrones mientras que todos los niveles situados por encima estarán desocupados. La posición de  $E_F$  con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  se localiza dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, se ubica en la región del *band gap*.

<sup>3</sup> “*band gap*” es el nombre más comúnmente utilizado para designar el intervalo de energías prohibidas en un material semiconductor. Dado que aún no existe acuerdo en la IUPAC sobre su denominación en castellano, en el presente trabajo se adoptará la expresión en inglés. Una traducción aproximada sería “brecha interbanda”.

Un “semiconductor degenerado” es un material al cual se le ha adicionado una gran densidad de electrones en la banda de conducción o una gran densidad de huecos en la banda de valencia. La adición de electrones o huecos puede realizarse por dopado con iones metálicos donores o aceptores, respectivamente. De esta manera, los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos de acuerdo a la naturaleza de los portadores de carga mayoritarios:

**tipo n:** el sólido está dominado por donores y el número de electrones en la BC sobrepasa al número de huecos en la BV. Los electrones son aquí los portadores de carga mayoritarios y los huecos los minoritarios (a este tipo pertenece el  $\text{TiO}_2$ ).

**tipo p:** el sólido está dominado por aceptores y el número de huecos sobrepasa al número de electrones. Los portadores de carga mayoritarios son los huecos y los electrones los minoritarios.

En estos casos, el nivel de Fermi se corre a valores más negativos y menos negativos respectivamente.

Por otra parte, cuando se ponen en contacto dos materiales, por ejemplo un semiconductor y una fase líquida, gaseosa o metálica, se produce una redistribución de cargas eléctricas hasta el equilibrio, el cual se alcanza cuando los niveles de Fermi se igualan. Cuando el SC se pone en contacto con la otra fase, se produce la transferencia de portadores de carga (electrones en el caso de los semiconductores de tipo n) que genera un gradiente de potencial entre ambas fases, provocando la formación de una capa de carga espacial. Esto último causa un corrimiento en el potencial electrostático que induce el doblado de las bandas del SC. El potencial de banda plana ( $V_{fb}$ , potencial de la BV o de la BC) se define como el potencial al cual no existe exceso de carga en el semiconductor y no hay campo eléctrico ni región de carga espacial, de tal forma que no hay doblado de bandas.

Como en una partícula pequeña (como las de  $\text{TiO}_2$  que hemos empleado en esta tesis) el doblado de bandas es leve [8], todos los potenciales estarán referidos al  $V_{fb}$ .

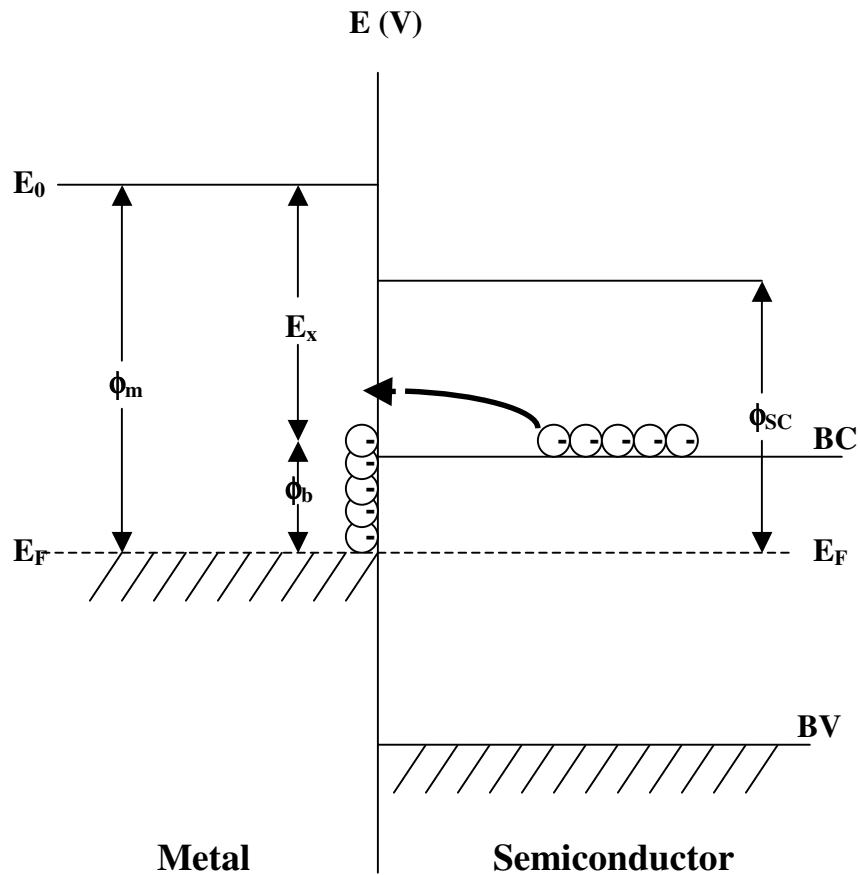
### ***1.2.2. Formación de la barrera de Schottky***

Cuando un metal y un SC de tipo n se ponen en contacto, debido a sus diferentes posiciones del nivel de Fermi y a la mayor función de trabajo<sup>4</sup> del metal ( $\phi_m$ ) con respecto a la

---

<sup>4</sup> La función de trabajo es el trabajo necesario para alejar hasta el infinito a un electrón desde el nivel más bajo de los electrones libres de un metal o un SC.

del SC ( $\phi_{SC}$ ), se produce la migración de electrones desde éste hacia el primero, hasta la igualación de los dos niveles de Fermi (Figura 1.2.). Como resultado de la migración de electrones hacia el metal, la superficie del mismo adquiere un exceso de carga negativa, mientras que el SC adquiere un exceso de carga positiva.



**Figura 1.2.** Esquema de la formación de la barrera de Schottky.

La barrera formada en la interfaz metal-semiconductor es llamada barrera de Schottky ( $\phi_b$ ) y la “altura” de esa barrera está dada por:

$$\phi_b = \phi_m - \phi_{SC} \quad (1.1)$$

La afinidad electrónica es la energía intercambiada cuando un átomo neutro, gaseoso, y en su estado fundamental, capta un electrón y se convierte en un ión mononegativo [9].  $E_x$  es la afinidad electrónica medida desde la banda de conducción al nivel más bajo del semiconductor y  $E_0$  es el nivel de energía del electrón en el vacío.

### 1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

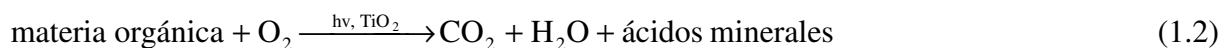
#### 1.3.1. Fundamentos

La FH es un proceso fotocatalítico que tiene lugar sobre o en las proximidades de una interfaz [10] (en nuestro caso, interfaz sólido-líquido). Por absorción de un fotón de energía igual o mayor que  $E_g^5$ , un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción con la generación simultánea de un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia (Figura 1.3). La vida media del par electrón-hueco formado,  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ , se encuentra en el rango de los nanosegundos y en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas en la superficie de la partícula o cercanas a ella (Figura 1.3, procesos c y d) [28].

Los pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$  ( $-$  y  $+$  en la Figura 1.3), que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie pueden quedar atrapados en estados superficiales o recombinarse tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b respectivamente). En este último proceso (denominado recombinación no radiativa), se disipa energía en forma de calor. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante (A) y el reductor (D). Para que un fotocatalizador sea efectivo, los procesos interfaciales de transferencia que involucran al  $e_{bc}^-$  y  $h_{bv}^+$  deben competir eficientemente con los procesos de desactivación que implican la recombinación de los mismos [11].

Cuando existen moléculas orgánicas, el proceso global y último de la FH será la oxidación completa, conduciendo a la mineralización del compuesto.

En forma general:

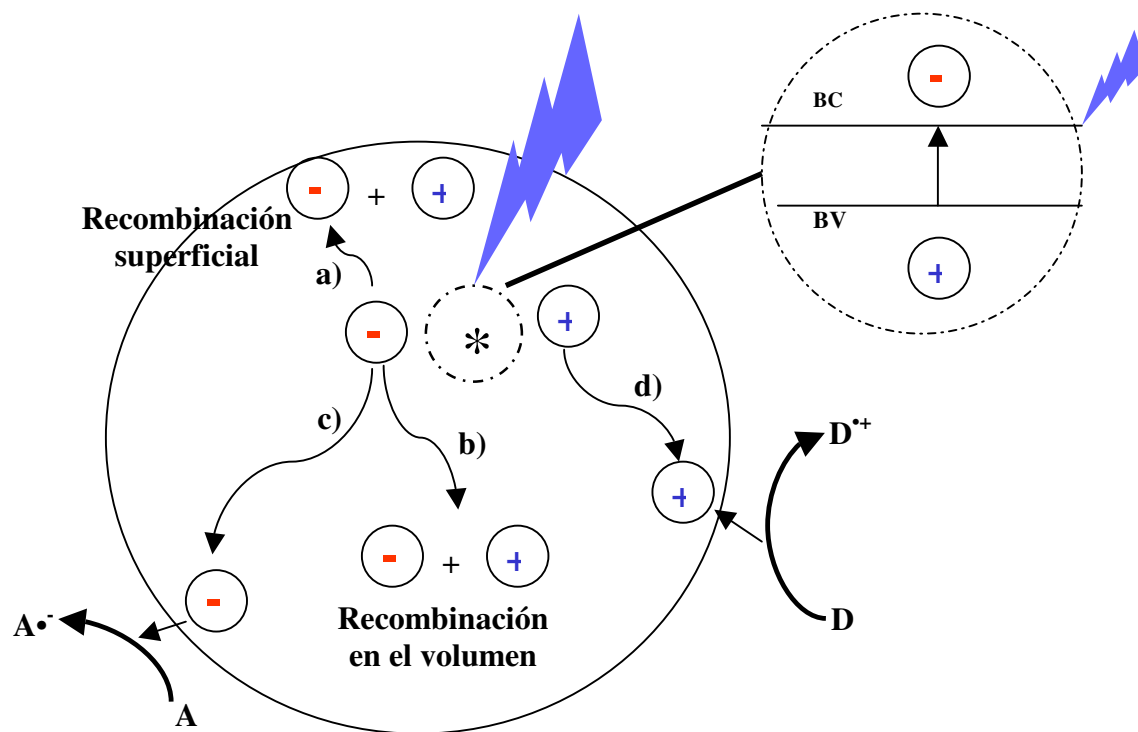


El caso de especies inorgánicas es distinto y se analizará más adelante.

---

<sup>5</sup> Para producir el par electrón-hueco, la radiación incidente debe ser de una longitud de onda ( $\lambda$ )  $\leq$  a la calculada por la ecuación de Planck ( $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ ) donde:  $h$  = ctte. de Plank,  $c$  = veloc. de la luz y  $E_g$  = Energía del *band gap*.





**Figura 1.3.** Fotoexcitación esquemática en un SC seguida por eventos de decaimiento.

El proceso general de una fotorreacción sensibilizada por un semiconductor en suspensión acuosa se puede expresar de la siguiente manera:



Luego estos pares migran hacia la superficie y dan lugar a reacciones redox:

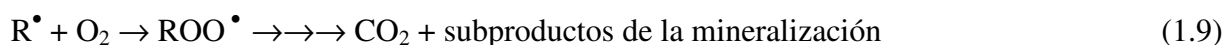


En esta tesis, D serán los ácidos oligocarboxílicos nitrogenados etilendiaminotetraacético (EDTA) y nitrilotriacético (NTA) o sus derivados formados en camino a la mineralización.

D y A pueden estar o no adsorbidos al TiO<sub>2</sub>, pero seguramente deben estar muy próximos a la interfaz. Existe una gran controversia sobre si las reacciones ocurren verdaderamente en la interfaz o en la solución. Según Serpone y col. [12], los radicales HO• pueden reaccionar con sustratos de cuatro maneras posibles: a) con ambas especies adsorbidas en el SC, b) con el sustrato adsorbido y el radical libre en solución, c) con el HO• ligado a la superficie y el sustrato en solución y d) con ambas especies en solución.

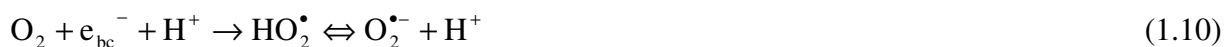
Los huecos formados en la banda de valencia poseen un potencial redox adecuado para oxidar algunos sustratos presentes en la interfaz (S), incluyendo moléculas de agua adsorbidas que generan radicales HO• (Ec. 1.4), los cuales pueden mediar también en la oxidación (Ec. 1.6). Las ecuaciones 1.5 y 1.6 indican que la oxidación de D puede ocurrir por huecos o por ataque de HO•. El primer caso es simplemente una reacción de transferencia de electrones de D al h<sup>+</sup>. El ataque del HO• puede ocurrir por tres caminos principales: a) abstracción de hidrógeno α, b) adición o sustitución de OH, y c) transferencia de electrones. Generalmente, el primer paso en la degradación de compuestos alifáticos es la abstracción de H-α (si éste existe en la molécula) [13,14,15,16,17], mientras que si el compuesto posee grupos aromáticos, puede ocurrir hidroxilación del anillo, con la posterior apertura del mismo por sucesivos ataques de HO•, dando lugar a estructuras conjugadas o ácidos orgánicos simples.

Una vez que el donador D cede su electrón al hueco, el radical formado (D<sup>•+</sup>=R•) puede dimerizarse (Ec. 1.8) o reaccionar con O<sub>2</sub> para producir radicales de tipo peroxilo (Ec. 1.9) y seguir oxidándose en una serie de etapas oscuras, a través de la formación de intermediarios, pudiendo llegar a la mineralización completa:



En la práctica, la mineralización de un compuesto orgánico se evalúa determinando la cantidad de carbono orgánico total (COT) o su variante carbono orgánico no purgable (NPOC).

Por otro lado, en la mayoría de las reacciones de oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, A es O<sub>2</sub> disuelto, que se transforma en el anión radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y que posteriormente conduce a la formación adicional de HO• [18,19]:



A puede ser también un metal ( $\text{M}^{n+}$ ) con potencial redox conveniente para pasar a otro estado de oxidación:



### 1.3.2. Influencia del agregado de oxidantes o reductores a la FH

El uso de  $\text{O}_2$  es imprescindible para la oxidación de compuestos orgánicos por FH, ya que en ausencia del mismo la reacción catódica sería la producción de hidrógeno a partir de protones provenientes de sustratos orgánicos, reacción muy poco eficiente [20].



Como se ha visto, el oxígeno favorece la oxidación actuando como un efectivo atrapador de electrones (Ec. 1.10), lo cual reduce la recombinación entre el par electrón-hueco. La Ec. 1.9 también contribuye a la oxidación.

Algunas especies agregadas pueden acelerar las reacciones FH. En el caso del hierro,

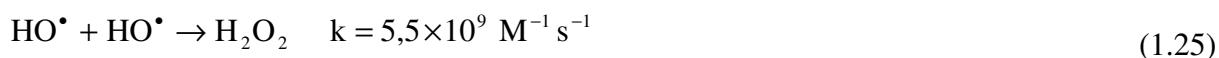
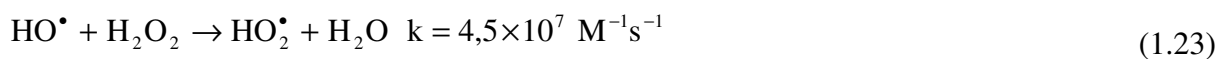
éste es también un eficiente atrapador de electrones de acuerdo a la Ec. general 1.19. Además, puede participar en procesos fotoquímicos homogéneos de tipo foto-Fenton y relacionados (sección 1.6). La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de hierro disuelta, hasta una determinada concentración de hierro a partir de la cual la eficiencia disminuye debido a un efecto de filtro interno que bloquea la absorción de luz por el SC. Para valores de pH por encima de 4, el hierro puede formar precipitados de especies oxigenadas, que reducen la transmisión de la radiación y la disponibilidad de hierro en solución [21, 22].

En presencia de Fe (III ó II) los radicales  $R^\bullet$  también pueden reaccionar de acuerdo a las siguientes ecuaciones [23,24]:



La presencia de  $Fe^{3+}$  o  $Fe^{2+}$  puede dar lugar también a la generación de  $HO^\bullet$  adicionales como se mostrará en la sección 1.6.

Otro aditivo muy usado es el agua oxigenada, que puede usarse en forma individual o simultánea con el Fe. El  $H_2O_2$  puede actuar como atrapador de electrones y huecos (Ecs.1.15 y 1.16), generando  $HO^\bullet$  adicionales. Un aumento de la concentración de  $H_2O_2$  produce un aumento de la velocidad de degradación de un compuesto orgánico debido a la formación de un mayor número de radicales  $HO^\bullet$ ; sin embargo, por encima de ciertas concentraciones, la velocidad es afectada negativamente. Esto se atribuye a que el  $H_2O_2$  y el  $HO_2^\bullet$  son atrapadores de  $HO^\bullet$  [25], y a la recombinación de radicales  $HO^\bullet$  de acuerdo a las siguientes ecuaciones [26]:



Cuando los dos reactivos se agregan simultáneamente, operan distintos mecanismos derivados de los anteriores, especialmente los de foto-Fenton, que serán exhaustivamente analizados en la sección 1.6.

#### ***1.4. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES***

En los últimos años, se ha incrementado significativamente el interés por las TAOs, especialmente la FH, debido a sus posibles aplicaciones ambientales en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua o aire. La sensibilización con partículas de semiconductores es la base, además, de otras aplicaciones potenciales como las celdas fotoelectroquímicas, la producción de hidrógeno por reducción o disociación del agua, la fotorreducción de nitrógeno y dióxido de carbono, procesos fotosintéticos orgánicos (síntesis de compuestos por vía fotoquímica), fotodestrucción de células cancerígenas, bacterias y virus, etc. [19].

Para la destrucción de contaminantes, la fotocatalisis con semiconductores aparece como un método alternativo a los convencionales de incineración, digestión de barros activados, digestión anaeróbica o tratamientos fisicoquímicos tradicionales. La FH ha sido usada exitosamente en el tratamiento de contaminantes gaseosos, y ya se están comercializando los desarrollos para tratamiento de efluentes acuosos [27]. La posibilidad del aprovechamiento de la energía solar para la activación del semiconductor hace al método aún más tentador. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que la eficiencia fotocatalítica, definida como degradación del sustrato por fotón absorbido por el SC (ver sección 1.7), es muy baja y depende de las condiciones de reacción y del sustrato químico a tratar. Por ello, su aplicación debería evaluarse con cuidado y, en los casos pertinentes, combinarse con métodos convencionales más económicos como los biológicos. La mayoría de las TAOs pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala.

#### ***1.5. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA***

La FH es un proceso muy complejo que, como se ha mencionado, ocurre en la interfaz SC-solución o en su cercanía. Por lo tanto, existirán factores dependientes de la naturaleza de ambas fases que afectarán la velocidad de la reacción fotocatalítica.

##### ***1.5.1. Tipo de fotocatalizador***

Los requisitos que debe cumplir un SC para su aplicación práctica en la FH son los siguientes [28]:

- 1) ser fotoactivo,
- 2) ser capaz de utilizar luz visible o del UV-cercano,

- 3) ser biológica y químicamente inerte en el medio de reacción,
- 4) ser fotoestable, es decir, no modificar su estructura física o química bajo irradiación luminosa a la longitud de onda de trabajo,
- 5) ser económico.

El  $\text{TiO}_2$  satisface todos estos requisitos y, sin ninguna duda, es el más usado en fotocatalisis. Sin embargo, su eficiencia no es muy alta, debido a la recombinación de los huecos y electrones y a la falta de absorción en el espectro visible. Por ello, las investigaciones en la búsqueda del mejoramiento de sus propiedades y en el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes son, al presente, un campo de extensa actividad. Para aumentar su eficiencia, el  $\text{TiO}_2$  ha sido modificado por dopado con metales de transición o nobles (Fe, Pt) [29], y con  $\text{N}_2$  u otros elementos no metálicos [30,31 y referencias allí citadas], por modificación con otros semiconductores [32] o por recubrimiento con colorantes para aumentar su absorción en el visible y aprovechar más eficientemente el espectro solar [33].

El agregado de Pt al  $\text{TiO}_2$  parece aumentar sensiblemente su eficiencia catalítica, debido a que la formación de la barrera de *Schottky* disminuye la recombinación de los electrones y huecos [11]. Sin embargo, esto es dependiente de la naturaleza del sustrato a transformar [35] y de la cantidad de Pt depositado en el catalizador. Este último punto se desarrollará ampliamente en los capítulos 4 y 5.

La forma comercial más popular del  $\text{TiO}_2$  (y el más utilizado en la presente tesis) es producido por la compañía alemana Degussa bajo el nombre Degussa P-25 (P-25). Contiene alrededor del 80 % de anatasa y 20 % de rutilo. Entre otros óxidos de titanio comerciales fotocatalíticamente activos, se encuentran el Hombikat UV100 (HB) [34] y el Millenium TiONA PC50 (PC50) [35], que son fundamentalmente anatasa pura, y difieren notablemente entre sí en propiedades fisicoquímicas como el área superficial, la porosidad, el tamaño y la morfología de las partículas, el grado de hidratación/hidroxilación de la superficie, la cristalinidad, etc., que se analizarán en el Capítulo 4.

Según Wang y col. [36], los parámetros decisivos para obtener un buen rendimiento fotocatalítico son: absorción de luz, transporte de los portadores de carga desde el semiconductor hasta la superficie de éste y transporte de los reactivos desde la solución hasta la interfaz semiconductor-solución [37], y sugieren que esos parámetros dependen del tamaño de las partículas. Otros factores importantes son los que causan perturbaciones en el volumen

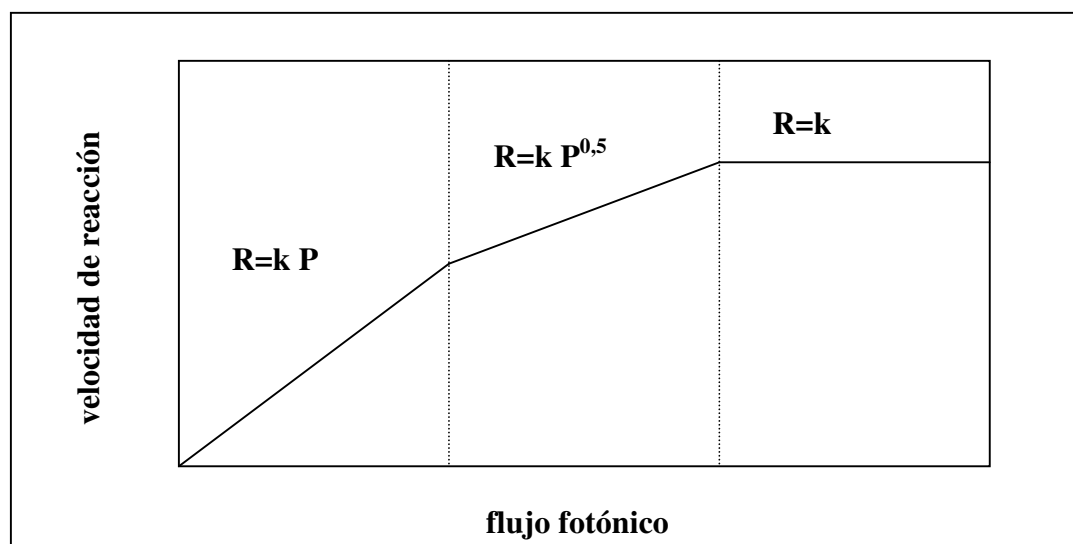
tales como la presencia de dopantes o impurezas [38]. En particular, el dopado con metales de transición tiene como efecto, en algunos casos, el aumento de absorción de luz por las partículas en la región visible del espectro, sin que esto signifique que el material sea activo en el visible, como ocurre en el caso de los óxidos de hierro (III) [29,39,40].

### ***1.5.2. Concentración de catalizador***

Se ha encontrado que las velocidades iniciales de reacción fotocatalítica son directamente proporcionales a la masa del catalizador, pero por encima de un valor límite la velocidad de reacción se torna independiente de la misma. Este límite depende especialmente de la naturaleza del SC, del compuesto a ser tratado y de la geometría del reactor fotocatalítico, el cual será más eficiente cuando todas las partículas de SC estén totalmente iluminadas. A altas concentraciones de catalizador, un efecto de pantalla de las partículas de  $\text{TiO}_2$  produce una disminución de la eficiencia fotocatalítica. En general, la concentración óptima de catalizador que asegura una eficiente absorción de fotones para  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, se encuentra en el rango 0,1 a 5,0  $\text{g L}^{-1}$  [41,42].

### ***1.5.3. Intensidad de la radiación (P)***

La influencia de este parámetro en la velocidad de reacción (R) puede apreciarse en la Figura 1.4. Como se observa, a bajas intensidades de iluminación, R es directamente proporcional a P. A mayor intensidad, el orden cambia de 1 a 0,5 ( $R \propto P^{0,5}$ ), lo que significa que la recombinación de  $e_{bv}^-$  y  $h_{bc}^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. A intensidades altas, la cinética es de orden cero respecto a P ( $R \propto P^0$ ), lo cual indica que no se pueden aprovechar más pares  $e_{bv}^-$  y  $h_{bc}^+$  [43], aun cuando aumente la intensidad de la radiación [19].

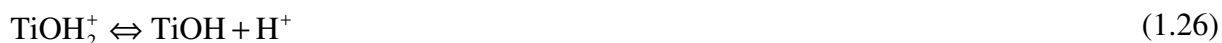


**Figura 1.4.** Relación entre la velocidad de reacción fotocatalítica y la intensidad de la radiación recibida.

#### 1.5.4. pH

El pH de la solución determina no sólo la carga en la superficie del semiconductor sino también la especiación del sustrato a ser transformado. En los capítulos siguientes se describirá cuidadosamente la especiación correspondiente a los sustratos estudiados.

La acidez superficial de los óxidos proviene del tipo y concentración de grupos hidroxilo superficiales. El punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), o pH al cual la superficie del catalizador se encuentra sin carga, tiene valores para el  $\text{TiO}_2$  entre 6,0 [20, 44] y 6,5 [45]. Por encima y por debajo de este valor, el catalizador se encuentra negativa- o positivamente cargado de acuerdo a las ecuaciones siguientes:



Los hidroxilos básicos son de fundamental importancia para la actividad fotocatalítica dado que son aceptores de los  $\text{h}^+$  fotogenerados y forman radicales  $\text{HO}^\bullet$  que actúan entonces como mediadores en los procesos de fotooxidación [46]. A mayor número de estos grupos, puede esperarse una mayor eficiencia fotocatalítica. Por otro lado, los sitios superficiales con alta acidez favorecen, en algunos casos, la adsorción, y son mejores trampas para  $\text{h}^+$  [47]. Se



ha demostrado que las mezclas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  muestran actividades mayores que el  $\text{TiO}_2$  puro en la oxidación fotocatalítica del etileno, debido a una mayor acidez superficial [48].

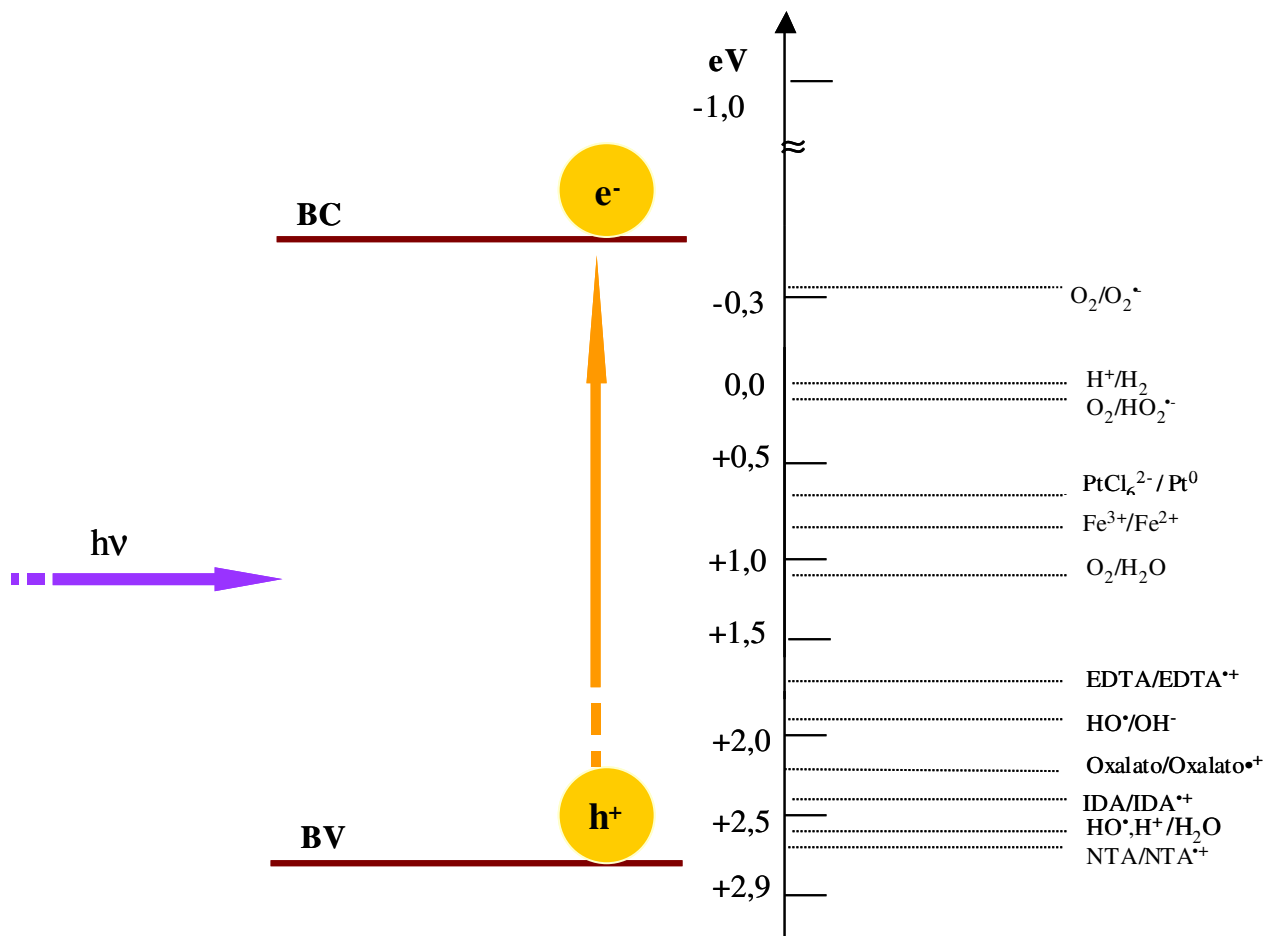
El pH afecta también la posición de la banda plana ( $V_{fb}$ ), la cual disminuye 59 mV por unidad de pH de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{fb}(\text{pH}) = E_{fb}(\text{pH}_0) - 0,059 \text{ pH} \quad (1.28)$$

Por supuesto, el pH afecta también el potencial redox de algunas hemirreacciones. Por lo tanto, la fuerza impulsora de las reacciones redox en fase heterogénea [32] puede variarse en algunos casos por modificación del pH.

#### ***1.5.5. Potencial redox estándar***

A pH 0, el límite inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 se encuentran respectivamente a  $-0,3$  y  $+2,9$  V vs. ENH, [19] y estas posiciones definen el rango de las ecuaciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas. La fuerza impulsora para el proceso de transferencia de electrones en la interfaz está determinada por la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies cercanas a la superficie. En la Figura 1.5 se muestra la posición de los potenciales redox de algunas hemirreacciones importantes para esta tesis en relación con los niveles de energía de la banda de valencia y de conducción de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a pH 0.



**Figura 1.5.** Posición de los potenciales redox de algunas hemirreacciones redox en relación con los niveles de energía de la banda de valencia y de conducción de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a pH 3. Potenciales redox de EDTA, NTA, ácidos iminodiacético (IDA) y oxálico calculados a 1 mM y pH 3 y extraídos de las referencias [33,20]. Potencial redox de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [49]. Todos los demás potenciales se extrajeron de la referencia [19].

### 1.5.6. Temperatura

La mayoría de las reacciones fotocatalíticas no son sensibles a pequeñas variaciones de temperatura. En algunos pocos casos se ha encontrado una dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura según la ecuación de Arrhenius [50,51].

### 1.5.7. Concentración inicial de sustrato

En general, la degradación fotocatalítica sigue una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, con una velocidad de reacción (R) que varía proporcionalmente con la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $\theta_s$ ):

$$R = k \theta_s \quad (1.29)$$

De acuerdo a este modelo, la velocidad de degradación fotoquímica se expresa en términos del oxidante y del reductor según:

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = -\frac{d[\text{Red}]}{dt} = k \theta_{\text{ox}} \theta_{\text{red}} \quad (1.30)$$

donde  $k$  es la constante de fotodegradación y  $\theta_{\text{red}}$  y  $\theta_{\text{ox}}$  las fracciones de las especies reductoras y oxidantes, respectivamente, adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. La constante  $k$  representa la reactividad intrínseca de la superficie fotoactiva por el sustrato y es proporcional a la velocidad de absorción de luz [52]. Depende también de la geometría del reactor.

La aplicación de este modelo implica la suposición de que la adsorción de las especies involucradas es un proceso de equilibrio rápido y de que el paso limitante involucra a ambas especies presentes en una monocapa en la interfaz sólido-líquido.

La concentración de los reactivos en la superficie está relacionada con la concentración de los mismos en la fase acuosa por:

$$\theta_s = \frac{K[S]}{1 + K[S]} \quad (1.31)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio de adsorción y  $[S]$  representa la concentración en la fase acuosa de la especie reductora u oxidante.

En el caso de una fotooxidación, el reactivo oxidante está, generalmente, en exceso y, por ello,  $\theta_{\text{ox}}$  es una constante que se incluye en  $k$ . Si la especie oxidante es  $\text{O}_2$ ,  $k$  depende de la

fracción del mismo adsorbida en la superficie del catalizador [52]. Análogamente, para una fotorreducción,  $\theta_{red}$  es constante. Con esta simplificación, la expresión para la velocidad de degradación del sustrato S de interés (oxidación o reducción) es:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{kK[S]}{1 + K[S]} \quad (1.32)$$

La suposición  $K[S] \gg 1$  conduce a la aproximación de orden cero del modelo de L-H:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \quad (1.33)$$

cuya ecuación integrada de velocidad es:

$$[S]_0 - [S] = -k(t - t_0) \quad (1.34)$$

Un gráfico lineal de  $[S]$  vs.  $t$  indica el ajuste de los datos experimentales a la aproximación de orden cero, donde la velocidad de reacción es independiente de la concentración del sustrato.

Si, en cambio, se supone  $1 \gg K[S]$ , se obtiene la aproximación de primer orden al modelo de L-H:

$$-\frac{d[S]}{dt} = kK[S] \quad (1.35)$$

que por integración da:

$$\ln[S] - \ln[S_0] = -kK(t_1 - t_0) \quad (1.36)$$

Como ya dijimos, el modelo de L-H es el empleado más frecuentemente para el ajuste de reacciones en FH.

Si bien en muchos casos las formas de las curvas cinéticas obtenidas pueden responder

a dicho modelo, esto no significa que el paso determinante sea la adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador, sobre todo en el caso de sustratos de baja afinidad. También, reacciones que ocurren en solución y no en la interfaz pueden originar curvas cinéticas del tipo de saturación como las de L-H, aunque éste no sea el modelo para explicar la cinética. De todos modos, dado que los sustratos objeto de nuestro estudio poseen alta afinidad por la superficie, creemos que la cinética debería estar dominada por la adsorción.

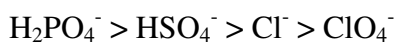
#### ***1.5.8. Presencia de metales disueltos***

Se ha encontrado que metales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y, como se ha mencionado  $\text{Fe}^{3+}$ , pueden afectar sensiblemente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas en la remoción de hidrocarburos aromáticos, fenoles, ácido benzoico, ácidos alifáticos y otros compuestos orgánicos [22,53,54]. El efecto es fuertemente dependiente del tipo y concentración del ion metálico y, en algunos casos, se ha observado un aumento de la eficiencia fotocatalítica con la concentración del ion [55,56], que generalmente llega a un valor óptimo. En otros casos, la presencia del metal es perjudicial para la FH [56,57].

El aumento en las velocidades de fotooxidación ha sido atribuido, en primera instancia, a la capacidad de los iones de atrapar electrones en la superficie del catalizador (Ec.1.19), reduciendo de este modo la recombinación entre el par electrón-hueco.

#### ***1.5.9. Presencia de aniones inorgánicos***

Se ha encontrado [58] experimentalmente el siguiente orden de adsorción preferencial sobre  $\text{TiO}_2$  a pH menores que el pzc:



Este orden es el mismo encontrado en el efecto de esos aniones para la remoción de contaminantes a pH menores que el pzc. Low y colaboradores [59] explican que esos aniones pueden generar radicales capaces de oxidar al contaminante pero a velocidades menores que los  $\text{HO}^\bullet$ , como es el caso del radical  $\text{Cl}^\bullet$ .

## 1.6. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA. REACCIONES FENTON Y TIPO FENTON

### 1.6.1. Reacción de Fenton térmica

La descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por  $\text{Fe}^{2+}$  en medio ácido genera radicales  $\text{HO}^\bullet$  y el metal reducido, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta es la reacción de Fenton descubierta hacia fines del siglo XIX [60]. Otros iones metálicos como  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  también dan lugar a reacciones similares y los sistemas se denominan tipo Fenton. Estas reacciones resultan de gran utilidad para la descomposición de compuestos orgánicos.

En las reacciones Fenton se deben considerar distintos efectos que modifican su reactividad. En presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y a  $\text{pH} < 3$ , el sistema de reacción es autocatalítico, porque el  $\text{Fe}^{3+}$  descompone el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a través de un mecanismo en cadena [61,62, 63,64,65]:



Como se observa, el proceso puede iniciarse por  $\text{Fe}^{3+}$ , pero la reacción es más lenta y, como se ha mencionado, los radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  son menos reactivos que los radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

Los  $\text{HO}^\bullet$  no solamente pueden oxidar la materia orgánica sino que pueden oxidar también el  $\text{Fe}^{2+}$ , conduciendo a la siguiente reacción improductiva porque consume los  $\text{HO}^\bullet$ :



### 1.6.2. Reacción de Foto-Fenton

En presencia de luz, la velocidad de formación de HO• aumenta debido a los siguientes procesos:

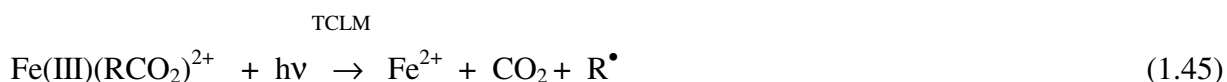
a) Los hidroxocomplejos de Fe<sup>3+</sup> promueven la reducción fotoquímica a Fe<sup>2+</sup> bajo irradiación UV (Ec. 1.44), y el Fe<sup>2+</sup> es reoxidado por oxidantes disueltos en el medio tales como el O<sub>2</sub>, dando lugar al ciclo redox típico Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

A pHs en el rango 2,5-5,0, el monómero más fotoactivo del Fe<sup>3+</sup> es Fe(OH)<sup>2+</sup>, y éste absorbe en el UV con un coeficiente de absorción mayor que el Fe<sup>3+</sup> acuoso. La ventaja del Fe(OH)<sup>2+</sup> es que su espectro (290-400 nm) se solapa con el espectro solar, por lo cual puede fotolizarse por la luz del sol. La fotólisis del Fe(OH)<sup>2+</sup> conduce a la formación de HO•, como se muestra a continuación [66]:



El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo y depende de la longitud de onda de la radiación, pero su rendimiento es mayor que el de otras “acu” o “hidroxo” especies de Fe<sup>3+</sup>.

b) En caso de estar presentes ligandos que puedan formar complejos de Fe(III) fotoquímicamente activos, como los de algunos ácidos carboxílicos (que absorben en el rango UV-visible), se produce por irradiación una reacción de transferencia de carga ligando-metal (TCLM), conduciendo a Fe<sup>2+</sup>:



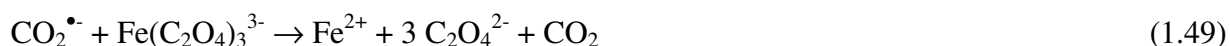
El más representativo de esos complejos es el ferrioxalato de potasio (trioxalato ferrato, FeOx). Los complejos Fe<sup>3+</sup>-oxalato absorben fuertemente en medio ácido desde 254 hasta 442 nm. La absorción corresponde a la banda de TCLM, con valores de ε<sub>máx.</sub> alrededor de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. La irradiación de estas especies genera Fe<sup>2+</sup> y CO<sub>2</sub>, de acuerdo con las siguientes reacciones [67]:



Luego, tiene lugar una rápida descarboxilación del radical oxalilo:



El destino de  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  depende de las reacciones competitivas entre el  $\text{O}_2$  disuelto y el ferrioxalato:



La fotólisis de trisoxalato ferrato(III) (ferrioxalato,  $\text{FeOx}$ ) constituye el actinómetro químico más comúnmente usado, ya que el rendimiento cuántico de formación de  $\text{Fe}^{2+}$  es alto ( $\phi=1,0-1,2$ ) y prácticamente independiente de la longitud de onda en un amplio rango del espectro UV-visible [68].

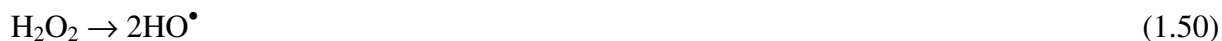
Además de oxalato, también se han considerado otros carboxilatos de hierro fotoquímicamente activos como agentes potenciales para ser usados en procesos basados en reacciones de foto-Fenton [69,70,71]. Por ejemplo, los complejos que forman el  $\text{Fe}^{3+}$  con EDTA y con algunos de sus productos de degradación oxidativa absorben en el rango UV-visible, y pueden ser fotolizados a través de una reacción de TCLM como en la ecuación (1.45) [70,71]. Por supuesto, en todos estos casos, también puede tener lugar la auto-oxidación de EDTA a través de otros pasos oxidativos como los mencionados en la sección 1.3. Se ha informado que los colorantes azoicos pueden ser oxidados con buenos rendimientos cuánticos usando el reactivo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDTA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , aunque no se indica en el trabajo si esta reacción se realizó en la oscuridad o bajo iluminación [71].

Las reacciones mencionadas en a) y b) en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tienen lugar también en presencia de ese oxidante, dando lugar a reacciones de Fenton y tipo Fenton, como se mostrará en la sección 1.6.3.

La ventaja de los procesos de foto-Fenton radica en que pueden utilizarse longitudes de onda mayores a 300 nm (hasta el rango visible), en contraste a lo que ocurre en el proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , el cual necesita luz UV de longitudes de onda en el UV lejano. A longitudes de



onda corta ( $< 300$  nm), la velocidad de formación de  $\text{HO}^\bullet$  en el proceso foto-Fenton aumenta por la fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que produce directamente  $\text{HO}^\bullet$ :



Los sistemas Fe(II)/Fe(III)- $\text{H}_2\text{O}_2$  tienen su máxima actividad fotocatalítica a pHs de alrededor de 2,8-3,0. A  $\text{pH} > 5$ , se genera Fe(III) particulado y a pHs más bajos se inhibe la complejación del Fe(III) con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacción 1.38) [63]; por lo tanto, el pH debe mantenerse constante. Además, debe tenerse en cuenta que el tipo de buffer utilizado tiene efectos en la eficiencia de degradación: los reguladores de pH de fosfato y sulfato son los menos eficientes, debido probablemente a la formación de complejos de Fe(III) muy estables que disminuyen la concentración de especies de hierro en solución [61].

En los procesos de Fenton, además del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso y el radical hidroperoxilo ya mencionados (Ecuaciones 1.23 y 1.24), también pueden actuar como atrapadores de  $\text{HO}^\bullet$  el  $\text{Fe}^{2+}$  y los halógenos, si están presentes. Por esa razón, es deseable que la relación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  sea lo más pequeña posible. La relación óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ /hierro propuesta por algunos autores se encuentra entre 10 y 25 [72,73]. Esta concentración óptima de los dos reactivos depende de la naturaleza y la concentración del compuesto a ser tratado y de la concentración de hierro presente en el medio.

Una ventaja del empleo de esta TAO radica en que los reactivos que se utilizan son totalmente solubles en agua, por lo cual no tiene limitaciones de transferencia de masa, como en el caso de la FH.

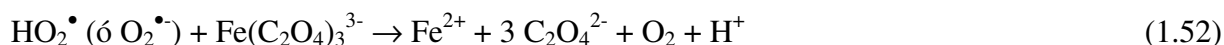
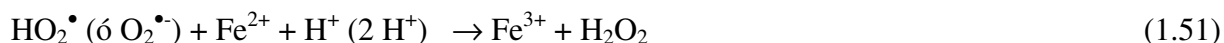
El mecanismo de radicales libres de la reacción de foto-Fenton ha sido cuestionado por algunos autores que proponen la formación de un oxidante alternativo además de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  [62,74,75,76]. En años recientes, algunos investigadores han establecido que complejos de hierro (II) y/o hierro (III) con ligandos orgánicos (tipo piridilo y porfirinas) pueden reaccionar con peróxidos, oxígeno molecular u otros oxidantes para formar especies donde el hierro se encuentra en el estado de oxidación +IV o +V [77,78].

### 1.6.3. Foto-ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)

La reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) (Ec. 1.45), puede acoplarse a la reacción de Fenton (Ec. 1.37) mediante la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El alto rendimiento cuántico de la fotólisis del ferrioxalato de hierro, en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, provoca una alta eficiencia de formación de HO<sup>•</sup> y otros radicales oxigenados, con el consecuente aumento de la eficiencia de oxidación de compuestos orgánicos. Bajo irradiación con luz solar, esa reacción es muy eficiente para la fotodegradación de contaminantes orgánicos [67,79].

Las principales reacciones del sistema foto/FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [80] se describirán a continuación. El radical oxalilo (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>•-</sup>), producido a través de TCLM (Ec. 1.46), reacciona dando lugar a las reacciones ya mostradas en las Ecs. 1.47 a 1.49.

A su vez, el radical superóxido (o su ácido conjugado), puede seguir tres rutas posibles, dependiendo del estado de oxidación del Fe o de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el pH:



Luego podría ocurrir la reacción de Fenton. La reacción (1.52) predomina a altas [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (en el rango mM) y pH ácido, mientras que a bajas [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (rango μM), la reacción preferencial es 1.51.

Además, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> puede producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por dismutación:



Este método es útil para el tratamiento de aguas con absorbancias altas a λ < 300 nm, debido a que la alta absorción del ferrioxalato en el rango 200-400 nm hace que pueda utilizarse la luz solar. Por esta razón, esta tecnología resulta también atractiva desde el punto de vista económico. Se ha publicado que la energía requerida para tratar el mismo volumen de aguas residuales con esta tecnología es alrededor del 20% de la energía requerida por el sistema foto-Fenton [69]. En este caso, su mayor eficiencia se atribuye al ancho rango de

longitudes de onda de absorción del ferrioxalato, y al alto rendimiento cuántico de formación de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tal como en el caso del proceso Fenton, otra ventaja de esta TAO es que los reactivos son totalmente solubles en agua, y no existen limitaciones de transferencia de masa.

### 1.7. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA

La eficiencia de un material como fotocatalizador se puede evaluar a través del rendimiento cuántico ( $\Phi_\lambda$ ) de la reacción fotoquímica, el cual está dado, a una longitud de onda  $\lambda$ , por la siguiente relación:

$$\Phi_\lambda = \frac{-d[S]/dt}{P} \quad (1.55)$$

donde  $d[S]/dt$  es la velocidad de reacción y  $P$  es el flujo de luz absorbido por el sistema.

Cuando se trabaja con luz policromática y en sistemas heterogéneos, debido a la dificultad de la determinación precisa del flujo de luz *absorbido* por el sensibilizador, es más conveniente (y actualmente adoptado en la mayoría de los trabajos en FH), emplear la eficiencia fotónica ( $\zeta$ ) como parámetro [11]. Ésta se define como el cociente entre la velocidad de reacción y el flujo fotónico *incidente* ( $P_0$ ):

$$\zeta = \frac{-d[S]/dt}{P_0} \quad (1.56)$$

Si se conociera la ley cinética de un sistema, de modo de calcular la velocidad en cada instante de la reacción, sería posible conocer la eficiencia fotónica instantánea y predecir su variación en el transcurso de la irradiación.

El uso de  $\zeta$  como parámetro permite comparar experimentos en condiciones similares de concentración de sustrato y óxido, geometría e intensidad de luz incidente y sólo es válido para cada condición experimental. El cálculo de  $\zeta$  al tiempo inicial tiene la ventaja de poder evaluar la actividad inicial verdadera, intrínseca a cada muestra en cada condición, independiente de cualquier tipo de inactivación, inhibición u otro efecto secundario que pudiera ocurrir a largos tiempos de irradiación.

Es frecuente el empleo de  $\zeta$  porcentual ( $\zeta \%$ ), es decir:

$$\zeta \% = \frac{-d[S]/dt}{P_0} \times 100 \quad (1.57)$$

Por otra parte, en fotocatalisis es muy importante conocer el grado de conversión a tiempos largos de la reacción, ya que esto determina las posibilidades de aplicación práctica. Esta eficiencia final sólo será igual a la inicial si la velocidad de reacción se mantiene constante, es decir, para sistemas en que la concentración del sustrato no determina la velocidad de reacción.

Se encuentra, generalmente, que las eficiencias relativas de distintos fotocatalizadores en iguales condiciones de reacción no difieren en el transcurso de la reacción; es decir, el catalizador más activo inicialmente es también el más eficiente a tiempos largos. En ciertos casos, sin embargo, se ha demostrado que esto no es cierto debido a la degradación del material por fotocorrosión, a la adsorción diferencial de productos, etc. [46].

## ***1.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

- [1] “Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes”, X. Domènech, W. Jardim, M. Litter, en: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa y B. Sánchez Cabrero (Editores), Ediciones CIEMAT, Madrid, España, (2004).
- [2] “Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment”, M. I. Litter, "The Handbook of Environmental Chemistry" series, Volume M/2005, Part L: *Environmental Photochemistry Part II*. Springer-Verlag GmbH Publish., D. Bahnemann, P. Boule (Eds.) 325-366.
- [3] W.H. Glaze, *Environ Sci Technol* **21**:224, (1987).
- [4] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, *Ozone Sci & Technol* **9**:335, (1987).
- [5] V. Parmon, A. V. Emeline, N. Serpone; *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 5941,1, (2002).

- 
- [6] “Glossary of terms used in Photochemistry”, 3° Edición, Abril 2005. Preparado para su publicación por S. E. Braslavsky (1° y 3° edición), K. N. Houk (1° edición), J. W. Verhoeven (2° edición).
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735, (1995).
- [8] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49, (1995).
- [9] “University Chemistry”, tercera edición, Bruce H. Mahan, publicada originalmente en inglés por Addison-Wesley Company, Inc., Reading, Massachusetts, E.U.A. (1975).
- [10] N. Serpone, V. Emeline, *Int. J. of Photoenergy*, 4, 91, (2002).
- [11] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69, (1995).
- [12] N. Serpone, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Photochem. and Photoelectrochem. Conv. Storage of Solar Energy*, 33, (1993).
- [13] O.R.Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem Rev*, 93, 671, (1993).
- [14] C.P. Huang, Ch. Dong, Z. Tang, *Waste Manag.* **13**, 361,(1993).
- [15] *US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes* EPA/625/R-98/004, (1998).
- [16] The AOT Handbook, *Calgon Carbon Oxidation Technologies*, Ontario, (1996).
- [17] S. Roy Morrison, “*Electrochem. at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*”, 1980, Plenum Press, New York.
- [18] E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta*, Vol. **38**, N°1, 47, (1993).
- [19] “Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”, Texto Colectivo elaborado por la Red CYTEDVIII-G, La Plata, Argentina, M.A. Blesa (Editor), (2001).
- [20] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse; *Aust. J. Chem.* **39**, 757, (1986).
- [21] B. Faust, R. Hoigne, *Atmos. Environ.*, **24A(1)**, 79-89 (1990).
- [22] M. I. Litter, *Applied Catal. B: Environm.* **23**, 89, (1999).
- [23] E. Neyens, J. Baeyens, *J Hazardous Mater* **B98**,33, (2003).
- [24] W.Z. Tang, S. Tassos, *Wat. Res.* **31**,1117, (1997).
- [25] J. Spinks, R. Woods, *An Introduction to Radiat. Chem.*, 3<sup>er</sup> edn. John Wiley & Sons, New York, NY (1990).
- [26] M. Sörensen, F. H. Frimmel; *Z.Naturforsch.* **50b**, 1845, (1995).

- 
- [27] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J. C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunote, S. Tratzky, N. Dischinger, K. H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J. F. Mendez y C. M. Rangel, *Solar Energy*, **67** (4-6), 317, (2000).
- [28] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1, (1997).
- [29] M. I. Litter, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; **98**, 171, (1996).
- [30] S. Khan, M. Shahry, W. Ingler; *Science*, **297**, 2243, (2002).
- [31] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, *Chemosphere*, **61**, 11, (2005).
- [32] P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267, (1993).
- [33] J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, E. San Román; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 5081, (1996).
- [34] J. Theurich, M. Linder, D. W. Bahnemann, *Langmuir* **12**, 6368, (1996).
- [35] **C. A. Emilio**, J. J. Testa, D. Hufschmidt, G. Colón, J. A. Navío, D. W. Bahnemann, M. I. Litter, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, N° 1, (2004).
- [36] C. M Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5230, (1992).
- [37] H. Gerischer, *Electrochem. Acta*, **38** No. 1, 3, (1993).
- [38] J. A. Navío, C. Cerrillos, G. Colón; *Trends Photochem. Photobiol.*, **3**, 445, (1994).
- [39] J. A. Navío, G. Colón, S.G. Botta, M. I. Litter, *Langmuir* **17**, 202, (2001).
- [40] J. A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M. I. Litter; *Applied Catal. A: General* **177**, 111, (1999).
- [41] J. Gimenez, D. Curco, y M. A. Qüeral; *Catálisis Today*, **54** (2-3), 229, (1999).
- [42] J. P. Percheranchier, R. Chapelon, J. Pouyet; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**, 261, (1995).
- [43] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A. I. Cardona, E. García, *Solar Energy*, **66** (2), 169, (1999).
- [44] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse, *J. Phys. Chem.*, **89**, 626, (1985).
- [45] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni; *J. of Colloid and Interf. Science* **177**, 122, (1996).
- [46] J. A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J. J. Testa, D. Rodríguez, J. R. Padrón, M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*; **16**, 187, (1998).

- 
- [47] “Propiedades Fotocatalíticas de  $ZrO_2$  y  $Fe/ZrO_2$  Preparados por la Técnica Sol-Gel” Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato”, Argentina, S. Botta, (1998).
- [48] X. Fu, L. Clark, Q. Yang, M. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 647-653.
- [49] J. A. Byrne, B. R. Eggins, *J. of Electroanalytical Chem.* **457**, 61, (1998).
- [50] J. M. Hermann, C. Guillard, P. Pichat, *Catalysis Today*, 1999. **17**, 7, (1993).
- [51] T. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **140**, 163-172, (2001).
- [52] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley; *Chemical Society Reviews*, 420 (1993).
- [53] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Nature (Chem. Soc. Jpn.)*, **293**, 206, (1981).
- [54] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi; *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* **56**, 113, (1991).
- [55] M. Biedeau, B. Claudel, L. Faure, H. Kazouuan, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **84**, 57, (1994).
- [56] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *Res. Chem. Intermed.*, **18**, 211, (1992).
- [57] T. Wei, Y. Wang, C. Wan, *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* **55**, 115, (1990).
- [58] *Aquatic and Surface Photochem.*, R. G. Zepp y D. G. Crosby, Editado por G. R. Helz, Lewis Publishers, Boca Raton (1994).
- [59] G. K. Low, S. R. McEvoy y R. W. Matthews, *Environm. Sci. Technol.*, **25**, 460, (1991).
- [60] H. J. J. Fenton, *J. Chem. Soc.* **65**:899(1894).
- [61] J.J. Pignatello; *Environ Sci Technol* **26**:944(1992).
- [62] J. J. Pignatello, D. Liu, P. Huston; *Environ. Sci. Technol.* **33**:1832, (1999)
- [63] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater; *J. Adv. Oxid. Technol.* **1**:18,(1996).
- [64] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S.R. Cater; *Wat. Res.* **31**:787, (1997).
- [65] J. De Laat, H. Gallard; *Environ. Sci. Technol.* **33**:2726, (1999).
- [66] J. Jseph, R. Varghese, C. Aravindakumar; *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **146**, 67, (2001).
- [67] Y. Zuo, J. Hoigne; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1014, (1992).
- [68] C. G. Hatchard, C. A. Parker; *Proc Roy Soc (London) A* **235**:518, (1956)
- [69] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 18, (1996).
- [70] R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 1(1999).

- 
- [71] S. Nam, V. Renganathan, P.G. Tratnyek, *Chemosphere*, **45**, 59, (2001).
- [72] J. Beltrán-Hereida, *Chemosphere*, **42**, 351-359 (2001).
- [73] W. Tang, C.P. Huang, *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378, (1996).
- [74] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, T. Matsushita, *Acc.Chem.*, **29**, 409, (1996).
- [75] C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131 (1975)
- [76] D.A. Wink, R.W. Nims, M.F. Desresiers, P.C. Ford, L.K. Keefer, *Chem. Rev. Toxicol.*, **4**, 510, (1991).
- [77] H Fuji., T. Yoshimura, H. Kamada, *Inorg. Chem.*, **35**, 2373-1377, (1996).
- [78] Y.Dong, H. Fuji, M.P. Hendrich, R.A. Leising, G Pan C.R. Randall, E.C. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, B.G. Fox, K. Kauffmann, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2778-2792.
- [79] R.F.P. Nogueira, R.M. Alberici, M.A. Mendes, W.F. Jardim, M.N. Eberlin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1754, (1999).
- [80] Y. Lee, J. Jeong, C. Lee, S. Kim, J. Yoon, *Chemosphere* **51**: 901, (2003).



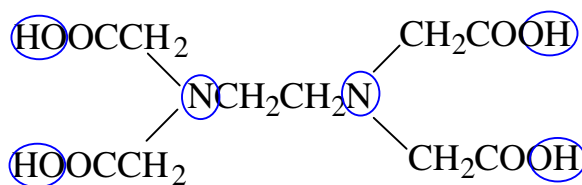
## Capítulo 2

---

# Degradación de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) por Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea

### 2.1. INTRODUCCIÓN

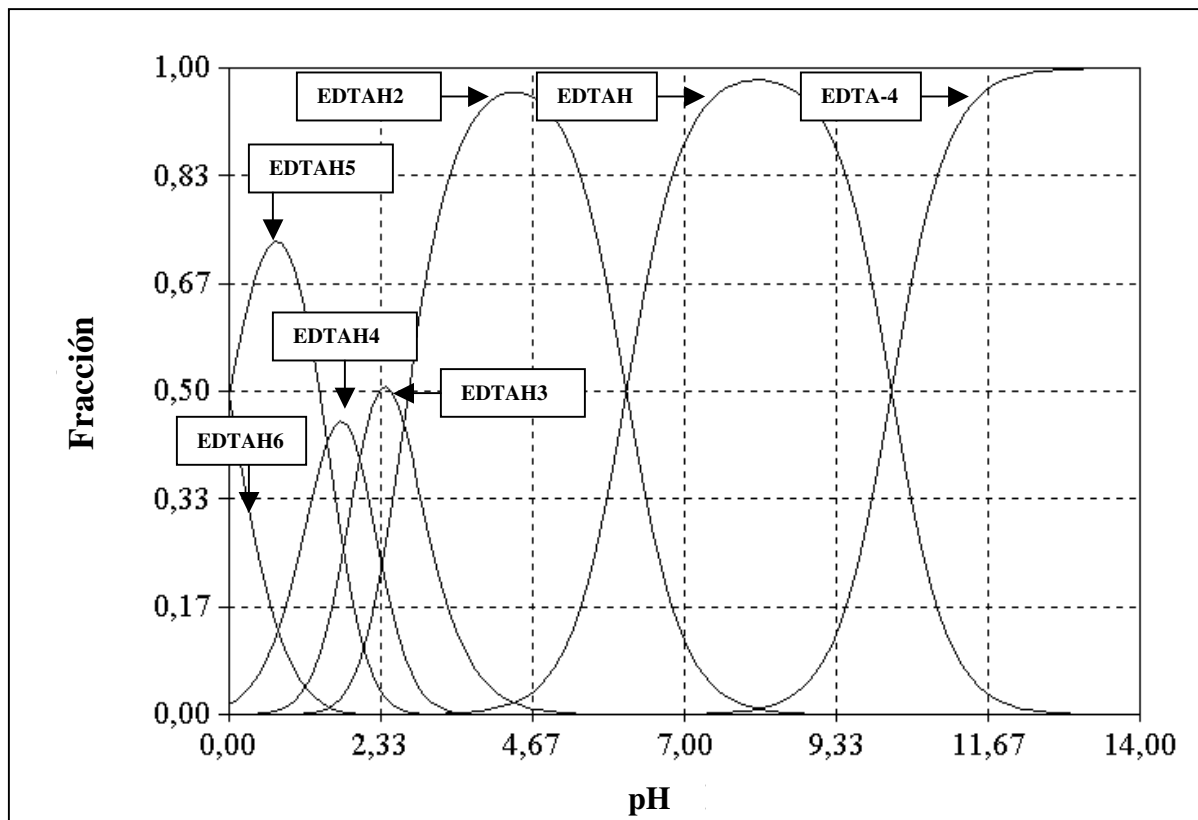
El ácido etilendiaminotetraacético, EDTA, es un ácido frecuentemente utilizado como agente quelante. Puede ser considerado como un ácido de Brønsted (Figura 2.1), de modo que su capacidad como quelante depende del pH.



**Figura 2.1.** Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

*En azul, los grupos de coordinación.*

Sus constantes de disociación son:  $pK_1 = 0,00$ ;  $pK_2 = 1,50$ ;  $pK_3 = 2,00$ ;  $pK_4 = 2,68$ ;  $pK_5 = 6,11$ ;  $pK_6 = 10,17$  [1]; su especiación en función del pH se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Diagrama de composición de las especies del EDTA en función del pH .

Gráfico realizado utilizando el programa “Acid-Base” [2] con las constantes de estabilidad provistas por la referencia [1].

El EDTA forma complejos con el Fe(III) y con el Fe(II) en relación Fe/EDTA 1:1 [3,4]. El complejo férrico ( $pK = 25,1$ ) es más estable que el ferroso ( $pK = 14,2$ ) [4]. La constante de disociación del Fe(III)-EDTA aumenta con el pH [3,5], y las especies que se forman entre el Fe(III) y el EDTA también dependen del pH [6]: entre 3 y 6 la única especie es Fe(III)-EDTA<sup>-</sup>, la cual disminuye gradualmente hasta desaparecer a pH = 8. A pH > 4 el complejo incorpora un grupo HO<sup>-</sup> para formar Fe(OH)EDTA<sup>2-</sup>, coexistiendo con la forma anterior en un rango bastante amplio. Por encima de ese valor, el Fe(OH)EDTA<sup>2-</sup> incorpora otro grupo HO<sup>-</sup> para formar Fe(OH)<sub>2</sub>EDTA<sup>3-</sup>, cuya concentración alcanza un máximo del 80% a pH 11 y luego disminuye a cero. A pH 10 comienza a formarse Fe(OH)<sup>4-</sup> hasta alcanzar su máximo valor (100%) a pH = 14.

El espectro UV-visible de Fe(III)-EDTA se extiende aproximadamente hasta los 400 nm con una absorción máxima a 258 nm ( $\epsilon_{258} = 8561 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [7]). Este pico es más pronunciado que el de EDTA disódico, el cual posee máxima absorción a 210 nm. La absorción UV del complejo Fe(III)-EDTA depende del pH, siendo mayor a pHs ácidos (0,5-5).

El Fe(III)-EDTA es estable en la oscuridad [3] pero los complejos Fe(II)-EDTA son rápidamente convertidos en Fe(III)-EDTA por  $\text{O}_2$ . Mientras que los complejos de EDTA con Cu(II) y Ni(II) son estables a la luz [8,14], otros como los de Cr(III) [9], Fe(II) y Fe (III) [3,5,10,11,12,13,14,15,16,17] conducen a un cambio en el estado de oxidación del metal y a la fotooxidación del ligando. Aunque a bajas concentraciones ( $1 \mu\text{M}$ ), el coeficiente de absorción molar del Fe(III)-EDTA disminuye con el aumento del pH, el rendimiento cuántico es independiente de este parámetro y claramente dependiente de la longitud de onda [6].

El  $\text{Ti}^{4+}$  también forma complejos con EDTA en relación 1:1 [18] los cuales absorben considerablemente a 254 nm ( $\epsilon = 1625 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), pero a 300 nm la absorción es muy débil ( $\epsilon = 250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [3]. El  $\text{Ti}^{3+}$  forma complejos muy estables con el EDTA ( $\text{pK} = 21,3$ ) [1].

El EDTA y sus sales se utilizan extensamente en aplicaciones industriales y domésticas (por ejemplo, detergentes, fertilizantes, herbicidas, limpieza de calderas, descontaminación de componentes de reactores nucleares, etc.). En la industria nuclear, el EDTA y otros agentes quelantes (como el NTA,), se usan en la descontaminación y limpieza química de reactores que contienen metales tóxicos y radionucleídos, y en la extracción de isótopos [19]. Debido a su amplio uso y a que el compuesto es escasamente degradado por tratamientos biológicos, la cantidad de EDTA en aguas residuales ha aumentado considerablemente en los últimos tiempos, acumulándose en agua de mares y ríos, donde su biotransformación es también muy pobre. Por ello, su presencia ha comenzado a ser preocupante desde el punto de vista ambiental.

Los efectos nocivos del EDTA como contaminante en aguas son indirectos pues, aunque no presenta alta toxicidad, su capacidad como complejante induce movilización de iones metálicos tóxicos y efectos indeseables en tratamientos de recuperación de metales (técnicas de precipitación de metales o intercambio iónico) [20].

Como se mencionó, el EDTA es escasamente biodegradable [6,21,22]. Hinck y col. [21] concluyeron que el EDTA es un compuesto biorrecalcitrante, mientras que Tiedje y col.

[22] encontraron que el EDTA y sus quelatos de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Ca(II) y Fe(II) pueden ser biodegradados lentamente a CO<sub>2</sub> en suelos y sedimentos en condiciones aeróbicas.

El cloro no es efectivo en la oxidación de EDTA [23], y el compuesto es poco retenido por filtros de carbón activado [24]. La oxidación electroquímica de EDTA a pH 12 es muy lenta (10 hs.) con una mineralización de sólo un 50% tras 15 hs. [25].

Para la degradación de EDTA han sido ensayadas algunas TAOs como ozonización [26,27], Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [28], UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [29,30,31,32,33,34,35], UV/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [36], UV con otros oxidantes [36] y radiólisis [37,38], con resultados variables, tal como se describe a continuación.

Gilbert y col. [26] investigaron la ozonización a pH 3 y 7 y encontraron que, dependiendo del pH, la cantidad e identidad de los productos de degradación son diferentes. Por ejemplo, a pH 3, se encontraron los ácidos etilendiaminodiacético (EDDA), iminodiacético (IDA), nitrilotriacético (NTA), glioxílico, oxálico, fórmico, glicina (Gly), amonio, nitrato y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que a pH 7 se encontraron los mismos productos, excepto ácido fórmico y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. También analizaron el efecto del agregado de algunos iones metálicos, como veremos más adelante.

Bhattacharya y col. [37] investigaron la radiólisis con rayos X de soluciones acuosas de EDTA en presencia y ausencia de O<sub>2</sub> y en medio neutro y alcalino. Detectaron la formación de formaldehído y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ku y col. [39] estudiaron la descomposición del EDTA con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y evaluaron el efecto del pH (3-11), dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, intensidad de luz UV, temperatura y agregado de Cu(II). Se observó que la remoción y mineralización de EDTA aumentaba con la intensidad de luz y levemente con la temperatura de la solución. Un aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentó significativamente la fotodescomposición en forma lineal para relaciones molares H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/EDTA ≤ 30, mientras que relaciones ≥ 30 no mejoraron la degradación. La adición de Cu(II) provocó un aumento en la velocidad de degradación a pH = 3, pero a pH = 11 resultó perjudicial por precipitación del hidróxido. La mineralización de EDTA con UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 3 fue estudiada por nuestro grupo [34] a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La mayor remoción de Carbono Orgánico Total (COT) (78 %) se obtuvo usando una relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/EDTA 40:1, luego de 540 min. de irradiación. Por otro lado, la adición de TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>) resultó perjudicial.

Nuestro grupo también ha estudiado el tratamiento de EDTA utilizando reacciones de Fenton, foto-Fenton y tipo foto-Fenton [40] con EDTA 5 mM a pH 3 y 366 nm. Se evaluó el efecto de distintas concentraciones de Fe(II), Fe(III), Cu(II) y mezclas de Fe(II)/Cu(II) y Fe(III)/Cu(II) en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se observó que la remoción de COT era marcadamente más eficiente utilizando reacciones de tipo foto-Fenton que sus reacciones análogas de tipo Fenton. Además, el porcentaje de remoción de COT fue acentuadamente mayor en presencia de iones Fe(II) y Fe(III).

Otros estudios de degradación de EDTA utilizan técnicas combinadas [20,41,42,43,44,45]. Por ejemplo, Chitra y col. [20] estudiaron la cinética de la degradación sonoquímica del EDTA (20 mg L<sup>-1</sup>) con procesos combinados: ultrasonido (US) + reactivo de Fenton y US + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a bajas y altas frecuencias (40 y 130 KHz). Las técnicas en distintas condiciones y combinaciones permitieron la degradación completa del EDTA a diferentes velocidades en el orden: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < US(40 KHz) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < US(130 KHz) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < US (130 KHz) + Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En los experimentos con US y Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se observó un cambio de pH de 4,5 a 7,5, atribuido a la formación de aminas y amidas. En cambio, en los experimentos Fenton (sin US) y US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el pH cambió de 4,9 a 4,0, lo cual se atribuyó a la formación de intermediarios ácidos, de los cuales el principal sería ácido glioxílico, que podría oxidarse luego a oxálico y fórmico, provocando la disminución del pH observada.

Kunz y col. [41] estudiaron la degradación de EDTA (1 mM) con un reactor fotoquímico activado por microondas en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En este caso se genera luz de longitud de onda menor a 200 nm que produce la fotólisis del agua con la producción de radicales HO<sup>•</sup> y H<sup>•</sup>. Mediante un diseño experimental se obtuvo la condición óptima (pH 2 con una relación molar EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10:30) en la cual se observó una rápida mineralización (90 % a los 6 minutos). Otras publicaciones reportan los resultados obtenidos por técnicas combinadas con FH. Krapfenbauer y col. [46] informaron la acción sinérgica de la luz UV ( $\lambda$  = 254 nm), oxígeno, ozono y TiO<sub>2</sub>. Los estudios comparativos mostraron que la radiación  $\gamma$  era más efectiva que la luz UV. Tomando en consideración las ventajas y desventajas de ambas técnicas de radiación combinadas, los autores concluyen que la técnica fotoquímica es recomendable para pequeñas cantidades de aguas contaminadas, mientras que la técnica con radiación  $\gamma$  sería más apropiada para mayores cantidades de efluente.

También se han publicado estudios de FH con  $\text{TiO}_2$  de EDTA solo y con agregado de iones metálicos [43,47,48,49,50,51,52,53]. Madden y col. [53] estudiaron la fotocatalisis de complejos de EDTA a pH 4 en suspensiones aireadas, observando el siguiente orden de velocidad:  $\text{Cu(II)-EDTA} > \text{Pb(II)-EDTA} \gg \text{EDTA} > \text{Ni(II)-EDTA} = \text{Cd(II)-EDTA} = \text{Zn(II)-EDTA} \gg \text{Cr(III)-EDTA}$ . Kagaya y col. [43] estudiaron más detalladamente la oxidación fotocatalítica de los complejos de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{Zn(II)}$ , encontrando una reducción de COT muy rápida en el orden  $\text{Fe(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} \gg \text{Mn(II)}$ . Nuestro grupo [54] realizó estudios preliminares de DFC de EDTA con  $\text{TiO}_2$  empleando diferentes relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{EDTA}/\text{Fe(III)}$ .

En base a la compleja estructura del compuesto, es fácil predecir que los mecanismos asociados a la degradación fotocatalítica del EDTA serán muy complicados, involucrando varios pasos hasta su mineralización total, y pudiendo formarse una gran cantidad de intermediarios durante el progreso de la reacción. Algunas publicaciones reportan aspectos de la descomposición fotocatalítica de EDTA usando  $\text{TiO}_2$  y otros semiconductores, y procesos similares con reacciones foto-Fenton, oxidación electroquímica u otros agentes oxidantes, y proponen posibles rutas de degradación [5,15, 25,33,15,51,52,53,55,56,57,58,59,60,61,62]. Pese a toda la labor desarrollada, los pasos del mecanismo por FH todavía no han sido completamente dilucidados. Sobre la base de todos los datos encontrados en la literatura, es evidente que el estudio del mecanismo de degradación fotocatalítica es importante, pues arrojaría detalles sobre la naturaleza de los productos de degradación, explicando la dificultad de la mineralización y controlando la aparición de productos más tóxicos durante el proceso.

Este capítulo reúne y relaciona los resultados obtenidos en el estudio de la DFC heterogénea y homogénea de EDTA, y establece la influencia de las variables más importantes en la velocidad de reacción, la naturaleza de los intermediarios y el régimen cinético. Parte de estos resultados han sido ya publicados [63,64,65,66,67]. En el caso de la DFC heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , se han identificado y cuantificado parcialmente distintos productos de reacción, y se han propuesto diferentes rutas para la degradación. Se ha analizado también la contribución a la DFC con  $\text{TiO}_2$  de las reacciones foto-Fenton y tipo foto-Fenton. Por otro lado, en el marco de un Proyecto de Cooperación más amplio para el estudio de la degradación oxidativa de

EDTA por distintas técnicas fotoquímicas<sup>1</sup>, se realizaron estudios bajo la supervisión del Dr. Wilson Jardim en la Universidad de Campinas (UNICAMP) en los que se analizó el comportamiento de los sistemas ferrioxalato de potasio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz solar y foto-Fenton/luz solar.

## **2.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Degradación fotocatalítica heterogénea de EDTA con luz UV**

A continuación se presentarán las condiciones empleadas en todos los experimentos de irradiación de EDTA realizados en esta tesis, a excepción de los llevados a cabo en la UNICAMP, que se detallarán aparte.

#### **2.2.1.1. Materiales**

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se usaron sin otro tratamiento. Se usó TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25) y Na<sub>2</sub>EDTA (Carlo Erba). El Fe(III) se adicionó en forma de solución acuosa partiendo de NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt), y el peróxido de hidrógeno fue 30 % p/p (Merck). NTA, IDA, ácido oxámico y Gly fueron de la marca Sigma y ácido oxálico, ácido glicólico, formaldehído y amonio fueron Merck, todos de la mayor pureza disponible. El agua se bidestiló en un aparato de cuarzo, salvo en el caso de los análisis cromatográficos y electroforéticos, para los cuales el agua fue purificada por un sistema Nanopure (resistividad menor de 18 MΩ cm).

Los ajustes de pH se realizaron con HClO<sub>4</sub> diluido (Merck) empleando un pHmetro Metrohm 654.

#### **2.2.1.2. Experimentos fotocatalíticos**

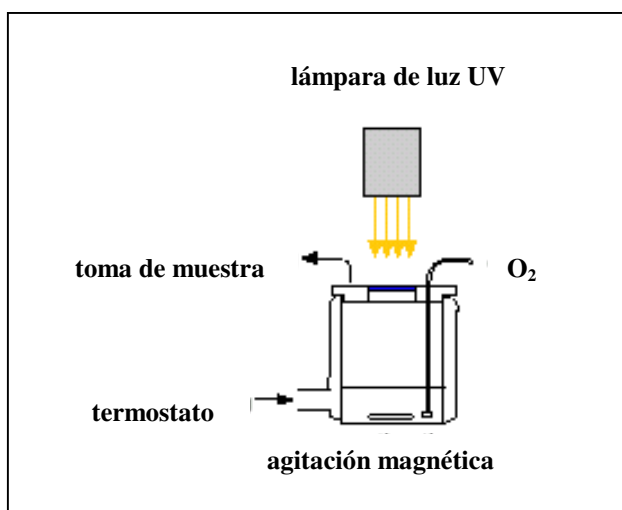
El equipo utilizado se describe en la Figura 2.3. Consistió en una celda cilíndrica de Pyrex con camisa de refrigeración conectada a un termostato (Techne RB-12). La tapa de la celda era de teflón, y poseía orificios para entrada de aire y para toma de muestra, alojando un filtro de banda (Schott BG1 ó BG25; 300 nm < λ < 500 nm; transmisión máxima a 360 nm). Este filtro se escogió con el objetivo de evitar la degradación del EDTA por fotólisis directa. Si bien la absorción de EDTA en el UV corto es muy baja ( $\epsilon_{254} = 8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [34]), esto

---

<sup>1</sup> Subsidio A-13668/1-7 de la Fundación Antorchas para realizar trabajos en colaboración con Chile y Brasil (otorgado el 23/8/99) en el proyecto “Mecanismos de reacciones fotocatalizadas de importancia en la descontaminación de aguas. Comparación de técnicas avanzadas de oxidación”.

permite evaluar sólo la degradación por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ . La celda se irradió desde arriba con una lámpara de alta presión de arco de xenón (Osram XBO 150 ó 450 W); la fracción IR de la luz incidente fue filtrada con un filtro infrarrojo (Schott KG 5) a la salida de la fuente. La celda se colocó sobre un agitador magnético (Metrohm E649); la agitación permitió una mejor homogeneización (y oxigenación en los casos correspondientes) de la suspensión. El caudal del gas burbujeante se fijó en un valor determinado mediante un rotámetro (Dwyer; 0,1-1 L  $\text{min}^{-1}$ ). En todos los casos, la suspensión se ultrasonicó (usando un equipo Cleanson CS-1109) durante 2 minutos, y se agitó en la oscuridad durante 30 minutos a 25 °C para asegurar el equilibrio de adsorción antes de la irradiación.

Las medidas actinométricas se realizaron por el método del ferrioxalato de potasio [68]. Los flujos fotónicos por unidad de volumen medidos ( $P_0$ ) fueron de  $1,1 \times 10^{-5}$  y  $1,8 \times 10^{-5}$  einstein  $\text{s}^{-1} \text{L}^{-1}$  para las lámparas de 150 y 450 W, respectivamente.



**Figura 2.3.** Esquema del fotorreactor.

En todos los casos, excepto que se indique lo contrario, a 10 ml de una solución recién preparada de EDTA a la concentración deseada se agregó el catalizador en una concentración de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , y se ajustó el pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) a 3. El grado de adsorción se calculó midiendo la concentración de EDTA antes y después de la agitación, y la cantidad adsorbida se descontó para corregir la concentración inicial de EDTA y tener en cuenta solamente los efectos fotoquímicos.

La suspensión se saturó luego con nitrógeno, oxígeno o aire, según correspondiera, a un flujo de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  ó  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  (especificado en los gráficos correspondientes), que se



mantuvo constante durante todo el experimento. La irradiación se realizó en todos los casos a 25 °C con agitación magnética. Periódicamente, se extraían de 100 a 1000 µL de muestra (dependiendo de la concentración inicial de EDTA) con pipetas automáticas (Eppendorf), que se filtraban a través de filtros Millipore de 0,22 µm. Salvo en el caso en que especifique lo contrario, el pH se dejó variar libremente durante el transcurso de la reacción.

Cada experimento se repitió por lo menos dos veces, promediando los resultados. En todos los casos, se promediaron experimentos cuyos resultados no diferían en más del 10 %.

### **2.2.1.3. Determinaciones analíticas**

La concentración de EDTA se determinó espectrofotométricamente usando bis(2,4,6-tripiridil-S-triazina) de hierro (II) (TPTZ) a 593 nm [69], excepto en aquellos experimentos donde se adicionó Fe al sistema fotocatalítico. En este último caso, el EDTA se evaluó por el método espectrofotométrico que mide la diferencia entre el hierro libre y el total a dos longitudes de onda, 258 nm y 305 nm, previa formación del complejo Fe (III)-EDTA [7]. Todas las medidas de absorción UV-visible se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu 210, a temperatura ambiente.

El COT se midió con un equipo Shimadzu 5000A en el modo Carbono Orgánico No Purgable.

Para la dilucidación de los intermediarios de reacción se usó un equipo de cromatografía líquida de alta resolución Konik KNK-500A, con un inyector Rheodyne Modelo 7125. La detección se realizó mediante un detector de conductividad Alltech 320 y se procesó con un *software* de integración Data System V.5,2. El eluyente fue ácido nítrico a pH 2,5 a un flujo de 1,0 L min.<sup>-1</sup>. La glicina y el amoníaco se analizaron con una columna de sílice de base catiónica (Wescan 269-004) de 10 cm y la etilendiamina (EDA) con una similar pero de 12,5 cm (Methrom Sep 904315). Todos los análisis cromatográficos se realizaron a temperatura ambiente.

Algunos de los intermediarios fueron identificados por electroforesis capilar. Para ello, se usó un equipo Thermo Separation Products SpectraPHORESIS ULTRA controlado por un *software* PC1000, con detector UV-visible. Las separaciones se realizaron a 25 °C en un tubo capilar de sílice fundida (40,1 cm × 75 µm D.I., longitud efectiva 36,5 cm). Las muestras se inyectaron hidrodinámicamente (8 psi) por 5 seg. El buffer de corrida fue ftalato ácido de

potasio 5 mM y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) 0,3 mM como modificador del flujo electrosmótico. Como estándar interno, se utilizó  $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  de nitrato. El EDTA y los ácidos fórmico, glioxílico y acético se analizaron previa adición de  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM al buffer a pH 3,3. El ácido oxálico y el IDA se analizaron a pH 4,0. El ácido glicólico se evaluó semicuantitativamente a pH 5,5, mientras que el formaldehído se detectó cualitativamente con ácido cromotrópico [70].

### ***2.2.2. Degradación fotocatalítica homogénea de EDTA con luz solar (sistemas ferrioxalato de Potasio y foto-Fenton)***

Estos experimentos fueron realizados en UNICAMP. Se indican a continuación los detalles experimentales.

#### **2.2.2.1. Materiales**

El  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (Merck) se disolvió en agua hasta alcanzar la concentración deseada, y el pH se ajustó a 3 con ácido nítrico 3 M. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue Merck (29–31% p/p de pureza y  $1,1 \text{ g mL}^{-1}$  de densidad). El ferrioxalato de potasio se obtuvo mezclando un volumen de una solución 0,75 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Mallinkrodt) con tres volúmenes de una solución de  $(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba) de la misma concentración. Se utilizó agua Milli-Q (resistividad menor de  $18 \text{ M}\Omega^{-1} \text{ cm}$ ).

#### **2.2.2.2. Experimentos de degradación de EDTA bajo luz solar**

Los experimentos se realizaron en vasos de precipitados (100 mL) conteniendo 50 ml (aprox. 60 mm de altura) de la solución correspondiente, que se expusieron directamente a la luz solar en un espacio abierto de la Universidad de Campinas, Brasil ( $23^\circ\text{S}$ ,  $47^\circ\text{O}$ ).

En un experimento típico, se mezclaron los volúmenes correspondientes a las soluciones de EDTA y ferrioxalato (o nitrato férrico) y, por último, se adicionó cuidadosamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el volumen correspondiente a la concentración deseada. El pH se controló por adición de  $\text{HNO}_3$  diluido. Se tomaron muestras ( $500 \mu\text{L}$ ) periódicamente y se analizó inmediatamente el grado de mineralización por medidas de COT con un equipo Shimadzu TOC 5000. La evaluación de las pérdidas de agua por evaporación se realizó mediante experimentos paralelos de pesada del vaso de precipitado conteniendo la solución

antes y después de la exposición solar. Los experimentos realizados con el objeto de evaluar la influencia de algún parámetro en particular (por ej.,  $[H_2O_2]$ ,  $[FeOx]$ , pH) se realizaron simultáneamente para asegurar idénticas condiciones de flujo fotónico y ambientales. También se realizaron blancos en oscuridad. El flujo fotónico incidente por unidad de área ( $I_0$ ) se midió directamente con un radiómetro Cole Parmer (365 nm) cada 30 minutos, ubicando el sensor del mismo al lado de los vasos de precipitados. Dado que experimentos previos realizados en otros sistemas químicos no habían mostrado diferencias entre el uso de ferrioxalato de potasio sólido y su preparación *in situ* a partir de la mezcla de los volúmenes apropiados de soluciones de hierro y oxalato [71], se utilizó esta última técnica, ya que evita el uso de compuestos sólidos cuya preparación y purificación es más laboriosa [72,73].

## **2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **2.3.1. Elección de las condiciones experimentales**

A continuación se mencionan algunos criterios de elección de las condiciones experimentales y referencias adicionales relacionadas.

Como se ha mencionado en el capítulo 1, un importante parámetro a tener en cuenta en fotocálisis es la adsorción de los compuestos a degradar sobre el fotocatalizador. Como puede observarse en la Figura 2.2, a pH 3, al cual se realizaron casi todos los experimentos fotocatalíticos, el EDTA se encuentra como anión (65% como dianión y 31% como monoanión), mientras que el  $TiO_2$  (Degussa P-25 se encuentra positivamente cargado ( $pzc = 6,5-7$ , ver capítulo 1), por lo cual la adsorción del EDTA sobre el  $TiO_2$  por atracción coulombica está muy favorecida. Trabajos de adsorción del EDTA sobre P-25 realizados por Vohra y Davis [74] mostraron que el EDTA exhibe un comportamiento típico de adsorción aniónica por medio del ligando. Proponen que la adsorción ocurre a través de la formación de un complejo de esfera interna de tipo  $Ti-EDTAH^{2-}$ . La adsorción fue máxima a pH 4, alcanzando 17% para una concentración inicial  $10^{-3}$  M y 80% para  $10^{-4}$  M ( $[TiO_2] = 2$  g  $L^{-1}$ ). Para ambas concentraciones de EDTA, la adsorción disminuyó gradualmente al aumentar el pH hasta ser nula a pH = 8. Furlong y col. [75] encontraron que a pH 3 la saturación de la adsorción se alcanzaba a concentraciones de EDTA mayores que 1 mM ( $[TiO_2] \cong 0,4$  g  $L^{-1}$ ).

Por otro lado, resultados preliminares del sistema EDTA/UV/ $TiO_2$  realizados en nuestro laboratorio habían demostrado que un pH ácido era el más conveniente para realizar

experimentos cinéticos y mecanísticos [76,77]. Por lo expuesto anteriormente, se escogió el valor 3 como  $\text{pH}_0$  de trabajo en todas las irradiaciones realizadas para EDTA en esta tesis (salvo que se especifique lo contrario).

Como luego se verá, una concentración inicial de EDTA mayor que 3 mM producirá cinéticas de degradación de orden cero para la degradación fotocatalítica. Por ello, algunos trabajos publicados trabajan en ese rango (1 mM [47, 77] y 3 mM [76]). En consecuencia, en esta tesis se escogió  $[\text{EDTA}]_0 = 5 \text{ mM}$  para trabajar en el régimen de orden cero en aquellas reacciones donde el objetivo era comparar el efecto de factores experimentales distintos a la concentración de EDTA en la velocidad de fotodegradación.

La concentración de  $\text{TiO}_2$  (P-25) se fijó en  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  ya que según Botta [77] esa concentración garantiza la absorción total de luz por el óxido. Por otro lado, es la concentración de  $\text{TiO}_2$  más comúnmente utilizada en la fotooxidación de compuestos orgánicos [76,78].

### ***2.3.2. Degradación fotocatalítica de EDTA. Influencia de distintas variables***

Se efectuaron una serie de experimentos en distintas condiciones con el objeto de evaluar la influencia de variables importantes en la degradación y mineralización de EDTA. A continuación se mostrarán los resultados más relevantes de los experimentos realizados con EDTA 5,0 mM bajo irradiación por tres horas en diferentes condiciones experimentales: burbujeo de  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ , pH constante o variable, adición de hierro (Figura 2.4). En todos los casos, salvo al agregar el Fe(III), las curvas siguieron una cinética de orden cero, tal como se había previsto (sección 2.3.1.).

#### ***2.3.2.1. Ausencia de $\text{TiO}_2$ . Fotólisis de EDTA***

No se observó reacción en ausencia de  $\text{TiO}_2$ , lo cual significa que la fotólisis del EDTA es despreciable a las longitudes de onda de irradiación emitidas por la lámpara y el filtro de corte mencionados en la parte experimental ( $300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ ). Este resultado era el esperado si se tienen en cuenta los valores de absorbancia y el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) a esas longitudes de onda ( $\epsilon_{254} = 8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [34]).

### 2.3.2.2. *Influencia de la presencia de O<sub>2</sub>*

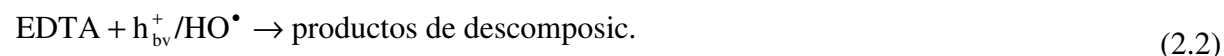
Con burbujeo de N<sub>2</sub>, la disminución en la concentración de EDTA fue muy baja (16%) y la disminución del COT fue prácticamente nula (0,5 %). Con burbujeo de O<sub>2</sub> (a diferentes flujos a saturación o con burbujeo de aire), la concentración de EDTA disminuyó más del 90% en todos los casos (Figura 2.4) y el COT disminuyó considerablemente (Figura 2.5). Vohra y Davis [52] observaron un efecto similar en la DFC de los complejos Pb(II)-EDTA.

Los resultados realizados con dos caudales de O<sub>2</sub> diferentes (0,2 L min.<sup>-1</sup> y 1,0 L min.<sup>-1</sup>), no mostraron diferencias significativas tanto en la degradación como en la mineralización del EDTA, lo cual puede atribuirse a que a ambos caudales de trabajo la suspensión se encontraba saturada con O<sub>2</sub>.

Se realizaron experimentos con 0,2 L min.<sup>-1</sup> a tiempos de irradiación más prolongados con el propósito de llegar a la mineralización total. Sólo se evaluaron puntos aislados después de 12, 24, y 48 horas, los que arrojaron 39, 63 y 90 % respectivamente de disminución de COT.

La notable diferencia en los valores de degradación de EDTA y COT encontrados cuando se empleó N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> puede explicarse por los siguientes factores:

a. En ausencia de oxígeno, la reacción catódica es la formación de hidrógeno a partir de los protones del agua. Esta reacción es energéticamente favorable sobre TiO<sub>2</sub>, pero la evolución de H<sub>2</sub> es difícil sobre TiO<sub>2</sub> puro debido al gran sobrepotencial para la generación de H<sub>2</sub> sobre la superficie, lo cual conlleva a una baja oxidación del EDTA [47].



Por otro lado, la ausencia de O<sub>2</sub> conduce a una drástica disminución de la concentración de radicales HO<sup>•</sup> que, en ese caso, sólo provienen de la oxidación del H<sub>2</sub>O (reacción muy lenta). En ausencia de O<sub>2</sub> (u otro oxidante), la reacción de degradación del EDTA que predominaría sería a través de los huecos del SC.

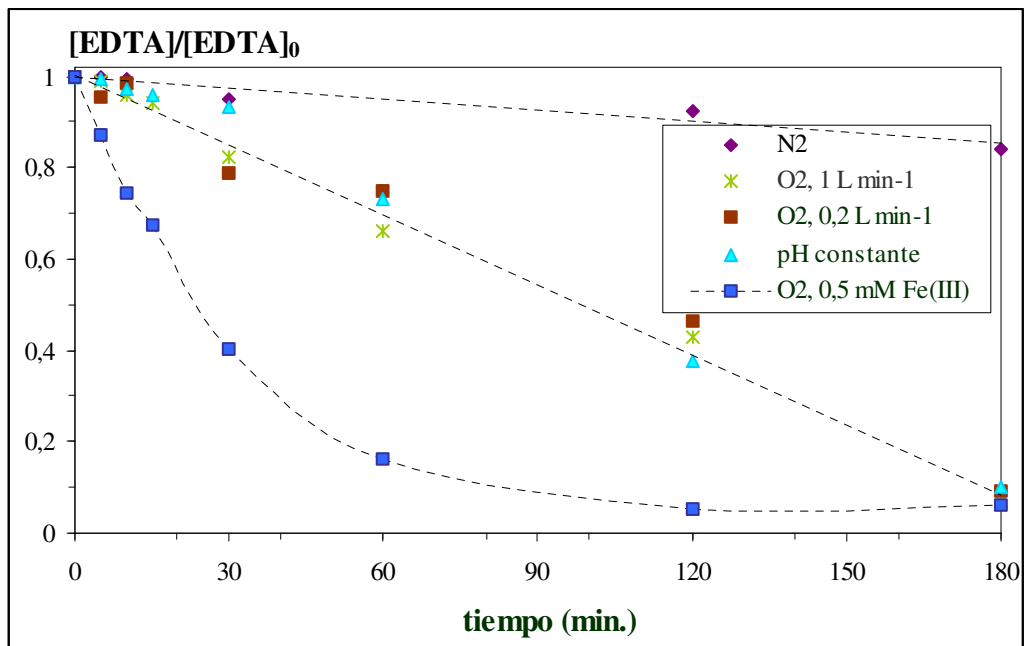
b. El aumento de la eficiencia en la reacción de degradación del EDTA en presencia de  $O_2$  puede explicarse porque:

- i) la transferencia de electrones al  $O_2$  inhibe la recombinación entre los electrones y huecos, lo cual contribuye al aumento de la eficiencia de la degradación fotocatalítica; éste es considerado frecuentemente el paso determinante de la velocidad de reacción;
- ii) El  $O_2$  tiene capacidad de generar radicales y especies oxidantes ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO^{\bullet}$ ,  $H_2O_2$ ), debido a la reducción de éste por los electrones de la banda de conducción (Ecs. 1.10 a 1.18, capítulo 1);
- iii) El  $O_2$  puede generar peróxidos con los radicales libres de compuestos orgánicos (Ec. 1.9, capítulo 1), y promover una cadena de procesos oxidativos térmicos luego del paso inicial fotoquímico.

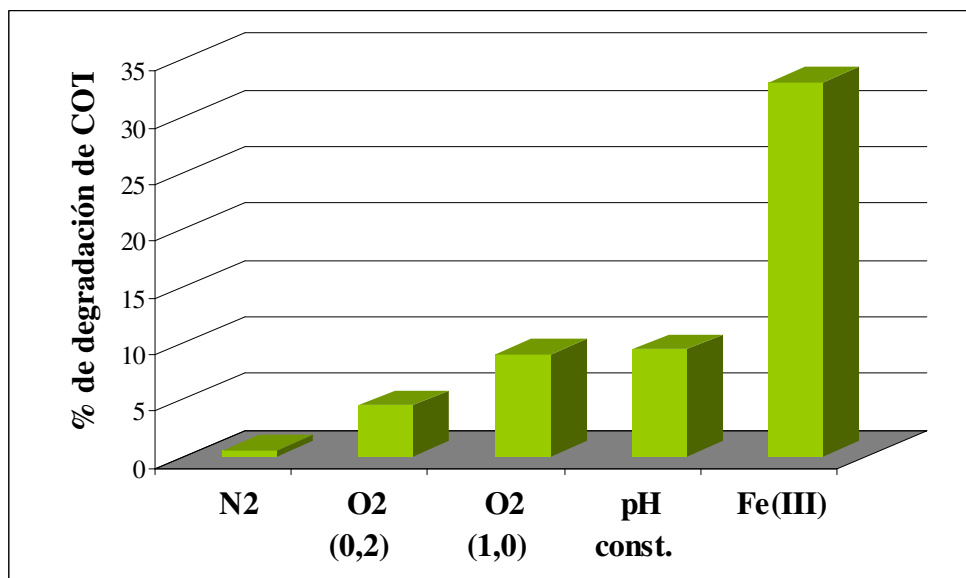
### ***2.3.2.3. Influencia del pH***

En presencia de  $O_2$ , se observó que después de 180 minutos de reacción, el pH había aumentado en más de 1 unidad, lo cual evidencia la formación de intermediarios básicos como se verá en la sección 2.3.4. Furlong y col. [47] reportan que la oxidación de un mol de EDTA produce 12 moles de  $H_2$  y 8 moles de  $CO_2$ , y proponen que esos rendimientos y el aumento del pH que acompaña a la oxidación son consistentes con la oxidación exhaustiva de los cuatro grupos metilencarboxílicos,  $-CH_2COOH$ , del compuesto. A ese tiempo de reacción, los experimentos realizados por nosotros a pH constante (por adición periódica de  $HClO_4$ ) no mostraron cambios apreciables en la eficiencia de degradación del EDTA ni en la disminución del COT con respecto a los experimentos en los que el pH se dejó variar libremente.

Como se mencionó en la sección 1.5.4, el pH influye cambiando el potencial de banda plana y la adsorción de los sustratos en el catalizador. Los resultados evidencian que el cambio de pH no influyó significativamente en ninguno de los dos parámetros.



**Figura 2.4.** Efecto de diferentes condiciones experimentales para la DFC de  $[EDTA]_0 = 5 \text{ mM}$ . Otras condiciones experimentales:  $\text{pH}_0 3$ ,  $[P-25]: 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $P_0 = 1,1 \times 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , burbujeo de  $O_2$  a  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ .

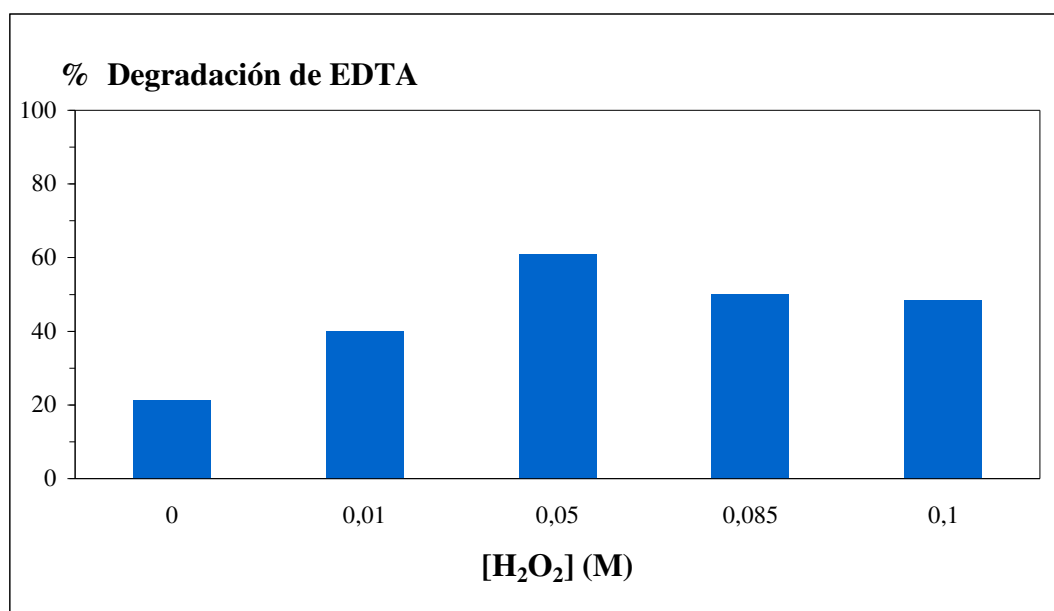


**Figura 2.5.** Efecto de diferentes condiciones experimentales para la mineralización fotocatalítica de  $[EDTA]_0 = 5 \text{ mM}$  a los 180 min. de reacción. Otras condiciones experimentales: idénticas a las de Figura 2.4.

#### 2.3.2.4. Adición de $H_2O_2$

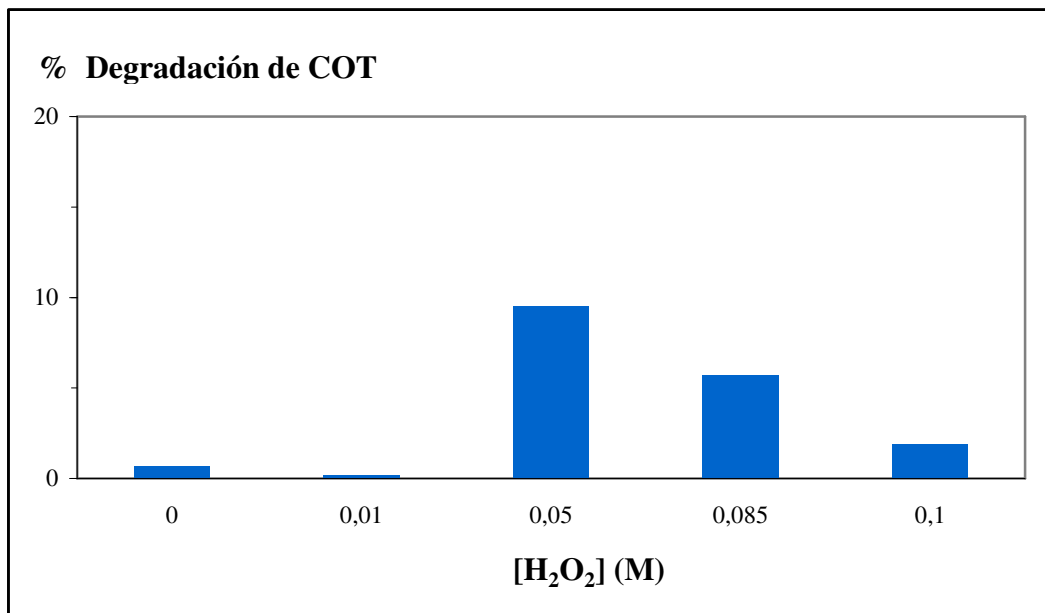
Se realizaron experimentos hasta 30 minutos con distintas concentraciones de  $H_2O_2$ , evaluando sólo la degradación final; los resultados se muestran en las Figuras 2.6 y 2.7.

Los resultados de degradación de EDTA y COT luego de este tiempo de irradiación muestran que la adición de  $H_2O_2$  es benéfica hasta una relación molar EDTA/ $H_2O_2$  0,1, pero luego de ese valor la velocidad de degradación de EDTA comienza a decaer. Sin embargo en todos los casos, hasta la concentración mayor aquí ensayada, la degradación es mayor que en ausencia del oxidante. Con respecto a la remoción de COT, existe un aumento considerable en la relación óptima, que luego también decae. Este valor produjo resultados similares en estudios de degradación fotoquímica de EDTA en un reactor activado por microondas en presencia de  $H_2O_2$  a  $\lambda$  menores a 200 nm en ausencia de  $TiO_2$  [41], confirmando la acción del  $H_2O_2$  en fotocatalisis como fuente adicional de radicales oxidantes y su posterior acción deletérea de acuerdo a lo explicado en el capítulo 1 (sección 1.3.1.1).



**Figura 2.6.** Degradación fotocatalítica de EDTA luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ . UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein  $L^{-1}$  seg. $^{-1}$ .  $[EDTA]_0 = 5$  mM. Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.4.





**Figura 2.7.** Degradación fotocatalítica de COT luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>. [EDTA]<sub>0</sub> = 5 mM. Otras condiciones experimentales, idénticas a las de la Figura 2.4.

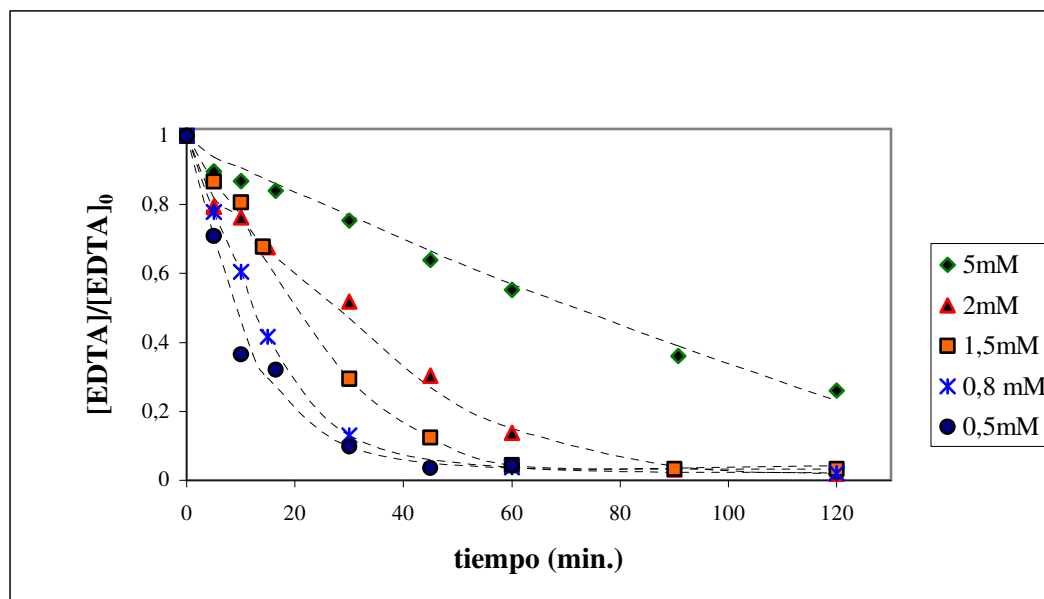
### 2.3.2.5. Adición de Fe(III)

La Figura 2.4 muestra que la adición de Fe(III) 0,5 mM (1 orden de magnitud más bajo que la concentración inicial de EDTA) causa un aumento muy importante en la velocidad inicial de la degradación de EDTA, además de un cambio aparente en el régimen cinético: de orden cero (sin adición de Fe(III)), a primer orden en el sistema Fe(III)/EDTA. Por otro lado, la mineralización de EDTA aumentó considerablemente (33%) por agregado de Fe(III) al sistema fotocatalítico (Figura 2.5). Estos resultados coinciden con los de Kagaya y col. [43] quienes encontraron una reducción de COT muy rápida cuando el EDTA se degradaba fotocatalíticamente con TiO<sub>2</sub> en presencia de Fe(III). Dado que el Fe(III) ejercía un efecto tan importante, se decidió realizar un conjunto de experimentos utilizando diferentes relaciones molares Fe(III)/EDTA con el fin de estudiar el comportamiento del sistema y encontrar la relación óptima para la degradación. Los resultados se muestran y discuten en la sección 2.3.5.

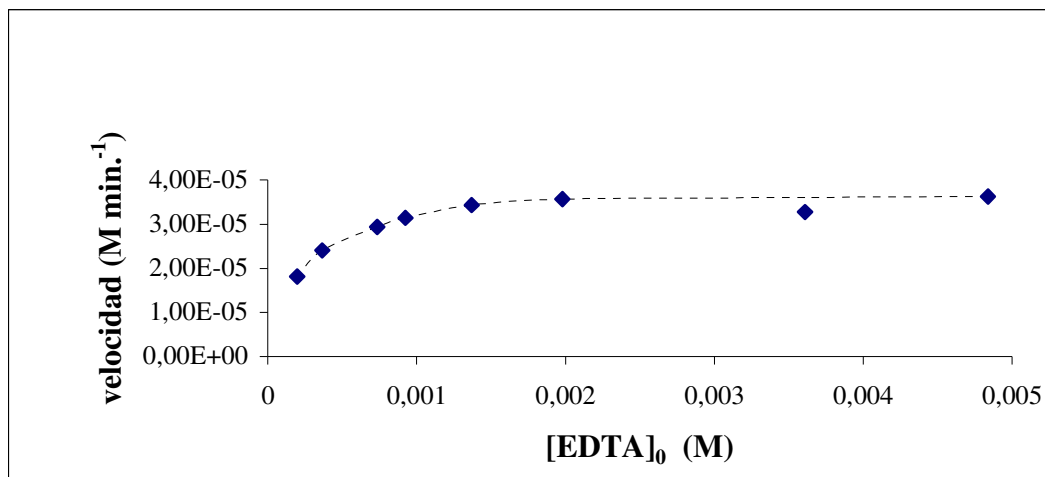
### 2.3.3. Degradación fotocatalítica de EDTA sobre $TiO_2$ . Efecto de la concentración de EDTA. Determinación del modelo cinético

Se realizaron experimentos en condiciones similares a las anteriores, pero cambiando la concentración de EDTA en el rango 0,3–5,0 mM para evaluar el efecto de esta variable. Los valores de adsorción luego de 30 minutos en la oscuridad variaron entre 3,5-23 %, dependiendo de la concentración inicial de EDTA. El tiempo de irradiación se fijó en 120 minutos. Se obtuvieron los perfiles de degradación en función del tiempo (Figura 2.8), que resultaron lineales en el rango 3,0–5,0 mM, mientras que a concentraciones menores el régimen cinético aumentaba gradualmente hasta primer orden, indicando un típico comportamiento langmuiriano.

A partir de dichas curvas, se calcularon las velocidades iniciales ( $R_0$ ) para cada concentración. El gráfico de la velocidad inicial en función de la concentración inicial de EDTA da cuenta de este comportamiento cinético, ya que se observa un valor máximo de velocidad a partir de un cierto valor de la concentración que no varía con un aumento de ésta (Figura 2.9).



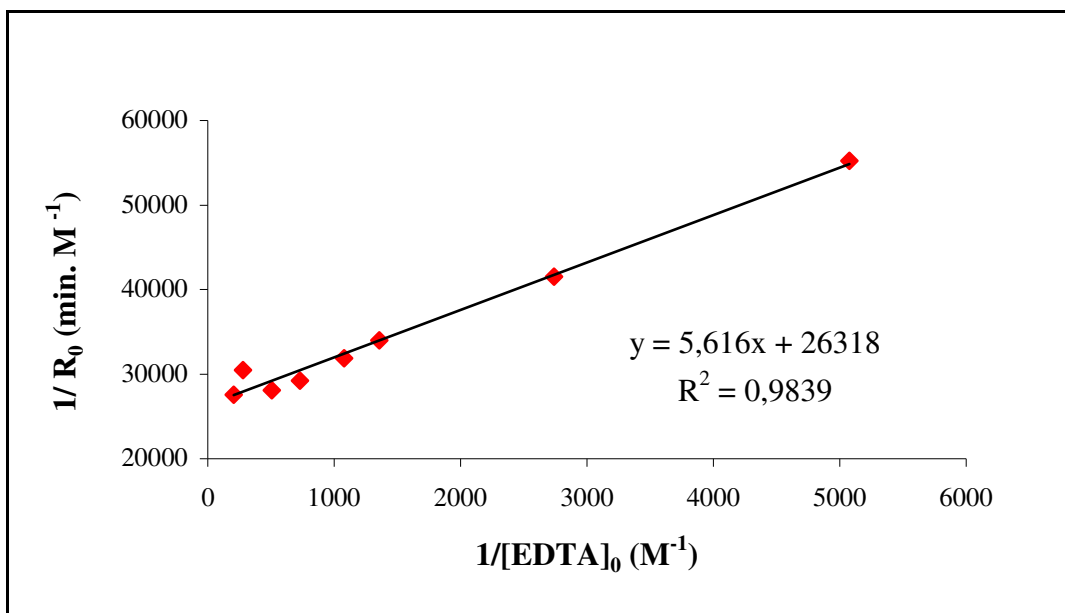
**Figura 2.8.** Perfiles de decaimiento de la concentración de EDTA en el tiempo. Condiciones experimentales:  $[EDTA]_0$ : 0,3-5,0 mM,  $pH_0$ : 3,  $[P-25]$ :  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $P_0 = 1,1 \times 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , burbujeo de  $O_2$  a  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 2.9.** Velocidad inicial vs.  $[EDTA]_0$ .

*Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figuras 2.8.*

Por último, se construyó un gráfico de  $1/R_0$  vs.  $1/C_0$  cuya linealidad verificó el tipo de régimen cinético (Figura 2.10). Del gráfico se obtuvieron las constantes  $k = 6,3 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$  y  $K = 4690 \text{ M}^{-1}$ . Como se mencionó en el capítulo 1, el parámetro  $k$  en la expresión del modelo de L-H es generalmente interpretado como la velocidad limitante a altas concentraciones de soluto [79,80]. Así, cuando  $KC_0 \gg 1$ ,  $R \approx k$ . En esta situación, a la mayor concentración (0,00484 M),  $KC_0$  toma el valor 22,67  $\gg 1$ , lo cual significa que todos los sitios activos disponibles para la adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$  están ocupados [79]. Por otro lado,  $K$  (que describe las interacciones entre EDTA y  $\text{TiO}_2$ ) refleja la capacidad del sustrato para ser adsorbido. El valor de  $K$  obtenido en nuestros experimentos tiene el mismo orden de magnitud que la constante de adsorción de EDTA sobre hidróxido de aluminio ( $1160 \text{ M}^{-1}$  [81]) y casi coincidente con el valor obtenido por Furlong y col. [75] para la adsorción de EDTA sobre  $\text{TiO}_2$  platinizados ( $5028 \text{ M}^{-1}$ ).



**Figura 2.10.** Comportamiento tipo Langmuir para la degradación fotocatalítica de EDTA.

Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.

Por otro lado, también se evaluó el COT a los tiempos inicial y final de la reacción. En la Tabla 2.1 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos a 180 minutos vs. la concentración inicial de EDTA. Como se observa, el porcentaje de degradación depende de la concentración: a mayor concentración inicial de EDTA, menor degradación de COT.

[EDTA] <sub>0</sub> (mM)	Porcentaje de remoción de COT
4,84	14,7
3,60	18,6
2,74	21,2
1,98	35,3
1,37	31,3
0,92	48,8
0,53	56,7

**Tabla 2.1.** Relación entre la concentración inicial de EDTA y el porcentaje de degradación de COT obtenido a los 120 minutos de reacción.

Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.

### ***2.3.4. Degradación fotocatalítica de EDTA sobre TiO<sub>2</sub>. Mecanismo propuesto***

#### ***2.3.4.1. Determinación de los productos de degradación por cromatografía líquida y electroforesis capilar***

Para determinar los intermediarios y productos de la degradación del EDTA a distintos tiempos de irradiación, se realizaron experimentos en condiciones similares a las anteriores, a una concentración de EDTA 5,0 mM hasta 180 minutos sin control de pH. Los productos se analizaron sobre la solución filtrada, empleando metodologías analíticas cromatográficas y de electroforesis capilar (ver sección 2.2.1) [82].

Los compuestos detectados a través del tiempo fueron los ácidos fórmico, oxálico, oxámico, glioxílico, glicólico, IDA, la Gly, la etilendiamina (EDA) y el amonio<sup>2</sup>. También se detectó formaldehído en forma cualitativa, pero no se realizó su cuantificación. Madden y col. [53] encontraron que la cantidad de formaldehído medida en sus experimentos de degradación fotocatalítica de EDTA en condiciones similares a las nuestras fue menor a la esperada, y lo atribuyen a su oxidación a ácido fórmico o a pérdidas por volatilización. En nuestros estudios no detectamos nitrato ni nitrito, aun después de 24 hs. de irradiación. Se observaron otros compuestos, que no pudieron ser identificados por las técnicas analíticas a las cuales tuvimos acceso. Un análisis más completo de los intermediarios de reacción podría realizarse mediante LC-MS.

Durante el transcurso de la reacción se midió un aumento de pH, que confirma la generación de intermediarios básicos, y al que también podría contribuir la siguiente reacción:



Chitra y col. [20] también habían observado un aumento de pH durante el transcurso de la degradación del EDTA con procesos combinados (ultrasonido + reactivo de Fenton y ultrasonido + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

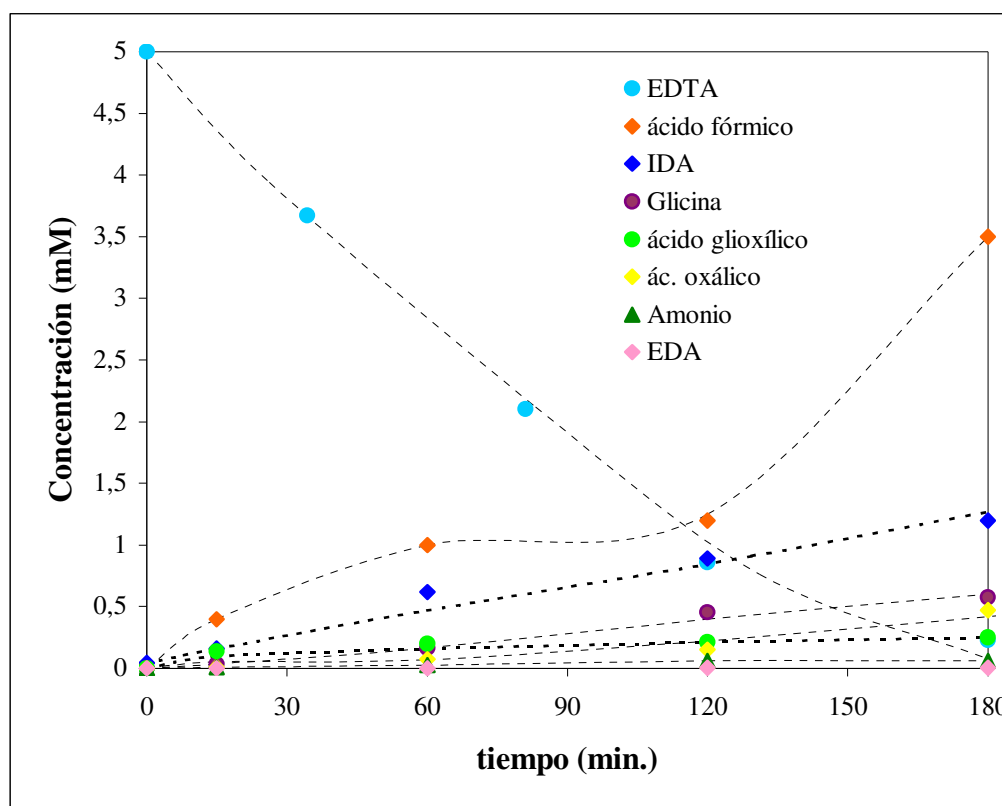
Los productos más abundantes, formados en el rango mM luego de 180 min., fueron ácido fórmico, IDA, ácido oxálico y Gly. Los ácidos glioxílico y glicólico y el amonio fueron

---

<sup>2</sup> Los nombres de esos compuestos serán usados de ese modo independientemente de la variación en sus formas protolíticas debido a cambios en el pH.

detectados en cantidad dos órdenes de magnitud menor, mientras que la EDA fue el producto encontrado en menor proporción, en concentraciones cercanas a  $3,5 \mu\text{M}$  durante toda la reacción. La Figura 2.11 muestra la evolución en el tiempo de la concentración del EDTA y de algunos de los intermediarios.<sup>3</sup>

Experimentos aislados llevados a cabo hasta las 12 y las 24 horas, mostraron una disminución lineal en el tiempo de la concentración de Gly, IDA, EDA, glioxílico y fórmico (no mostrado). El ácido glicólico desapareció completamente después de 12 horas. Por el contrario, no se observó ácido oxámico a los 180 minutos, pero se detectó su presencia después de las 12 horas y en concentraciones algo mayores después de 24 hs. (aunque siempre menores que  $0,1 \text{ mM}$ ).



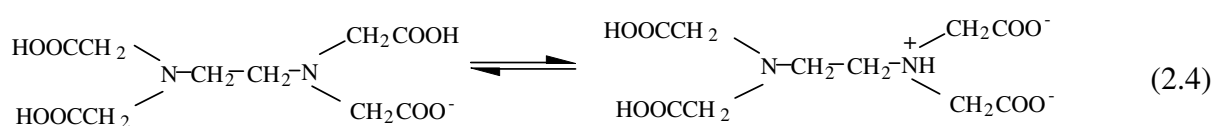
**Figura 2.11.** Evolución de los intermediarios de reacción hasta los 180 min. de irradiación con UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$ .  $[\text{EDTA}]_0 = 5 \text{ mM}$ .  
Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.4.

<sup>3</sup> Estrictamente, en este caso no se observa una linealidad completa en la desaparición de EDTA, como correspondería a una concentración  $5 \text{ mM}$ , sino que se observa una deceleración debida probablemente a algún efecto inhibitorio.

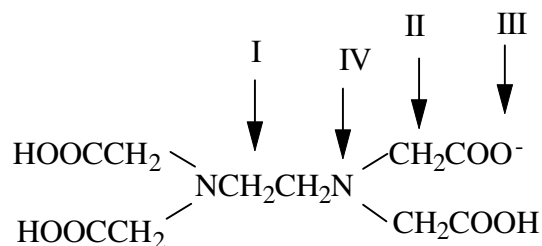
Similarmente, las concentraciones de ácido oxálico y amonio también aumentaron en forma constante pero lenta, alcanzándose concentraciones menores a 0,5 mM.

#### 2.3.4.2. Caminos de reacción: mecanismo

Para los mecanismos propuestos nos hemos basado en trabajos anteriores, principalmente las referencias [51 y 57]. A pH 3, como se ha dicho, el EDTA existe como mono- o dianión y está en equilibrio como zwitterión con la forma protonada en el N o en el O. Si suponemos la forma monoaniónica:

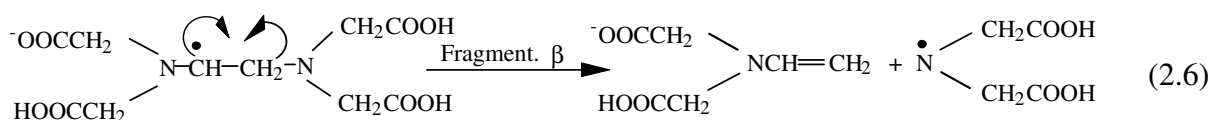
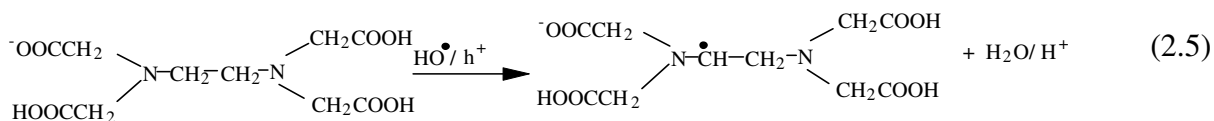


La cantidad e identidad de los productos formados hasta los 180 min. de reacción (Figura 2.11) sugieren que el EDTA puede ser degradado fotocatalíticamente por los huecos o los radicales  $\text{HO}^\bullet$ , por ataque a cuatro puntos de oxidación (I, II, III y IV):

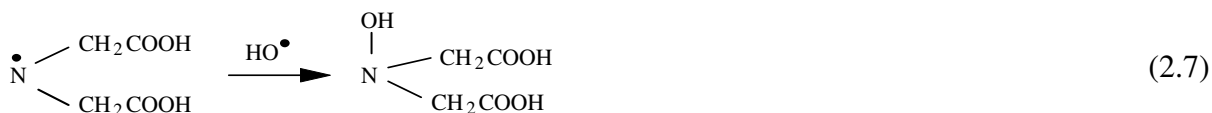


Como ya se ha dicho, las especies predominantes a pH 3 son el mono- y el dianión. Los mecanismos propuestos se esquematizarán a partir del monoanión. El ataque en el punto IV se favorecerá a pH neutro y alcalino dado que a pH ácido el N estará protonado, pero podría tener lugar a medida que avanza la reacción ya que el pH se dejó variar libremente y va aumentando. De acuerdo con esto, Gilbert y col. [26], sugieren que la degradación de EDTA por ozonización ocurre por ataque a los grupos metilencarboxilato y etilénico a bajos pH, donde los grupos amino se encuentran protegidos de la oxidación por protonación y a que a  $\text{pH} \geq 7$  el ataque ocurriría en los grupos amino, con formación de hidroxilaminas. Nosotros propondremos una modificación a esta propuesta.

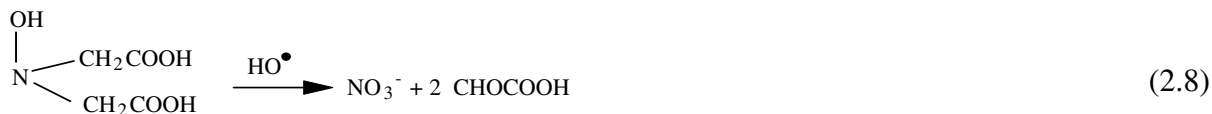
**Ruta I. Fragmentación  $\beta$  (abstracción de H-etilénico):**



El radical formado en 2.6 da lugar a un derivado hidroxilamínico:



La posterior oxidación de este compuesto daría nitrato y ácido glioixílico, terminando en ácido oxálico.

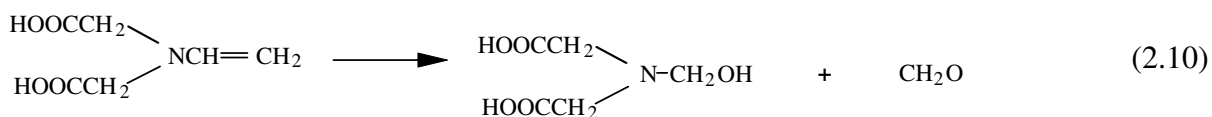


**ácido glioixílico**



**ácido oxálico**

Por otra parte:



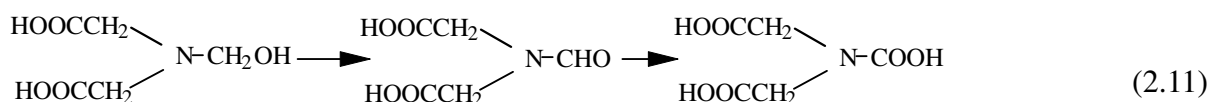
**N-hidroximetiliminodiacético**

**formaldehído**

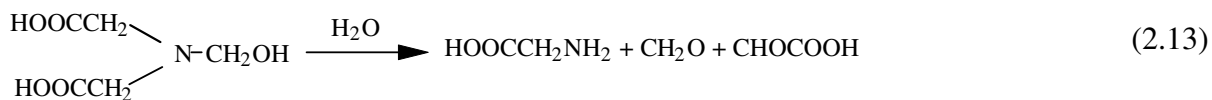
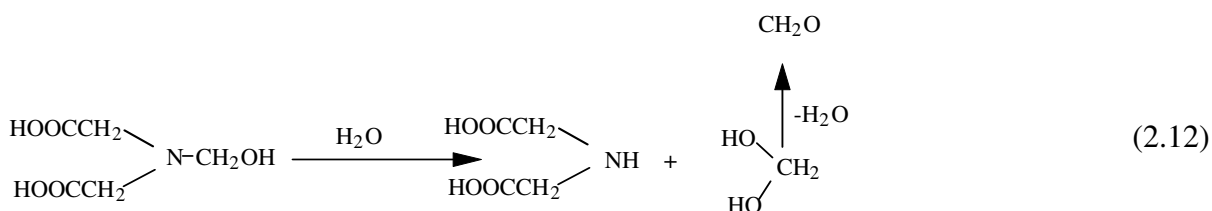
El formaldehído se oxidaría a ácido fórmico, que luego se descompondría a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



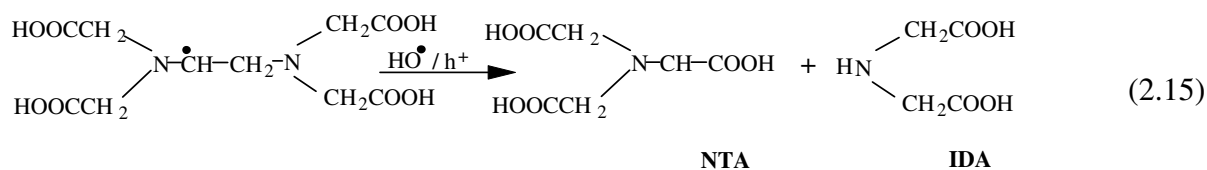
Esta ruta daría como producto estable principal ácido N-hidroximetiliminodiacético por fragmentación  $\beta$  entre el N y el grupo etilénico. Efectivamente, uno de los intermediarios no identificados podría corresponder a este compuesto, que se ha encontrado como producto de degradación de EDTA inducida por radiación  $\gamma$  y fotólisis de alta energía ( $\lambda = 254$  nm) en presencia de oxígeno y ozono [46]. El ácido N-hidroximetiliminodiacético puede oxidarse luego por otras rutas diferentes a la I, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



y también puede hidrolizarse a IDA y formaldehído por otras rutas o a Gly y ácido glioxílico, el que se oxidaría luego a ácido oxálico.

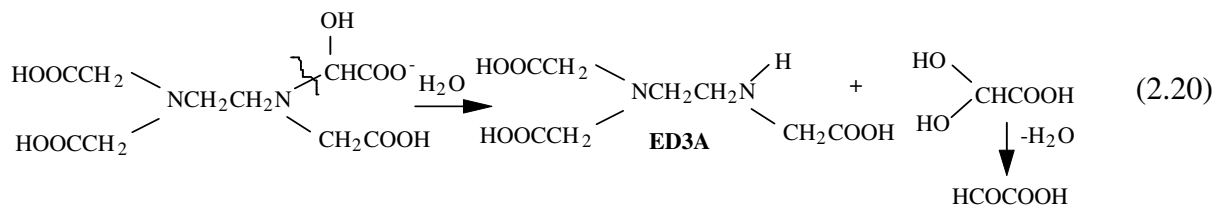
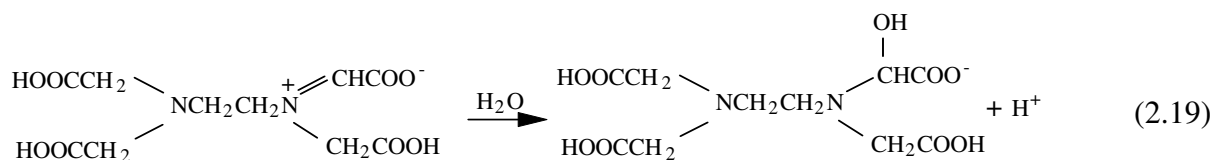
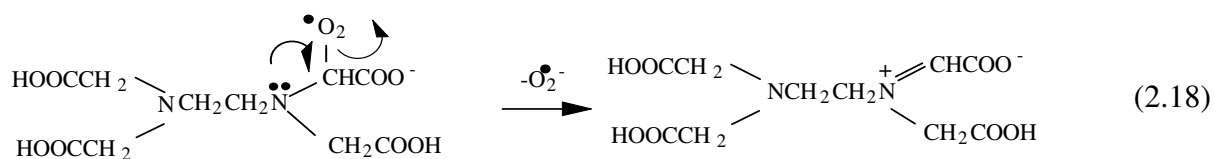
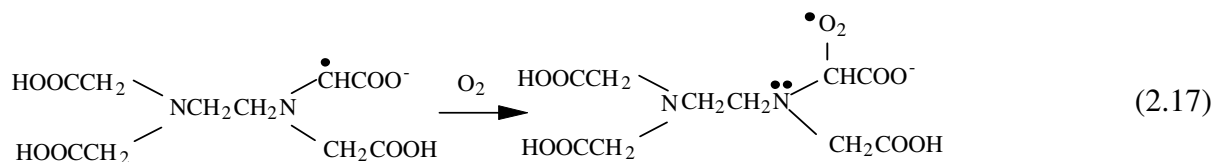
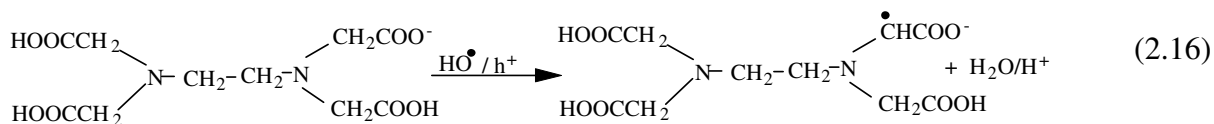


El radical formado en (2.5) podría estabilizarse también formando IDA y NTA tal como se sugiere en estudios de degradación de EDTA por ozonización [26] y en estudios de degradación de EDTA con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [30], en los cuales el NTA ha sido identificado en pequeñas concentraciones.



Sin embargo, no hemos podido detectar NTA en nuestros estudios.

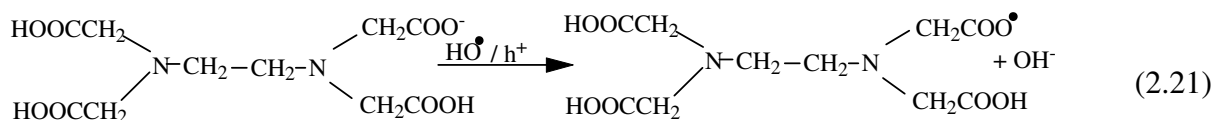
### Ruta II. Abstracción de H- $\alpha$

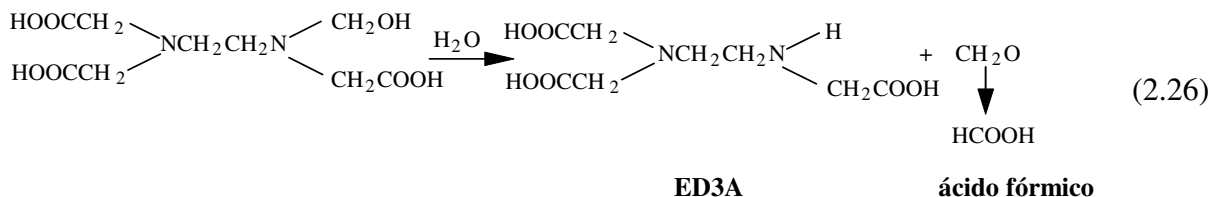
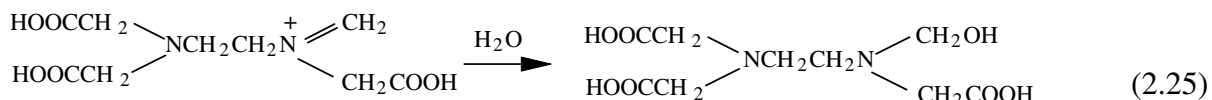
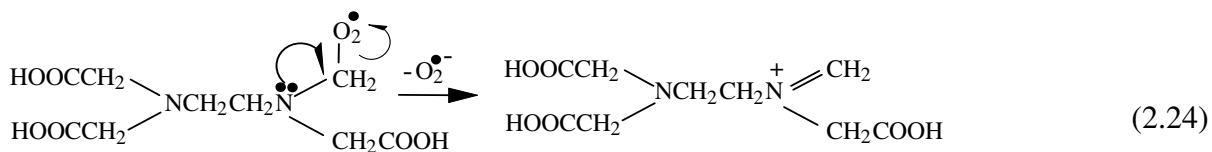
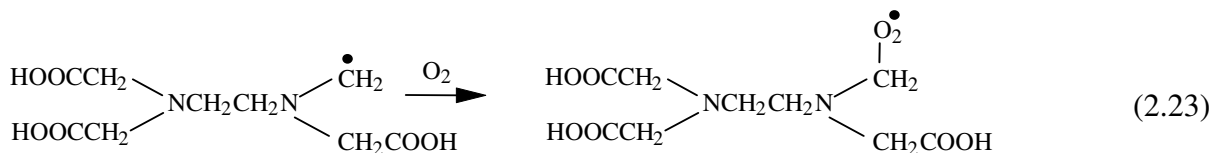
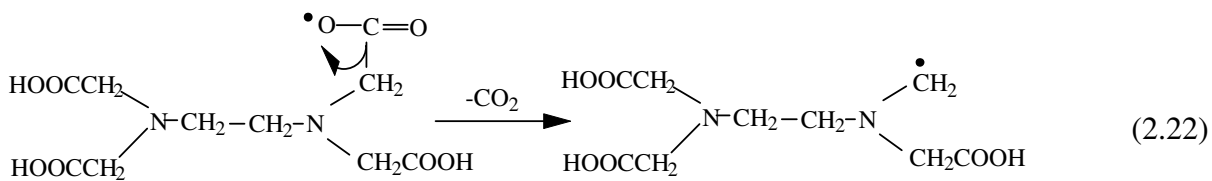


**ácido glioxílico**

Esta ruta produciría fundamentalmente ED3A y ácido glioxílico por abstracción del H- $\alpha$  del grupo metilencarboxilato y posterior ruptura C-N. El ácido glioxílico podría oxidarse luego a ácido oxálico.

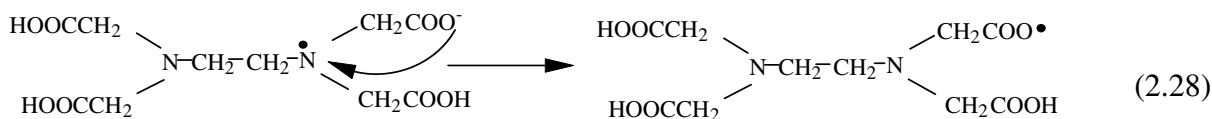
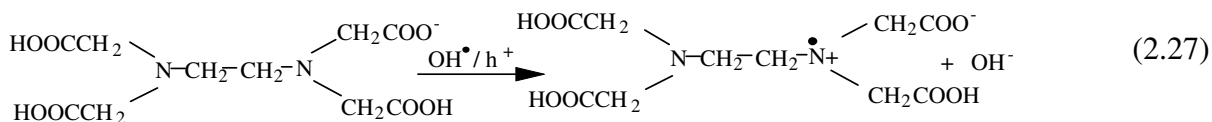
### Ruta III. Abstracción de un electrón del oxígeno del carboxilato





Esta ruta produce ED3A, formaldehído y ácido fórmico como productos intermedios, pero no produce ácido glioxílico.

#### Ruta IV. Abstracción de electrón del nitrógeno (a pH más altos)



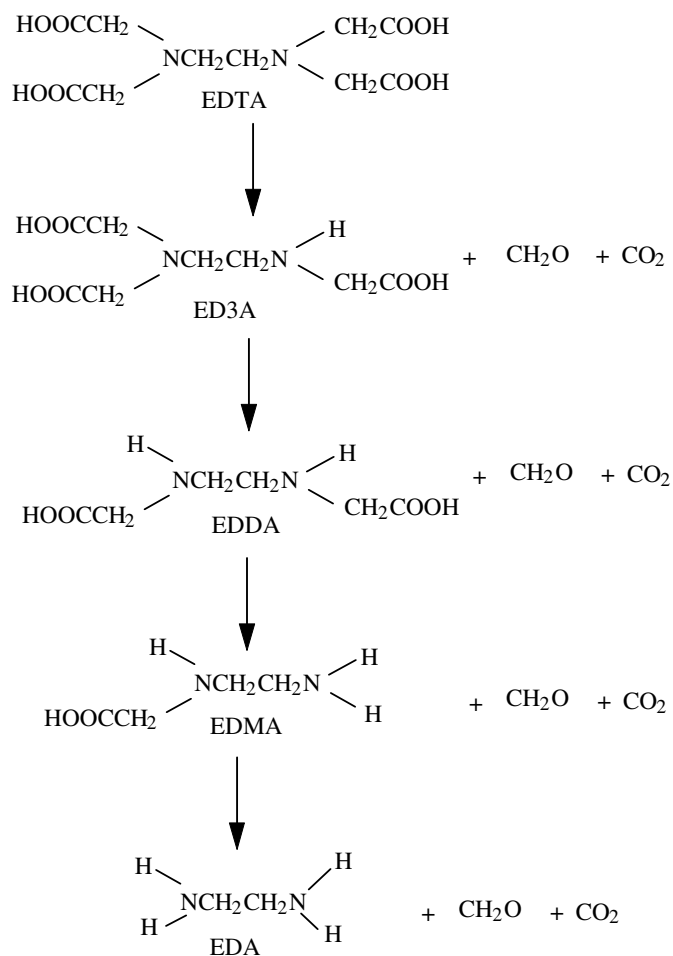
Luego sigue como en (2.22).

Otra posibilidad es la formación del mismo iminocompuesto que se forma en (2.18) que también daría ED3A pero junto con ácido glioxílico (ruta IVb).

En resumen, cuando la fractura de la molécula ocurre en el punto de ataque I, los productos mayoritarios en los primeros tiempos de reacción serían el ácido N-hidroximetiliminodiacético (el cual posteriormente terminaría descomponiéndose en IDA y formaldehído o en Gly y ácido glioxílico) y ácido glioxílico, junto con nitrato.

La ruta II produciría fundamentalmente ED3A y ácido glioxílico, mientras que la ruta III también produciría ED3A pero junto con formaldehído y ácido fórmico. La ruta IV (favorable a pHs más altos) conduciría a ED3A pero en un caso (ruta IVa) daría formaldehído mientras que podría dar ácido glioxílico por la ruta IVb.

Por otro lado, fracturas sucesivas de la molécula de ED3A por las rutas II, III y IV llevarían a la pérdida gradual de grupos  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ , lo que conduciría a la formación de los ácidos etilendiaminodiacético (EDDA) y etilendiaminomonocético (EDMA). El producto final sería EDA que, como ya se ha mencionado, fue el producto encontrado en menor concentración a lo largo de toda la reacción (Esquema 2.1).



**Esquema 2.1.** Decaimiento de EDTA por pérdida secuencial de grupos acetato

Por su parte, la ruta I podría dar varias posibilidades según la ruptura, originando Gly, IDA y ácido glioxílico hasta llegar a amonio y restos orgánicos sin nitrógeno.

Como ya se ha dicho, los productos encontrados en nuestro caso con el instrumental disponible fueron los ácidos fórmico, oxálico, oxámico, glioxílico, glicólico, IDA, EDA, amonio y formaldehído. No se detectaron nitrito ni nitrato. En los primeros estadios de la reacción (a 180 minutos), los productos más abundantes fueron ácido fórmico, ácido oxálico, IDA y Gly, mientras que se encontró una cantidad dos órdenes de magnitud menor de los ácidos glioxílico y glicólico y de amonio. La EDA fue el producto encontrado en menor proporción durante toda la reacción. La baja concentración de ácidos glioxílico y oxálico (en contraste con la alta concentración de ácido fórmico, Figura 2.11), hace suponer que las rutas II y IVb son minoritarias. La formación de ED3A no pudo ser verificada dado que se carecía

del patrón, pero sí se evaluó ED2A con resultados negativos. Por otro lado, se obtuvo muy poca cantidad de EDA, que podría haberse producido por fracturas sucesivas de ED3A.

Similarmente, el IDA puede oxidarse también por distintas rutas, generando Gly y formaldehído a través de las rutas III y IVa o Gly y ácido glioxílico a través de las rutas II y IVb.

En forma similar, Gly puede transformarse a amonio [57] y formaldehído [53] por las rutas III y IVa y a ácido glioxílico y amonio a través de las rutas II y IVb.

La formación de otros productos puede deberse a rutas minoritarias térmicas y fotoquímicas, típicas de los sistemas fotocatalíticos. Por ejemplo, Gly podría oxidarse a ácido oxámico; el ácido oxámico puede perder amonio y producir los ácidos glioxílico y oxálico para dar finalmente CO<sub>2</sub>. Paralelamente, Gly puede ser desaminada a ácido glicólico, como ha sido sugerido para otras aminas y aminoácidos [83]. En estudios de radiólisis [84] se propone la desaminación reductiva de aminoácidos por medio del electrón acuoso (e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) formado en el pulso, pero esta especie no se produce en nuestro caso y el electrón de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> no tendría el potencial suficiente para promover esta reducción.

Si bien el nitrato debería haberse formado por la ruta I o por oxidación de amonio u otros restos nitrogenados, la no detección del mismo podría deberse a las siguientes posibilidades: 1) la oxidación de amonio a nitrato por huecos o radicales oxidativos (por ejemplo HO<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) está imposibilitada por la competencia de intermediarios orgánicos; 2) especies reductoras tales como CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> formado a partir de intermediarios orgánicos promueven la reducción de nitrato a amonio. La escasa formación de nitrato fue observada también por Yang y Davis en la DFC de Cu(II)-EDTA con TiO<sub>2</sub> [51].

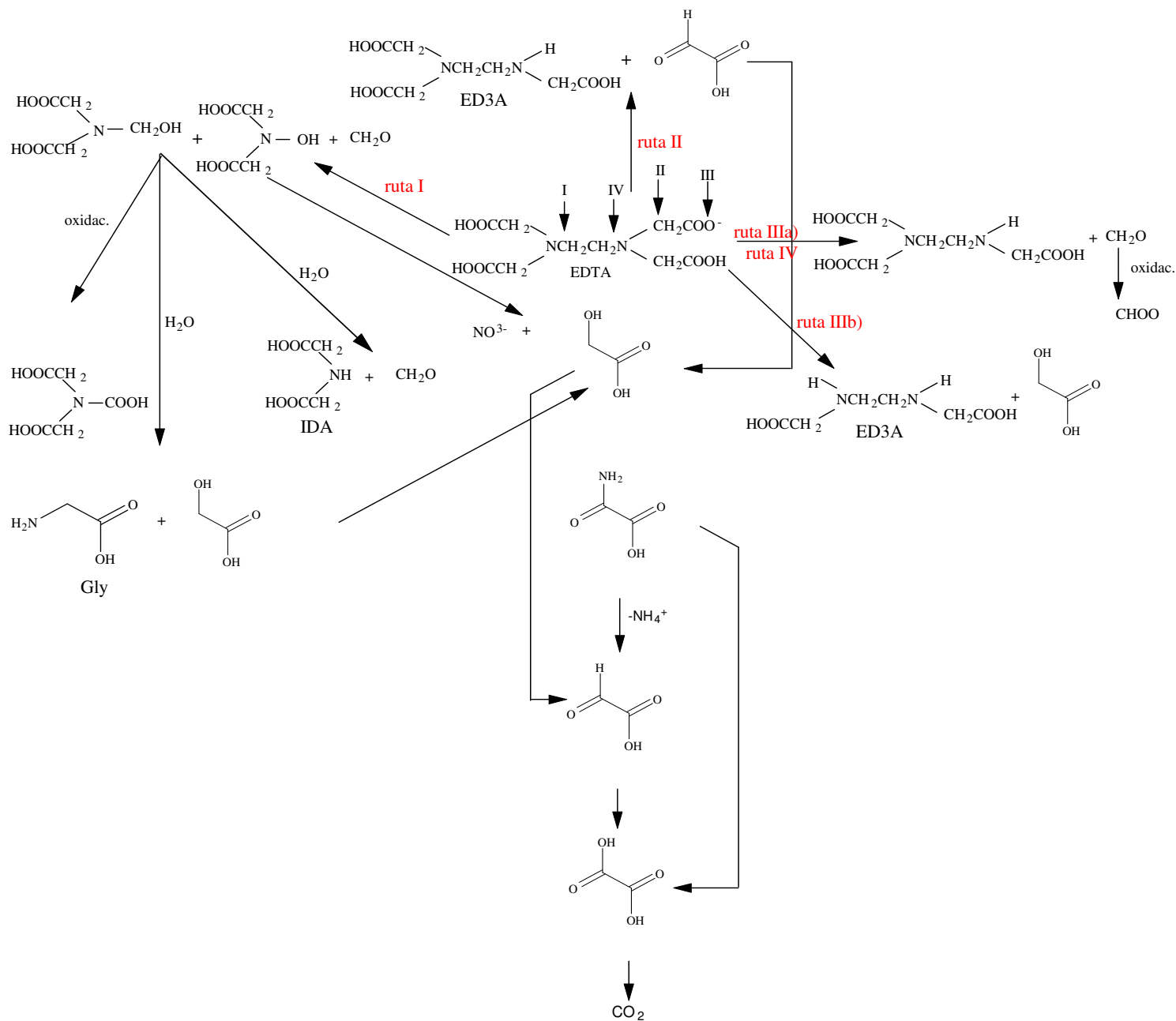
Resultados de varios autores en experimentos de TAOs para la degradación de EDTA avalan nuestros propios resultados y las rutas de ataque propuestas. El mecanismo de oxidación de EDTA utilizando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ha sido exhaustivamente investigado por Sørensen y col. [31]. Los autores proponen que el EDTA es oxidado por los radicales HO<sup>•</sup> (generados por la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), y muchos de los productos encontrados por esos autores son coincidentes con los aquí formados: ácidos fórmico, IDA, glioxílico, oxálico y oxámico, además de Gly y amonio. La predominancia de las rutas I y III en la degradación de EDTA está de acuerdo con resultados obtenidos por Sørensen y col. [33] para la oxidación de compuestos análogos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV: se encontró que la oxidación de IDA generaba Gly como

producto principal con cantidades menores de los ácidos oxálico, glioxílico y fórmico, mientras que la oxidación de glicina producía los ácidos glioxílico, oxálico y fórmico sólo en pequeñas concentraciones (cercanas al límite de detección).

Furlong y col. [75] también proponen dos rutas alternativas para la fotooxidación del EDTA con  $\text{TiO}_2$  platinizado, conduciendo a la formación de formaldehído y ácido fórmico o ácido glioxílico y oxálico, respectivamente.

### ***Esquema completo del mecanismo de degradación fotocatalítico de EDTA***

En base a la identidad y a la cantidad de los productos detectados en nuestros experimentos, y a estudios de radiólisis y de otros sistemas oxidativos reportados previamente por otros autores [5,14,24,26,32,51,52,53,55,57,58,59,60,61,62], proponemos un esquema completo del mecanismo de degradación del EDTA (Esquema 2.2).



**Esquema 2.2.** Mecanismo de transformación fotocatalítica de EDTA



### 2.3.5. Degradación de EDTA por Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea. Sistemas con adición de hierro

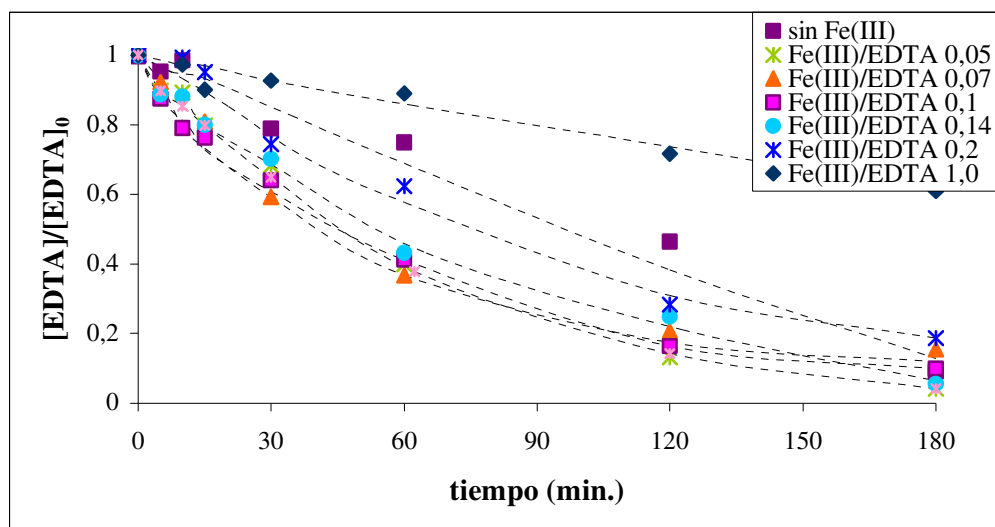
#### 2.3.5.1. Sistema Heterogéneo

Se estudió la degradación de EDTA y COT en suspensiones de  $\text{TiO}_2$  y EDTA 5,0 mM en presencia de distintas concentraciones de Fe(III) con y sin agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

##### 2.3.5.1.1. Influencia de la concentración de Fe(III)

La Figura 2.12 muestra el efecto del agregado de diferentes concentraciones de Fe(III) en la DFC de EDTA. El cambio en el régimen cinético, de un orden cero sin el agregado de Fe(III) a un primer orden con el agregado del mismo, observado anteriormente con Fe(III) 0,5 mM (Figura 2.4), se produjo para todas las concentraciones de Fe(III) probadas.

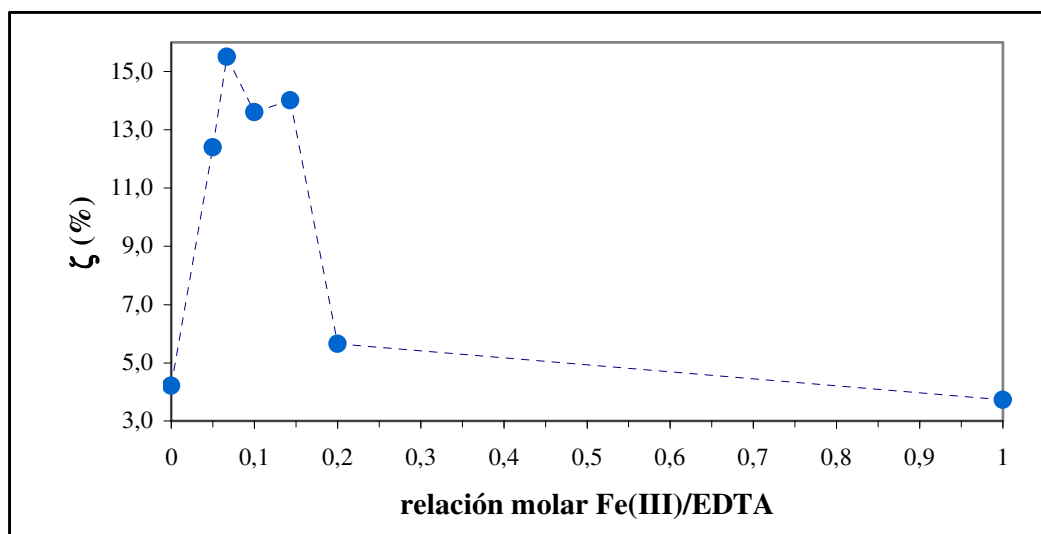
Los ajustes a primer orden ( $R^2 > 0,95$  en todos los casos) permitieron el cálculo de las constantes de velocidad y se muestran en la Tabla 2.2. Las mismas muestran que el contenido de Fe(III) óptimo fue el de la relación Fe(III)/EDTA 0,05 ( $[\text{Fe(III)}] = 2,5 \times 10^{-4}$  M de Fe(III) no observándose diferencias significativas hasta una  $[\text{Fe(III)}] = 7 \times 10^{-4}$  (relación Fe(III)/EDTA = 0,14). No se probaron concentraciones de Fe(III) menores a  $2,5 \times 10^{-4}$  M, y concentraciones superiores a  $7 \times 10^{-4}$  M resultaron perjudiciales.



**Figura 2.12.** Efecto de diferentes agregados de Fe(III) en la degradación fotocatalítica de  $[\text{EDTA}]_0 = 5$  mM a los 180 min. de reacción. Otras condiciones experimentales:  $\text{pH}_0$  3,  $[\text{P-25}] = 1$  g  $\text{L}^{-1}$ ,  $P_0 = 1,1 \times 10^{-5}$  einstein  $\text{L}^{-1}$  seg. $^{-1}$ , burbujeo de  $\text{O}_2$  a 0,2 mL min. $^{-1}$ .

<b>Fe(III)/EDTA</b>	<b>[Fe(III)] (M)</b>	<b>k (min.<sup>-1</sup>)</b>
0,05	$2,5 \times 10^{-4}$	0,0171
0,07	$3,5 \times 10^{-4}$	0,0130
0,1	$5,0 \times 10^{-4}$	0,0137
0,14	$7,0 \times 10^{-4}$	0,0146
0,2	$1,0 \times 10^{-3}$	0,0094
1,0	$5,0 \times 10^{-3}$	0,0027

**Tabla 2.2.** Constantes de velocidad de primer orden para diferentes concentraciones de Fe(III).



**Figura 2.13.** Eficiencia cuántica inicial (expresada en porcentaje) para la degradación fotocatalítica de EDTA, calculada luego de irradiar por 180 min. una suspensión de  $[EDTA]_0 = 5 \text{ mM}$  con diferentes concentraciones de Fe(III).

Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.4.

Si se comparan ahora las velocidades iniciales y los grados de degradación a los 180 minutos (Figura 2.14), se observan detalles importantes. Por un lado, las eficiencias cuánticas iniciales porcentuales,  $\zeta_0 \%$ , (Figura 2.13), evidencian un aumento en la velocidad inicial así como una mejora en la eficiencia de utilización de la luz cuando se agrega Fe(III), siempre que

la relación se encuentre entre 0,05 y 0,14. Sin embargo, la degradación final (Figura 2.14) no sigue el mismo comportamiento, observándose hacia el final que las eficiencias son similares tanto en presencia como en ausencia de Fe(III), o incluso menores en los casos de las relaciones molares 0,2/1 y 1/1.

Con respecto al COT, es evidente que la presencia del oxidante aumenta notablemente su reducción ya que los valores son siempre mayores que en ausencia del mismo, excepto en la mayor relación. Esto reforzaría la idea de un mecanismo diferente en presencia de Fe(III).

Por lo tanto, para obtener una buena eficiencia de degradación de EDTA y COT, debería escogerse una relación molar Fe(III)/EDTA entre 0,05 y 0,1, es decir, Fe(III) debería ser aproximadamente un orden de magnitud menor que EDTA.

El efecto del aumento de la eficiencia cuántica inicial por agregado de Fe(III) sobre la degradación de EDTA podría explicarse por reacciones relacionadas a la formación del complejo Fe(III)-EDTA y que podrían ser los siguientes:

a) Fotólisis homogénea de este complejo, con formación de Fe(II) y oxidación del EDTA, que trataremos más específicamente en la sección 2.3.5.3.

Como se observa en las Figuras 2.12 y 2.14, relaciones de Fe(III)/EDTA mayores que 0,2 resultan perjudiciales tanto en la degradación de EDTA como de COT. Se ha publicado [17] que la eficiencia cuántica de fotorreducción homogénea del complejo Fe(III)-EDTA disminuye a medida que aumenta la concentración de Fe(III), debido a la formación de dímeros del tipo EDTAFe-O-FeEDTA en los cuales no sería posible la TCLM.

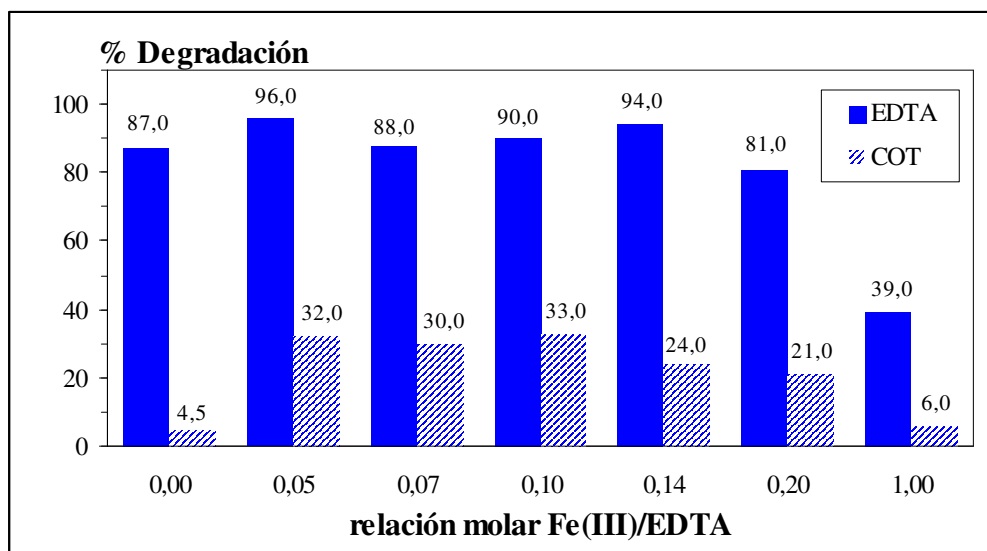
b) Acción del Fe(III) como atrapador de electrones e inhibidor de la recombinación. Este mecanismo sería termodinámicamente menos favorable cuando el Fe(III) está complejado con el EDTA ya que el potencial de la cupla Fe(III)-Fe(II) es -0,12 V [85] (comparar con + 0,77 V del Fe libre), con lo cual la fuerza impulsora para la reducción del Fe (III) por el electrón de la banda de conducción (-0,48 a pH 3) sería menor.

La condición de Fe(III) libre en exceso no corresponde a ningún caso de los aquí ensayados, pero el efecto podría ser operativo en las últimas etapas de la degradación, cuando los intermediarios formados no son capaces de complejar Fe(III).

La adición de una gran concentración de Fe(III) también podría ser perjudicial, debido a que tal como se ha mencionado en el capítulo 1, a altas concentraciones el Fe(III) puede actuar como filtro interno. Sin embargo, nótese que este efecto sería válido solamente en las

últimas etapas de la reacción ya que al comienzo el Fe(III) se encuentra totalmente complejoado por el EDTA (o por la mayoría de los intermediarios de degradación formados).

c) Otro posible proceso sería la fotocatalisis del complejo de Fe(III)-EDTA o de sus productos de reacción, pero sería poco eficiente por la misma razón que indicamos en el párrafo anterior.



**Figura 2.14.** Degradación fotocatalítica de EDTA y COT luego de 180 min. de irradiación con diferentes concentraciones de Fe(III).  $[EDTA]_0 = 5 \text{ mM}$ ; otras condiciones experimentale: idénticas a las de la Figura 2.4.

En presencia de  $O_2$ , también puede formarse  $H_2O_2$  por reducción del mismo, dando lugar a reacciones tipo Fenton (ver capítulo 1, Ecs. 1.51 a 1.53).

#### 2.3.5.1.2. Influencia de la concentración de Fe (III) y $H_2O_2$

Se adicionó simultáneamente Fe(III) y  $H_2O_2$  en diferentes relaciones molares, irradiándose sólo durante 30 minutos para observar la variación inicial y final de la concentración de EDTA y COT. Los resultados se muestran en las Figuras 2.15 y 2.16.

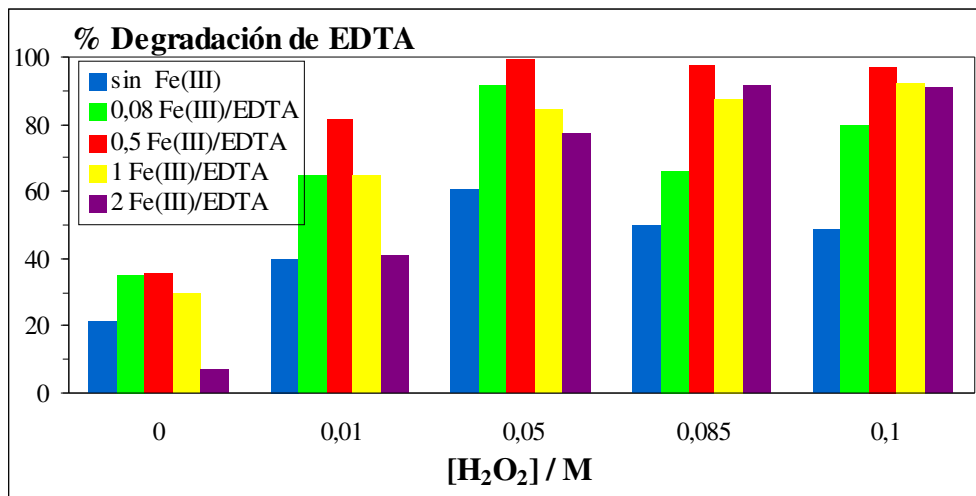
Concentraciones de Fe(III) mayores que 2,5 mM, (p. ej., relación molar Fe (III)/EDTA mayor que 0,5), resultaron perjudiciales en casi todos los casos, tanto para la degradación de EDTA como de COT. Este resultado coincide con los resultados obtenidos previamente en ausencia de  $H_2O_2$  (sección 2.3.1.2). Con respecto a la concentración de  $H_2O_2$ , en la mayoría de

las condiciones se obtuvo mayor disminución de EDTA y COT con el aumento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sin embargo, con cantidades mayores a 50 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la tendencia no es clara, y la degradación depende de la cantidad de Fe(III) adicionado al sistema. Como se ha mencionado, grandes cantidades de este reactivo pueden ser perjudiciales debido a que actúa como un atrapador de  $\text{HO}^\bullet$  (capítulo 1, Ec. 1.23), tal como ha sido publicado en otros sistemas que utilizan Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  [72, 86].

Tanto para la degradación de EDTA como para la remoción de COT, la concentración óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue 50 mM, con o sin el agregado de Fe(III). La mejor condición encontrada para la conversión (44% de disminución del COT y 99% disminución de EDTA), se obtuvo con Fe(III) 2,5 mM y  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 mM (relación molar Fe(III)/EDTA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  0,5/1,0/10). Este resultado evidencia un grado de mineralización excelente en tan corto tiempo (30 minutos) para un compuesto tan complejo como el EDTA, sobre todo si se compara con los resultados de experimentos en los cuales sólo se utilizó  $\text{O}_2$  como oxidante.

Estos resultados son coincidentes con los encontrados por otros autores [87, 88] en reacciones homogéneas de Fenton y foto-Fenton en la misma relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  (10–25). La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es crucial, ya que la más baja probada (0,01 M) mostró muy buena degradación de EDTA, pero el grado de reducción de COT fue en general muy pobre.

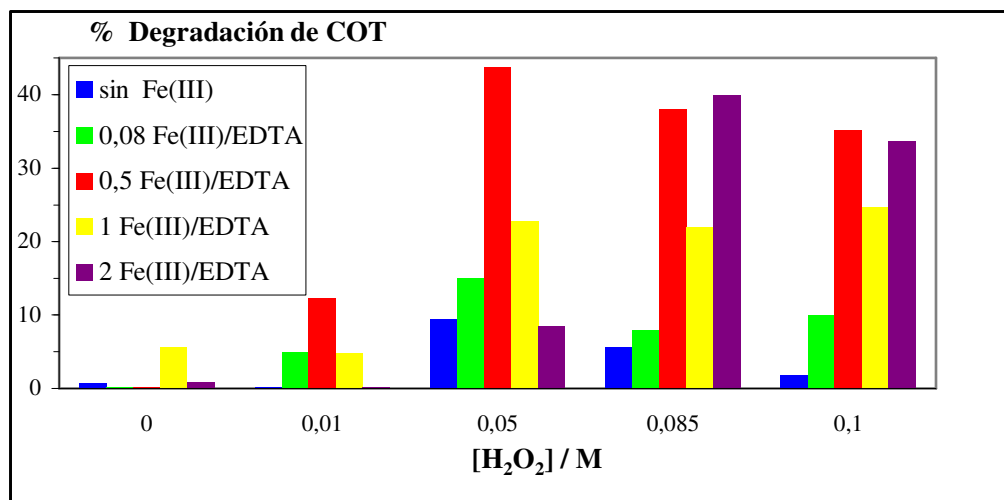
El experimento en las condiciones óptimas (relación molar Fe(III)/EDTA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  0,5/1,0/10) se repitió hasta los 180 minutos, alcanzándose un 52% en la reducción del COT. Esto indica posiblemente un agotamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y sugiere que debería efectuarse un agregado periódico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la reacción, como se realizó en trabajos posteriores del grupo para degradar otros compuestos oligocarboxílicos [89, 90].



**Figura 2.15.** Degradación fotocatalítica de EDTA luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>. [EDTA]<sub>0</sub> = 5 mM.

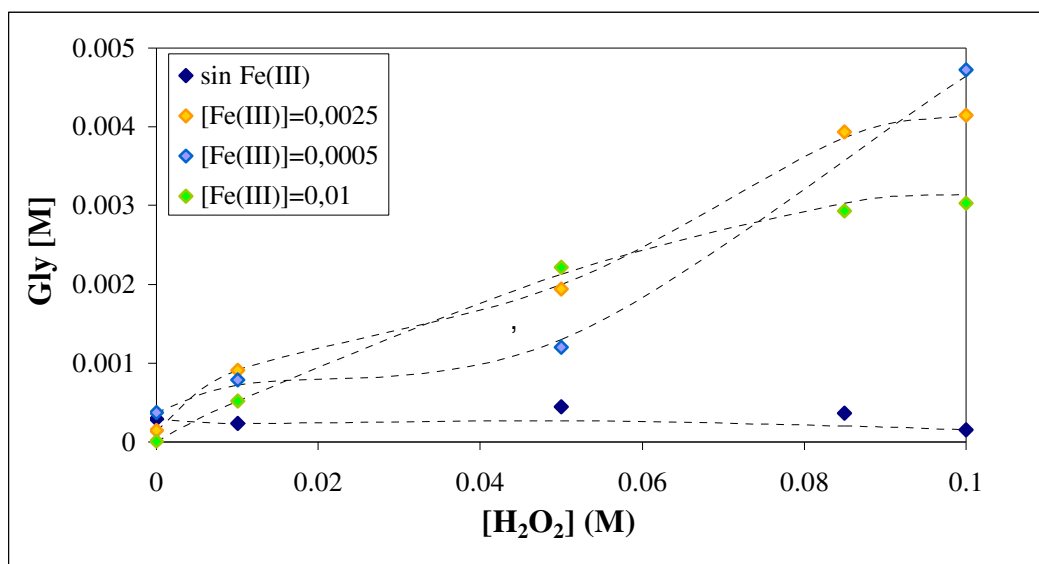
Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.4.



**Figura 2.16.** Remoción de COT luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>. [EDTA]<sub>0</sub> = 5 mM. Otras condiciones experimentales, idénticas a las de la Figura 2.4.

### 2.3.5.1.3. Intermediarios de reacción en la degradación fotocatalítica de EDTA. Detección de glicina y EDA con distintas relaciones Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

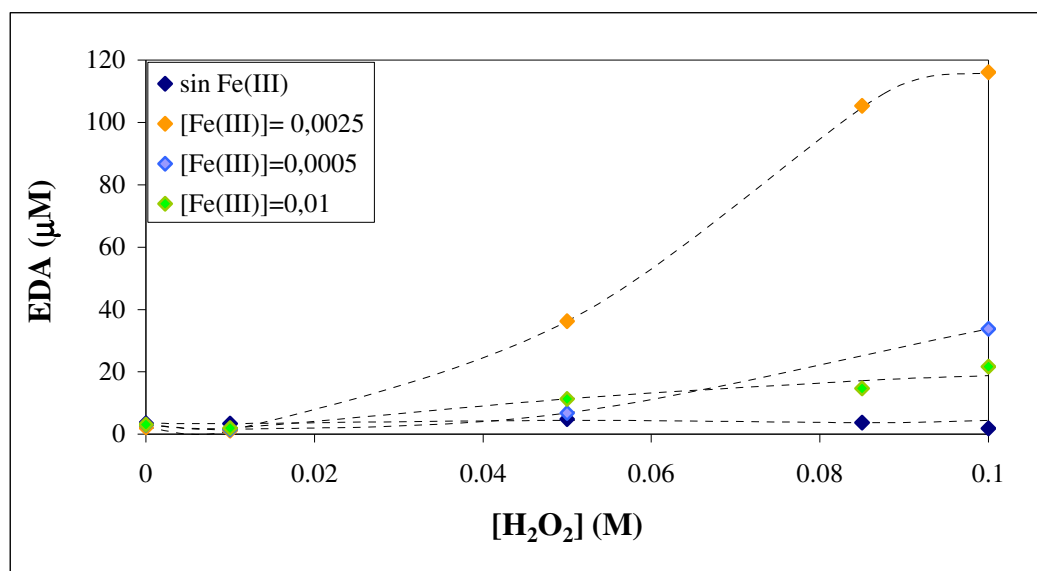
En los experimentos de la sección 2.3.5.1.2 (EDTA 5 mM y diferentes concentraciones de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), se evaluó la evolución de la concentración de glicina y EDA. Ambos intermediarios fueron detectados en concentraciones mucho mayores que en los experimentos realizados en ausencia de Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los resultados se observan en las Figuras 2.17 y 2.18.



**Figura 2.17.** Concentración de glicina (Gly) luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>. [EDTA]<sub>0</sub> = 5 mM. Otras condiciones experimentales idénticas a las de la Figura 2.4.

Las Figuras 2.17 y 2.18 muestran que en ausencia de Fe(III) las cantidades de Gly y EDA producidas son bajas y similares con cualquier concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agregada, tal como se había observado en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo, en presencia de Fe(III), las cantidades de EDA y Gly producidas aumentan con la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a todas las concentraciones de Fe(III), hasta una concentración óptima de Fe(III) (0,0025 M) más allá de la cual la producción de los intermediarios comienza a disminuir.

Las concentraciones máximas de Gly (4,1 y 4,7 mM) y EDA (34 y 116 μM), se obtuvieron con la adición de los reactivos en las relaciones Fe(III)/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5/1,0/20 y 0,1/1,0/20 respectivamente.



**Figura 2.14.** Concentración de EDA luego de 30 min. de irradiación con diferentes concentraciones de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. UV cercano,  $P_0 = 1,8 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> seg.<sup>-1</sup>. [EDTA]<sub>0</sub> = 5 mM. Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.4.

Estos resultados están en buen acuerdo con los mejores resultados de degradación de EDTA y COT mostrados en la sección 2.3.5.1.2 en los cuales la relación Fe(III)/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> óptima encontrada fue 0,5/1,0/10. Como conclusión, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agregada juega un rol fundamental en la velocidad de degradación y por otro lado, sólo pequeñas cantidades de Fe son suficientes para acelerar la reacción.

### 2.3.5.2. Degradación fotocatalítica homogénea de EDTA con luz solar: sistemas ferrioxalato de potasio (FeOx) y foto-Fenton

Resulta interesante comparar el comportamiento de tratamientos TAOs homogéneos con los obtenidos por FH. En particular, y con el objetivo de contrastar la eficiencia de distintos Procesos Avanzados de Oxidación para la degradación de EDTA, fue iniciado un estudio comparativo entre tres laboratorios: Laboratorio de Estudios Fotocatalíticos (Grupo de Coloides de la UAQ), Instituto de Química (Universidade Estadual de Campinas, Brasil) y Laboratorio de Recursos Renovables (Universidad de Concepción, Chile). Los resultados han sido publicados y comprenden estudios de degradación de EDTA 5 mM a pH 3 con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



[34] y reacciones de tipo foto-Fenton [40]. Nuestro aporte a estos estudios fue la realización de experimentos con el sistema del ferrioxalato,  $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ , bajo irradiación solar [66]. Los resultados obtenidos en presencia de  $\text{FeOx}$  se compararon con el proceso foto-Fenton solar, es decir,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$  en ausencia de oxalato.

Los experimentos se realizaron simultáneamente para asegurar idénticos flujos fotónicos y condiciones ambientales; se hicieron, además, controles sin EDTA. Se estudió la influencia en la degradación de EDTA de variables tales como el control del pH y las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{FeOx}$ , evaluando sólo el grado de mineralización de EDTA a través de mediciones de COT. Se trabajó en el rango mM de EDTA para poder comparar con los resultados FH, usando relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeOx}:\text{EDTA}$  variables de acuerdo al experimento.

Como ya se ha dicho, en los sistemas con Fe se debe trabajar a pH próximos a 3 para evitar la precipitación de oxo(hidr)óxidos. Por otra parte, si bien habíamos mencionado (sección 2.1) que el rendimiento cuántico de la fotólisis de  $\text{Fe(III)-EDTA}$  ( $< 1\mu\text{M}$ ) es independiente del pH [6], en otros trabajos se ha comprobado que el pH influye sobre la velocidad. Por ejemplo, Hudson y col. indican que una disminución del pH de 8,0 a 5,9 aumenta la velocidad debido a que la especie predominante a pH bajos, el complejo  $\text{Fe(III)-EDTA}^-$ , se fotoliza más rápidamente que los hidroxocomplejos de  $\text{Fe(III)-EDTA}$  [91]. Otro estudio [11], realizado a pH 3,1 y 6,5, observa una mayor velocidad al pH menor, debida a la formación de complejos estables entre el EDTA y el  $\text{Fe(III)}$  [10], mientras que a pH mayor se forman hidróxidos. Otros autores encontraron que el pH óptimo para la degradación de EDTA con el reactivo de Fenton era 4, con una actividad mínima para la degradación a pH 8 [36].

La Tabla 2.3, resume las condiciones y resultados de los experimentos de degradación de EDTA con los sistemas  $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$  y fotoFenton bajo luz solar, a través de los cuales puede observarse que las variables ejercieron efectos notables y diferentes, que se describirán a continuación. En cada serie sólo pueden compararse experimentos realizados en condiciones de irradiación solar y condiciones ambientales similares. Debe mencionarse que al final de la reacción (120 minutos) se encontraron pérdidas por evaporación en el rango 3,7 – 8,9 %, lo cual indica que los resultados se encuentran ligeramente afectados por este fenómeno.

**Tabla 2.3.** Degradación de COT luego de 60 min. de exposición a la luz solar para [EDTA] = 5 mM en presencia de FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ó Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>a)</sup>

Exp.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Fe <sup>3+</sup> ]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Fe <sup>3+</sup> :EDTA	I <sub>0</sub>	Dism. COT	Dism. COT
	(M)	(mM)	(relación molar)	(mWcm <sup>-2</sup> )	<u>con EDTA</u>	<u>sin EDTA</u>
					(%)	(%)
1 <sup>c</sup>	0,5	20 <sup>d</sup>	500:20:1	1,1-0,2	20,5	---
2 <sup>c</sup>	0,5	20 <sup>d</sup>	500:20:1	0,7-0,2	78,7	54,8
3	0,58	10 <sup>d</sup>	116:2:1	1,8-2,1	72,9	81,6
4	1,18	10 <sup>d</sup>	236:2:1	1,8-2,1	72,9	100
5	1,75	10 <sup>d</sup>	350:2:1	1,8-2,1	73,2	100
6	2,32	10 <sup>d</sup>	464:2:1	1,8-2,1	94,2	100
7	2,32	2,5 <sup>d</sup>	464:0.5:1	1,9-2,3	99,7	100
8	2,32	5 <sup>d</sup>	464:1:1	1,9-2,1	85,1	100
9	2,32	10 <sup>d</sup>	464:2:1	1,9-2,1	86,4	92,6
10	2,32	15 <sup>d</sup>	464:3:1	1,9-2,1	72,1	85,9
11	0,66	5 <sup>e</sup>	132:1:1	1,7-2,0	62,6	---
12	1,00	5 <sup>e</sup>	200:1:1	1,7-2,0	77,7	---
13	1,33	5 <sup>e</sup>	266:1:1	1,7-2,0	77,2	---
14	1,66	5 <sup>e</sup>	332:1:1	1,7-2,0	81,9	---
15	2,32	5 <sup>e</sup>	464:1:1	1,7-2,0	88,7	---
16	5	5 <sup>e</sup>	1000:1:1	0,7-1,3	77,3	---
17	5	5 <sup>e</sup>	1000:1:1	0,7-1,3	(48,1) <sup>f</sup>	---

<sup>a</sup> Todos los experimentos se realizaron con control de pH, excepto el Experimento 1.

<sup>b</sup> Flujos fotónicos iniciales y finales (120 min. (Exp. 1 y 2) ó 60 min. de irradiación).

<sup>c</sup> [EDTA] = 1 mM y degradación de COT después de 120 minutos.

<sup>d</sup> Fe<sup>3+</sup> adicionado como ferrioxalato.

<sup>e</sup> Sin adición de FeOx, (Fe<sup>3+</sup> adicionado como nitrato).

<sup>f</sup> En la oscuridad.

Al comenzar la irradiación, las soluciones conteniendo ferrioxalato, EDTA y  $\text{H}_2\text{O}_2$  exhibían el color verde característico de los complejos de  $\text{FeOx}$ , mientras que en ausencia de ferrioxalato las soluciones eran de color amarillo pálido, típico de los complejos  $\text{Fe(III)-EDTA}$  [92].

La concentración inicial fue 5 mM en todos los casos y se irradió durante 60 minutos (excepto en los experimentos 1 y 2 de la Tabla 2.3) con el fin de evitar mayores errores provocados por la evaporación y disminución de irradiación solar. Además, resultados preliminares realizados durante 2 horas de irradiación indicaron que el COT no variaba demasiado durante la última hora de reacción.

#### ***2.3.5.2.1. Influencia del pH***

Se realizaron experimentos preliminares (1 y 2 de la Tabla 2.3) para observar el efecto de la variación de pH durante la reacción. Se usó EDTA 1 mM a  $\text{pH}_0$  3 y una relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeOx}:\text{EDTA}$  500:20:1. Esta relación de reactivos se escogió tentativamente, en gran exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pues el sistema no se conocía previamente. El experimento 1 se realizó dejando variar libremente el pH, mientras que el experimento 2 se realizó en idénticas condiciones pero manteniendo el pH entre 2 y 3 por adición periódica de  $\text{HClO}_4$  diluido. En el experimento 1 se obtuvo 20,5 % de remoción de COT después de 120 min. bajo exposición solar, con un aumento de pH hasta 7 en ese lapso. Al cabo de 10 minutos de reacción, se observó la desaparición del color verde de la solución y la aparición de un precipitado marrón (que corresponde probablemente a oxo(hidr)óxidos de  $\text{Fe(III)}$ ). Un ensayo cualitativo con  $\text{KMnO}_4$  mostró el consumo completo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al final del experimento (120 min.) en el sistema expuesto a la luz, pero no en el que permaneció en la oscuridad.

En el caso del experimento 2, no se observaron cambios de coloración tan rápidos ni tampoco la aparición de precipitado, pero se observó que la solución iba tornándose incolora a medida que transcurría el tiempo; este fenómeno es una evidencia de la descomposición del ligando unido al  $\text{Fe(III)}$ . Como puede observarse en la Tabla 2.3, la remoción de COT fue marcadamente mayor (78,7 %) en comparación con el experimento 1.

La disminución en el rendimiento cuando el pH se deja variar libremente puede explicarse por la precipitación de  $\text{Fe(III)}$  debido al aumento de pH, tal como se observó visualmente en los primeros minutos de reacción y que provoca que la fotólisis de

$\text{Fe(III)(OH)}^{2+}$  (Ec.1.44) y las reacciones de TCLM (Ec.1.45) no sean viables. Esto interfiere indirectamente en la velocidad de producción de  $\text{HO}^\bullet$  y afecta la degradación de los compuestos orgánicos. Como se ha mencionado, el pH afecta también la formación de especies de Fe(III)-EDTA fotoactivas.

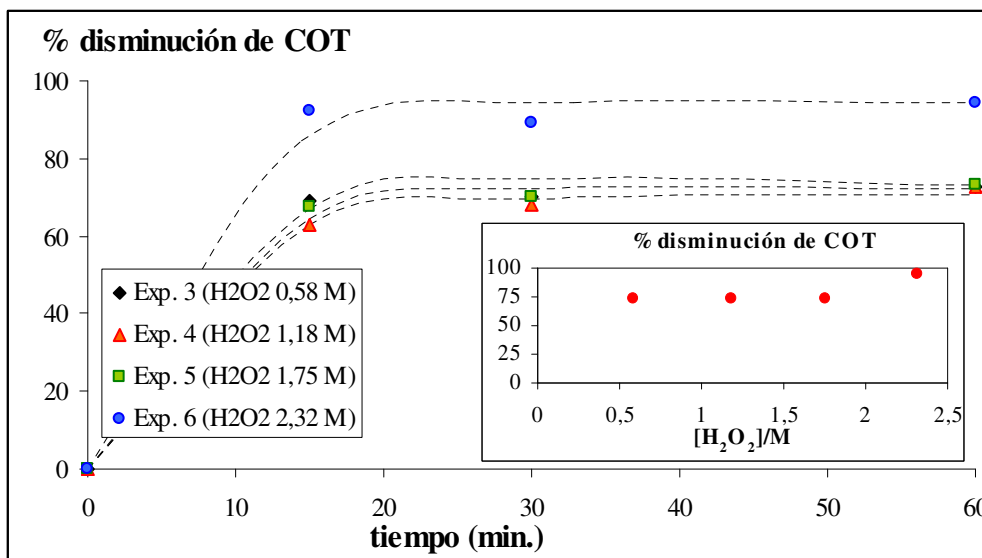
La remoción del COT tuvo lugar aún en la oscuridad (reacción de Fenton térmica) aunque, en mucho menor medida (se obtuvo 6,5 % y 8,5 sin control y con control de pH, respectivamente). En estos casos, las soluciones permanecieron de color verde y el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al término de la reacción fue parcial. La baja reactividad en la oscuridad se debe no sólo a la baja eficiencia de la reacción de Fenton en ausencia de luz sino también a la alta estabilidad térmica de los complejos de Fe(III) [93].

#### **2.3.5.2.2. Influencia de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$**

Los resultados corresponden a los experimentos 3-6 de la tabla 2.3.

Se probaron diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una concentración fija de FeOx (10 mM), obteniéndose conversiones similares para las tres concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  más bajas y una mineralización casi completa para la concentración más alta (2,32 mM); como se ha mencionado, algunos valores pueden estar afectados por evaporación. Aunque no se tomaron datos a tiempos de irradiación más cortos, la Figura 2.19 muestra una importante deceleración de la reacción después de los 15 minutos de reacción, lo cual indicaría un consumo total del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

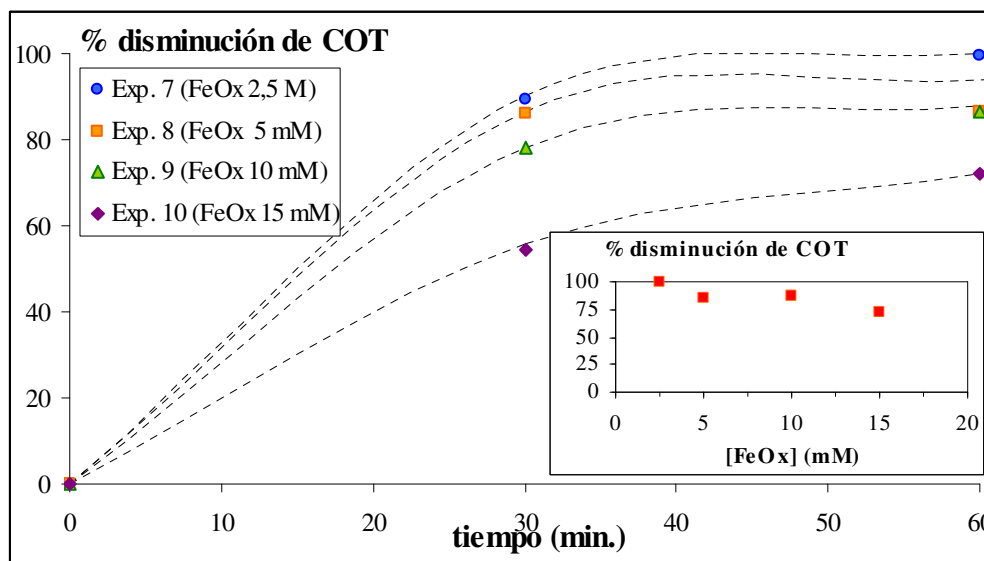
En el gráfico inserto en la Figura 2.19 se muestra el efecto del agregado de distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , evaluado a los 60 minutos de reacción. Como puede observarse, no hay diferencias significativas entre las cuatro concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  probadas, y los % de disminución de COT obtenidos son similares.



**Figura 2.19.** Perfiles de disminución de COT en función del tiempo de irradiación para experimentos de degradación de EDTA con FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (experimentos 3-6 en la Tabla 2.2). [EDTA] = 5 mM; [FeOx] = 10 mM; pH 3 (controlado); irradiación solar,  $I_0 = 1,8-2,1 \text{ mW cm}^{-2}$ . Gráfico inserto: % de disminución de COT a los 60 minutos de irradiación en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.3.5.2.3. Influencia de la concentración de ferrioxalato

Se evaluó el efecto de diferentes agregados de FeOx, utilizando la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más alta (2,32 mM) (experimentos 7-10 de la tabla 2.3). En todos los casos, se obtuvo una alta mineralización (cercana al 100% con 2,5 mM de FeOx, Experimento 7), pero la eficiencia disminuyó al aumentar la concentración de FeOx, como puede observarse en la Figura 2.20. Es importante notar que en los controles sin EDTA la mineralización es completa a los 30 minutos a las dos concentraciones más bajas de FeOx indicando que un exceso de oxalato compite con EDTA o sus productos de degradación. Este efecto también ha sido observado en estudios de degradación de atrazina con ferrioxalato de potasio [94]. Lo explicado anteriormente, se ve más claramente si se grafica el % de disminución de COT en función de la concentración de FeOx (gráfico inserto de la Figura 2.20).

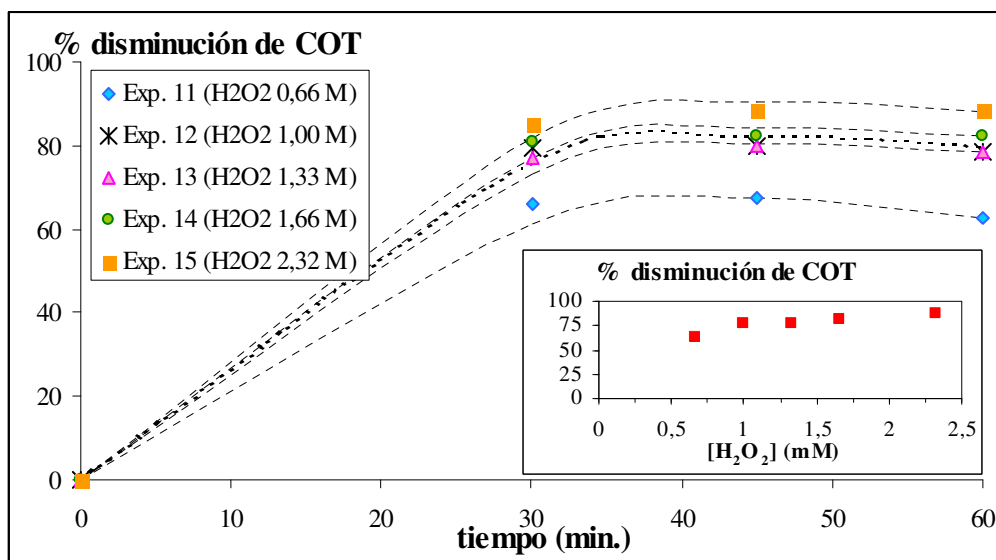


**Figura 2.20.** Efecto de la concentración de ferrioxalato en el porcentaje de disminución de COT.  $[EDTA] = 5 \text{ mM}$ ;  $[H_2O_2] = 2,32 \text{ M}$ ;  $pH 3$  (controlado); irradiación solar,  $I_0 = 1,7\text{-}2,0 \text{ mW cm}^{-2}$  (experimentos 7-10 en la Tabla 2.2). Gráfico inserto: % de disminución de COT en función de la concentración de FeOx.

#### 2.3.5.2.4. Autooxidación de Fe(III)-EDTA (experimentos sin ferrioxalato).

Los experimentos 11-15 de la tabla 2.3 se realizaron para evaluar comparativamente el procedimiento foto-Fenton solar en presencia y ausencia de oxalato, y se realizaron a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$  con una concentración de Fe(III) fija (relación molar EDTA/Fe(III) 1:1). Las concentraciones de  $H_2O_2$  escogidas son muy altas si se tiene en cuenta que para la completa mineralización del EDTA se necesitan 17 moles de  $H_2O_2$  para oxidar un mol de EDTA hasta dióxido de carbono, amonio y agua [36,28]. Tucker y col. [36] encontraron una relación molar óptima de Fe:EDTA: $H_2O_2$  1,0:8,0:0,05, obteniendo un 60% de degradación en 30 minutos, medido como pérdida de C-14 de EDTA marcado radiactivamente. Nuestros resultados muestran una levemente menor (pero aún muy efectiva) mineralización en el sistema Fe(III)/ $H_2O_2$ /EDTA en comparación con FeOx/EDTA. Por ejemplo, los experimentos 8 y 15, realizados en condiciones similares de concentración de  $H_2O_2$  e intensidad luminosa, con y sin ferrioxalato respectivamente, muestran una remoción de COT muy similar después de 60 minutos de reacción (85,1 y 88,7 % respectivamente). El gráfico inserto en la Figura 2.21 muestra que en el rango de concentraciones estudiado existe una leve dependencia en el grado de conversión con la concentración de  $H_2O_2$ , con una saturación a partir de 1 mM de  $H_2O_2$ . Nuevamente se observa una deceleración del proceso

después de 30 minutos de irradiación, lo cual sugiere una concentración insuficiente de  $H_2O_2$  o algún proceso inhibitorio tal como la recombinación de los radicales  $HO^\bullet$  [29].



**Figura 2.21.** Perfiles de degradación de COT en función del tiempo de irradiación para los experimentos de degradación de EDTA realizados en presencia de  $Fe^{3+}/H_2O_2$  a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$  [ $EDTA$ ] = 5mM, [ $Fe^{3+}$ ] = 5 mM (como nitrato; pH 3 controlado); irradiación solar,  $I_0 = 1,7-2,0 \text{ mW cm}^{-2}$ ; (experimentos 11-15 en la Tabla 2.2). Gráfico inserto: % de disminución de COT en función de la concentración de  $H_2O_2$ .

La comparación de los experimentos realizados con  $Fe(III)/EDTA$  y  $FeOx$  (en ausencia de EDTA) en condiciones similares (por ejemplo, exp. 15 y exp. 8, control sin EDTA, Tabla 2.2), indican que la autooxidación de oxálico es más fácil que la de EDTA. Se podría suponer que esto se debe a una mayor velocidad de reacción del  $FeOx$  con los radicales  $HO^\bullet$  en comparación con el  $Fe(III)-EDTA$ . Sin embargo, la constante de velocidad de  $HO^\bullet$  ( $k_{HO^\bullet}$ ) con EDTA es  $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$  a pH 9 [95] y  $8,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$  a pH 8 [96], mientras que la constante de velocidad de  $HO^\bullet$  con oxálico varía entre  $0,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$  y  $3,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$  dependiendo del pH y del método utilizado para calcularla [97]. Estos valores no explican los resultados experimentales. Las diferencias encontradas también podrían explicarse por diferencias en los coeficientes de absorción molar de ambos complejos en el rango UV-visible,

pero los valores son muy similares: por ejemplo,  $\epsilon_{\text{FeOx},254} = 10^3\text{-}10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [68,98] y  $\epsilon_{\text{FeEDTA},254} = 7890 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [29],  $\epsilon_{\text{FeOx},366} = 733 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [99] y  $\epsilon_{\text{FeEDTA},366} = 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [6].

Por otro lado, la conversión también depende de la reacción de TCLM a 366 nm de los complejos de Fe(III) (ver sección 2.3.5.3), cuyos rendimientos cuánticos difieren considerablemente según el ligando:  $\Phi_{\text{FeOx}} = 1,26$  [68],  $\Phi_{\text{FeEDTA}} = 0,04$  [6]. Este sería el factor determinante que explicaría la mayor velocidad de degradación de oxalato comparada con la de EDTA.

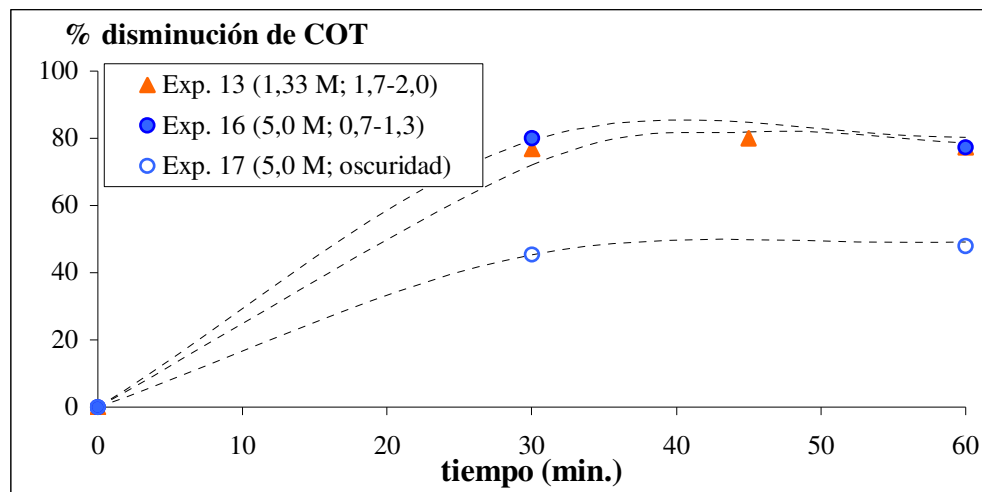
#### **2.3.5.2.5. Influencia de la luz**

El experimento 16 se realizó en un día nublado pero con gran exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2\text{:FeOx:EDTA}$  1000:1:1). A una concentración tan alta de oxidante, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no es el reactivo limitante de la reacción.

Si se compara el experimento 13 con el 16, que se realizó con una intensidad de luz solar casi la mitad y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  casi cuatro veces mayor, se observan resultados de degradación similares, mientras que en la oscuridad (experimento 17) la conversión fue mucho menor. En el experimento 16 se obtuvo un 30 % más de degradación del COT luego de 60 min. de exposición solar que en el experimento en la oscuridad. Como puede observarse, no se registraron diferencias con diferentes cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  agregadas (1,33 M, Exp. 13 y 5,0 M, Exp. 16). Esto puede deberse a la menor intensidad de luz presente cuando se utilizó 5,0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o a la recombinación de los radicales que se produce cuando se utilizan concentraciones tan altas de ese reactivo (Ecs. 1.23 a 1.25).

Los resultados muestran claramente la influencia de la intensidad luminosa y ratifican la importancia de la reacción fotolítica de TCLM en Fe(III)-EDTA [4], tal como se discutió anteriormente y se verá en la próxima sección. Algunos productos de degradación de EDTA también originan complejos de Fe(III) fotolizables [68,100].





**Figura 2.22.** Perfiles de degradación de COT en función del tiempo de irradiación en presencia de luz y en oscuridad.  $[EDTA] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{3+}] = 5 \text{ mM}$  (como nitrato);  $pH 3$  (controlado); irradiación solar mostradas en el gráfico (en  $\text{mW cm}^{-2}$ ); (experimento 16 en la Tabla 2.2).

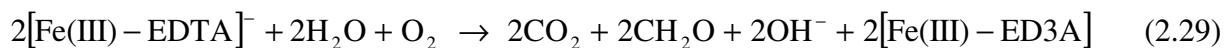
Los resultados de los experimentos de degradación de EDTA con FeOx y foto-Fenton solar indican, en conclusión, que el uso de oxalato no es esencial y que la fotólisis de los complejos Fe(III)–EDTA tiene una importante contribución en la mineralización, además de contribuir a los ciclos foto-Fenton. Por lo tanto, aquellos contaminantes que formen complejos con Fe(III) con altos coeficientes de absorción en el rango UV–visible y sean capaces de reaccionar por reacciones de TCLM de acuerdo a la ecuación 1.45 (ver capítulo 1), pueden autooxidarse en esas condiciones. Al mismo tiempo, pueden servir como reactivos en Tecnologías Avanzadas de Oxidación y contribuir a la mineralización de otros compuestos orgánicos, en especial aquéllos que no formen complejos con Fe(III), tales como algunos compuestos aromáticos altamente contaminantes. Recientes trabajos del grupo reafirman esta potencialidad [89,90,101].

En este sistema no se realizaron experimentos con el fin de evaluar la cantidad óptima de reactivos. Es posible que puedan usarse concentraciones menores de  $H_2O_2$ , disminuyendo el costo y evitando cuidados especiales para el almacenamiento de ésta. Sería muy conveniente optimizar los parámetros del sistema a través del uso de herramientas quimiométricas que permitan realizar un número mínimo de experimentos, tal como hemos realizado en esta tesis para las reacciones fotocatalíticas heterogéneas (ver Capítulo 6).

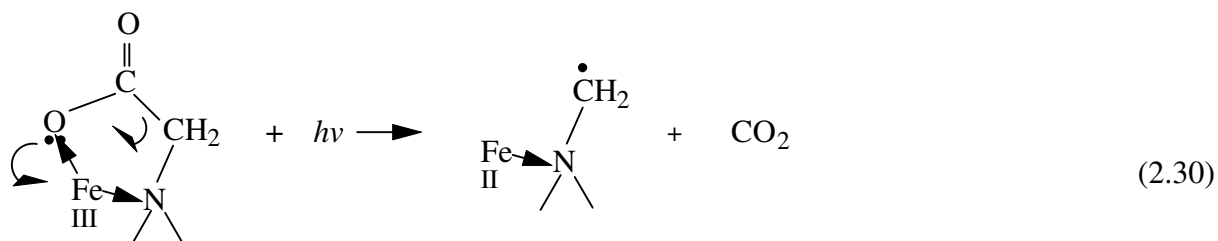
### 2.3.5.3. Mecanismos posibles de degradación fotocatalítica homogénea y heterogénea de EDTA en presencia de Fe(III)

Como ya se ha dicho, el Fe(III) forma un complejo con EDTA [3,4,5,6] que en presencia de luz UV es inestable y produce Fe(II) con oxidación del ligando [33,13,16,17]. En nuestro sistema fotocatalítico en presencia de hierro, es posible, tal como dicen Yang y Davis para el caso del Cu(II)-EDTA, que se produzca la degradación de EDTA por procesos homogéneos o heterogéneos sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>.

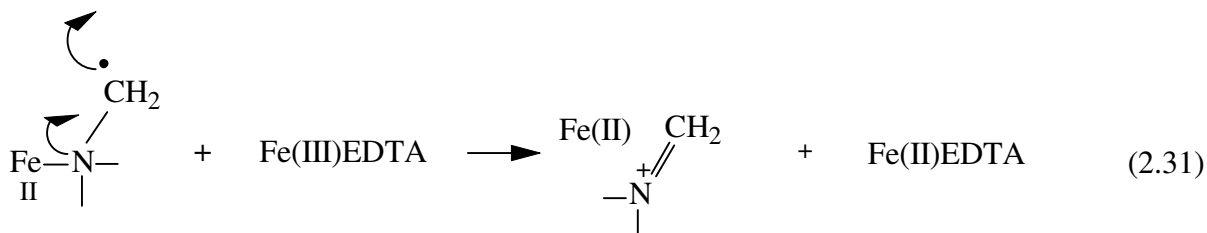
De acuerdo a Lockhart y col. [5], la degradación fotocatalítica homogénea transcurre por pérdidas sucesivas de los cuatro grupos metilencarboxílicos, para dar etilendiamina (EDA) como producto final. En ese caso, los productos identificados fueron CO<sub>2</sub>, formaldehído, ED3A, EDDA, IDA, EDMA y Gly. En presencia de O<sub>2</sub> se ha propuesto [102] que la reacción global para la oxidación de Fe(III)-EDTA sería:



En la referencia [17] se propone un mecanismo de transferencia de electrones seguido de descarboxilación del ligando.



Este radical puede reaccionar con O<sub>2</sub> para generar radicales peroxilo como en (2.23) o reaccionar con otro complejo Fe(III)EDTA, por una nueva vía de transferencia de electrones (que llamaremos Ruta V), como se muestra a continuación:



Por esta ruta se favorecería la formación de ED3A, EDDA, EDMA y EDA, tal como se propone en trabajos anteriores (Esquema 2.1) [52]. Sørensen y col. [30,31] estudiaron la fotólisis de EDTA a 254 nm en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con y sin agregado de Fe(III). Observaron que sin el agregado de Fe(III) los intermediarios producidos eran IDA, Gly y ácido oxámico mientras que la adición de Fe condujo a un aumento en la velocidad de degradación de EDTA y a la formación de productos de degradación adicionales: ED3A, EDDA y EDMA. En base a estos resultados, los autores sugieren que en presencia de Fe(III), el mecanismo de degradación sería diferente y proponen una ruta alternativa. Los resultados coinciden con los productos observados por nosotros en las reacciones fotocatalíticas en ausencia y presencia de Fe(III). Madden y col. [53] muestran que el mecanismo de oxidación de EDTA en presencia de metales [25] procede por ataque mayoritario al grupo metilencarboxilato, conduciendo a la formación de CO<sub>2</sub> y formaldehído; esto mismo es sugerido por Vohra y Davis [52] quienes trabajaron en la destrucción de Pb(II)-EDTA y por Yang y Davis [51] para el Cu(II)-EDTA. Los resultados obtenidos por nosotros (Figuras 2.17 y 2.18) indican que se produce una cantidad de EDA y Gly mayor en presencia que en ausencia de Fe(III) y confirmarían la importancia de este mecanismo.

Es interesante destacar que en contraposición a los efectos benéficos de la presencia de metales en los casos mencionados, trabajos de ozonización [26] muestran que la adición de Ca(II), Cd(II) y Fe(III) (en relación molar EDTA/metal = 1:1 y pH 7) produce efectos diferentes en la velocidad de oxidación del EDTA dependiendo del metal. Ca(II) y Cd(II) influyen muy poco, mientras que la adición de Fe(III) provoca una notable disminución de la velocidad. Muñoz y Von Sonntag [103] observaron que la complejación del EDTA con Fe(III) reduce 500 veces la reactividad de EDTA hacia el O<sub>3</sub> ( $k_{O_3} = 1,6 \times 10^5$  y  $330 \text{ M}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$  con EDTA libre y complejo con Fe(III), respectivamente).

Los mecanismos de fotólisis serían operativos en los experimentos descritos en la sección 2.3.5.2. (fotocatálisis homogénea), mientras que en el sistema Fe/EDTA/UV/TiO<sub>2</sub> (con y sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), los mecanismos pueden considerarse una combinación FH-FF, siendo posibles: 1) la fotólisis del complejo Fe(III)-EDTA, 2) la reacción de Fenton y foto-Fenton (Ecs. 1.37 y 1.44 capítulo 1), 3) las reacciones fotocatalíticas heterogéneas por la presencia del TiO<sub>2</sub> (ecuaciones 1.10 a 1.18) en EDTA y Fe(III)-EDTA este último caso termodinámicamente menos posible). Varios de los intermediarios de la degradación de EDTA

sufrirían degradación por mecanismos semejantes. Todos estos procesos, operando simultáneamente, contribuirían a acelerar el proceso de degradación y mineralización del EDTA.

A todos estos procesos se agrega la contribución de las reacciones de foto-Fenton. Como se ha mencionado, en presencia de un SC el  $O_2$  puede reducirse para generar  $O_2^{\bullet-}$  (Ec. 1.10), el cual, a través de reacciones sucesivas, puede generar  $H_2O_2$ . De modo que en presencia de  $TiO_2$  y  $O_2$  ó  $H_2O_2$ , los complejos Fe(III)-EDTA pueden reaccionar con ambas especies dando lugar a reacciones de oxidorreducción.

Podemos proponer que cuando el EDTA se encuentra complejoado con Fe(III), tanto en presencia como en ausencia de  $TiO_2$ , serían importantes las reacciones fotolíticas del complejo Fe(III)-EDTA [5,13,16], a través de procesos similares a los propuestos por Lockhart [5] y por Sörensen y col. [31]. Esto explicaría el cambio en el orden de reacción observado en la FH en presencia de Fe(III) (con y sin  $H_2O_2$ ). Motekaitis y col. [104] trabajaron en la descomposición térmica del complejo Fe(III)-EDTA, sugiriendo también dos rutas alternativas para la fisión de los grupos metilencarboxílico del EDTA: una conduciría a la formación de ácido glioxílico y la otra produciría formaldehído como producto principal. Las rutas III, IVa y V, y que producen cuatro descarboxilaciones sucesivas del ligando, explicarían el notable mejoramiento en la reducción del COT encontrado en este trabajo cuando se agregó Fe(III) al sistema fotocatalítico (sección 2.3.5.1.). Esto ocurriría también al agregar Fe(III) y  $H_2O_2$  en forma simultánea.

Las altas concentraciones de Gly medidas (cercanas a 5 mM) (Figura 2.17), sugieren que, en presencia de Fe(III) y  $H_2O_2$ , el EDTA se degradaría predominantemente a través de la ruta I indicada para el caso de ausencia de Fe, en la cual Gly es un intermediario. Por otra parte, las rutas III, IV y V pueden ser también operativas, pero la baja concentración de EDA encontrada sugiere que: 1) estas rutas serían menos importantes, 2) los tiempos de irradiación son cortos (30 minutos), y la producción de EDA aún es incipiente, ó 3) el EDA se origina y se oxida rápidamente.

Como en el caso de la FH sin aditivos, durante las reacciones homogéneas y heterogéneas donde se utilizó Fe(III)/ $H_2O_2$  también se observó aumento de pH. Sin embargo, el aumento fue comparativamente mayor, lo cual puede atribuirse a dos razones principales: 1)

la generación de  $\text{HO}^\cdot$  por la reacción de Fenton (Ec. 1.37) y 2) mayor generación de compuestos básicos, productos de descomposición del EDTA (ver sección 2.3.4.1.).

#### ***2.3.5.4. Mecanismo heterogéneo vs. homogéneo en la FH con $\text{TiO}_2$ en presencia de Fe(III)***

En nuestro sistema fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$ , y al  $\text{pH}_0$  de trabajo, la especie predominante al agregar Fe(III) es  $\text{Fe(III)-EDTA}^-$  ([6], sección 2.1). Dado que a ese pH el  $\text{TiO}_2$  se encuentra positivamente cargado, se favorece la adsorción del complejo al  $\text{TiO}_2$ . Estudios de adsorción de EDTA sobre  $\text{TiO}_2$  [74] indican que la adsorción del compuesto libre se ve favorecida frente a la del complejo de Fe(III), debido a que el primero posee todos los grupos carboxilatos y aminos libres. En forma similar, estudios de adsorción de EDTA sobre magnetita realizados por Blesa y col. [105] indican que en presencia de Fe(III) la adsorción del EDTA se detiene drásticamente. Por otra parte, Vohra y Davis [52] sugieren que la destrucción del complejo  $\text{Pb(II)-EDTA}$  por FH no requiere la adsorción previa sobre  $\text{TiO}_2$  y que la DFC puede ocurrir tanto sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  como en la fase acuosa. En ese estudio, aunque el grado de adsorción de EDTA varió con el pH y la concentración hasta ser incluso nula, las velocidades de degradación sólo diferían en un factor 2. Los autores proponen dos caminos de degradación paralelos, en la superficie y con los radicales libres presentes en la solución. A  $\text{pH} < 5$  la velocidad de degradación casi no varió con el pH, y a  $\text{pH} > 5$  disminuía fuertemente con el aumento del pH. Según los autores, la oxidación del complejo ocurre principalmente en la solución y no en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Esto sugeriría que las reacciones predominantes cuando está presente el Fe(III) ocurrirían en solución.

En un trabajo paralelo realizado en nuestro grupo en condiciones experimentales similares pero a mayor concentración de EDTA (0,0268 M), se ha comprobado que la reacción de degradación de EDTA por foto-Fenton resulta igual o más efectiva que la FH [54], y se ha llegado a la misma conclusión en los sistemas ácido oxálico o ácido cítrico/Fe/UV/ $\text{TiO}_2$  [89, 90]. En estas condiciones, el  $\text{TiO}_2$  actuaría dispersando la luz o como una pantalla que reduciría la absorción de luz por los reactivos usados en la reacción de Fenton o por el complejo  $\text{Fe(III)-L}$ , con lo cual la combinación FF-FH sería menos efectiva que la FF sola.

## 2.4. CONCLUSIONES

Los resultados mostraron que el oxígeno es crucial para la degradación fotocatalítica (UV cercano) de EDTA sobre  $\text{TiO}_2$ , alcanzándose en nuestras condiciones de trabajo una degradación casi completa a los 180 min. de reacción. En contraste, se observó una baja disminución del COT, el cual podía mejorarse de las siguientes formas: a) por adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b) por adición de Fe (III); c) por adición simultánea de Fe (III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El agregado de altas concentraciones de Fe (III) resultó perjudicial y en presencia de Fe(III), la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en general favoreció la degradación, pero con cantidades elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la tendencia no era clara y la degradación dependía de la cantidad de Fe(III) adicionada. La relación óptima Fe(III)/EDTA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  encontrada en nuestros experimentos para la degradación fotocatalítica heterogénea fue 0,5/1,0/10.

Por otra parte, el proceso homogéneo con luz solar ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$  fue muy eficiente para la mineralización de EDTA en solución acuosa. En este caso se necesita un buen control de pH para asegurar un buen rendimiento. Se ha demostrado que el peróxido de hidrógeno es el agente limitante de la reacción, y que el grado de conversión aumenta con la concentración del mismo, registrándose una posterior deceleración debida probablemente al agotamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Debe controlarse la concentración de ácido oxálico que se agrega, ya que este compuesto compite con EDTA (o sus productos de degradación) por las especies oxidantes que causan su propia degradación. La degradación de EDTA también fue posible en ausencia de ácido oxálico, aunque fue levemente más baja.

En ambos casos, FH y fotocatalisis homogénea, es posible que puedan utilizarse menores cantidades de Fe(III). Teniendo en cuenta que algunos efluentes industriales y domésticos contienen este ion metálico, esto puede hacer incluso innecesario su agregado externo.

El comportamiento cinético para la degradación fotocatalítica de EDTA se describió satisfactoriamente mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

En base a los intermediarios de reacción identificados, se propusieron cuatro rutas posibles de degradación de EDTA sobre  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV: I) fragmentación  $\beta$ ; II) abstracción de H- $\alpha$ , III) abstracción de un electrón del oxígeno del carboxilato y IV) abstracción de un electrón del átomo de N. Teniendo en cuenta la identidad y concentración de los intermediarios generados se propone que las rutas I y III serían las predominantes. La

presencia de Fe(III) conduciría a la degradación del EDTA por las mismas rutas alternativas y una ruta V en la cual se transfiere un electrón desde el EDTA al Fe(III).

## 2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] A.E. Martell, R.M. Smith (1974), *Critical Stability Constants*, Vol. **1**, (Plenum Press, New York and London), p. 139.
- [2] Acid-Base Calculator, version 1.03, 1995, Aosheng Wang 1179 Raleigh St., St. Paul, MN 55108, USA.
- [3] Y. Uzumasa, M Nishimura, T. SeoBull, *Chem. Soc. Japan* **30 N°5**, (1957).
- [4] S. Jones, F. Long, *J. Phys. Chem.* **25**, 56, (1952).
- [5] B. Lokhart, R. Blakeley, *Environm. Sci. And Technol.* **9** (12), 1035, 1975.
- [6] F.G. Kari, S. Hilger, S. Canonica, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1008,(1995).
- [7] S. N. Bhattacharyya, K. P. Kundu, *Talanta* **18**, 446, (1971).
- [8] P. Natarajan, *J. of Phys. Chem.*, **77 N° 17**,2049, (1973).
- [9] P. Cieśla, A. Karocki, Z. Stasicka , *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **162**, 537, (2004).
- [10] W. Sunda, S. Huntsman, *Marine Chem.* **84**, 35, (2003).
- [11] S. Metsärinne, T. Tuhkanen, R. Aksela, *Chemosphere* **45**, 949 (2001).
- [12] Y. Uzumasa, M Nishimura, T. SeoBull *Chem. Soc. Japan* **30 N°5**, (1957).
- [13] J. Lambert, C. Godsey, L. Seitz, *Inorg. Chem.* **2**, 127 (1963).
- [14] D. Hill-Cottingham, *Nature*, **175**, 347, (1955).
- [15] G Karametaxas, S. Hug, B. Sulzberger, *Environm. Sci. and Technol.* **29**, 2992, (1995).
- [16] C. Langford, G. Win Quance, *Can. J. Chem.*, **55**, 3132, (1977).
- [17] J. Carey, C. Langford, *Can. J. Chem.*, **51**, 3665, (1973).
- [18] B. Karadakov, P. Nenova, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 1541, (1971).
- [19] M.S. Vohra, A. P. Davis, *J. of Colloid and Interface Science* **194**, 59, (1997).
- [20] S. Chitra, K. Paramasivan, P. Sinha, K Lal, *J. of Cleaner Product.* **12**, 429 (2004).
- [21] M.L. Hinck, J.Ferguson, J.Puhaakka, *Wat.Sci.Tech.* **35**, 25, (1997).
- [22] J. Thiedje, *Applied Microbiology*, **30 N°2**, 327, (1975).
- [23] H.J. Brauch, S. Schullerer, *Vom Wasser*, **69**, 155,(1987).
- [24] S. Schullerer, H.J. Brauch, *Vom Wasser* **72**, 23, (1989).

- 
- [25] S. Pakalapati, B. Papov, R. White, *J Electrochem. Soc.*, **143** N° 5, 1636, (1996).
- [26] E. Gilbert, S. Hoffmann-Glewe, *Water Res.*, **24**,39,(1990).
- [27] M.S. Korhonen, S.E. Metsärinne, T.A. Tuhkanen, *Ozone Sci. & Eng.*, **22**, 279, (2000).
- [28] D. Sundstrom, J. Allen, S. Fenton, F. Salimi, K. Walsh, *J. Environ. Sci. Health*, **A31(5)**, 1215, (1996).
- [29] M. Sörensen, F.H. Frimmel, *Z.Naturforsch.* **50b**, 1845, (1995).
- [30] M. Sörensen, Tesis doctoral en Ing., Facultad de Ingeniería Química, Universidad Fridericiana Karlsruhe, (1996).
- [31] M. Sörensen, F.H. Frimmel, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **24**, 185, (1996).
- [32] M. Sörensen, U. Tanner, G. Sagawe, F.H. Frimmel, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **24**, 132, (1996).
- [33] M. Sörensen, S. Zurell, F.H. Frimmel, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26** (2), 109, (1998).
- [34] C. Baeza, A. Rossner, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, *Environm. Technol.*, **24**, 1277 (2003).
- [35] Y. Ku, L. S. Wang, Y. S. Shen, *J. Hazardous Mater* **60**, 41, (1998).
- [36] M. Tucker, L. Barton, B. Thomson, B. Wagener, A. Aragon, *Waste Management* **19**, 477, (1999).
- [37] S. N. Bhattacharyya, K. P. Kundu, *Radiat. Research* **51**, 45, (1972).
- [38] S. N. Bhattacharyya, K. P. Kundu, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **5**, 183, (1973).
- [39] Y. Ku, L. Wang, Shen, *J. of Hazarous Materials* **60**, 41(1998).
- [40] G. Ghiselli, W.F. Jardim, M.I. Litter, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 167, 59, (2004).
- [41] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, N. Durán, *Adv. In Environm. Reserch* **7**, 197, (2002).
- [42] H. Zittel, *Anal. Chem.* **35**, 1528 (1963).
- [43] S. Kagaya, Y. Bitoh, K. Hasegawa, *Chem .Lett*, 155, (1997).
- [44] Y. Su, Y. Wang, J.L. Daschbach, T.B. Fryberger, M.A. Henderson, J. Janata, y C. H.F. Peden, *J. Adv. Oxid. Technol.* **3**, 63, (1998).
- [45] J. Rodríguez, A. Mutis, M. C. Yeber, J. Freer, J. Baeza, H. D. Mansilla, *Wat. Sci. Technol.* **40**, 267, (1999).
- [46] K. Krapfenbauer, N. Getoff, *Rad. Phys. Chem.* **55**, 385, (1999).



- 
- [47] D. N. Furlong, D. Wells, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **39**, 757, (1986).
- [48] M. I. Litter, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **84**, 183, (1994).
- [49] J. A. Navío, G. Colón, M. I. Litter, G. N. Bianco, *J. Molec. Cat.* **106**, 267, (1996).
- [50] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter, *Appl. Catal. A: General* **178**, 191, (1998) .
- [51] J. Yang, A. Davis, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3789, (2000).
- [52] M. Vohra, A. Davis, *Wat. Res.* **34** N°3, 952 (2000).
- [53] T. H. Madden, A. K. Datye, M. Fulton, M. R. Prairie, S. A. Majumdar, B. M. Stange, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3475, (1997).
- [54] M. A. Blesa, M. Chocrón, M.I. Litter, R. Gettar, P. Babay, M. Paoletta, P. Repetto, N. Quici, G. Piperata, *Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica*, Año III (9/10) 11, (2003).
- [55] G.K.C. Low, S.R. McEvoy y R.W. Matthews, *Environ.Sci.Technol.* **25**, 460, (1991).
- [56] F. Sabin, T. Türk, A. Vogler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63**, 99, (1992).
- [57] H. Hidaka, S. Horikoshi, K. Ajisaka, J. Zhao, N. Serpone, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **108**, 197, (1997).
- [58] K. Enns, W. Burgess, *J. of the American Chem. Soc.* **87**, 24, (1965).
- [59] G.Rao, *Indian Journal of Chem.* **8**, 328, (1970).
- [60] J. Johnson, H. jiang, S. Hanna, W James, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 574, 1972.
- [61] M. Anbar, R. Muñoz, P. Rona, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2708, (1963).
- [62] G. Rao, *Indian J. of Chemistry* **8**, 328, (1970).
- [63] P. A. Babay, **C. A. Emilio**, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M. I. Litter, Oxidation technologies for water and wastewater treatment (II), *Water Sci. Technol.*, **44**, (5), 179, (2001).
- [64] P. A. Babay, **C. A. Emilio**, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M. I. Litter, *Int. J. Photoenergy*, **3**, 193, (2001).
- [65] **C. A. Emilio**, R. E. Ferreyra, R. T. Gettar, W. F. Jardim, M. I. Litter, Toxicología y Química Ambiental. Contribuciones para un desarrollo sustentable, Publicación de SETAC LA, J. Herkovits (Editor), Buenos Aires, pág. 227 (2003).
- [66] **C. A. Emilio**, W. F. Jardim, M. I. Litter, H. D. Mansilla *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*; **151/1-3**, 121-12 (2002).

- 
- [67] C. A. Emilio, M. I. Litter, J. F. Magallanes, *Helvetica Chimica Acta*, **8**, 799, (2001).
- [68] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **235**, 518, (1956).
- [69] B. Kratochwil, M. C. White, *Anal. Chem.* **37**, 111, (1965),.
- [70] C. E. Bricker, H.R. Johnson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, 400, (1945).
- [71] R. F. P. Nogueira, comunicación personal.
- [72] R. Nogueira, J. Guimaraes, *Wat. Res.*, **34** N°3, 895, (2000).
- [73] R. Nogueira, W. Jardim, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4** 1 N°1, (1999).
- [74] M. S. Vohra, A. P. Davis, *J. of Colloid and Interface Science* **198**, 18, (1998).
- [75] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse, *J. Phys. Chem.* **89**, 626, (1985).
- [76] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 1-3, 247, (2002).
- [77] “Propiedades Fotocatalíticas de ZrO<sub>2</sub> y Fe/ZrO<sub>2</sub> Preparados por la Técnica Sol-Gel” Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato”, Argentina, S. Botta, (1998).
- [78] F. Sabin, T. Türk, A. Vogler; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **63**, 99, (1992).
- [79] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 1067, (1995).
- [80] *Proc. 1<sup>st</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*, Elsevier, Amsterdam, Editores: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi, (1993).
- [81] A. Bowers, C. Huang, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **110** N°2, (1986).
- [82] P. A. Babay, D. A. Batistoni, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M. I. Litter, *International Ion Chromatography Symposium*, Nice, Francia (2002).
- [83] G.K.-C. Low, S. R. McEvoy, R. W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 460, (1991).
- [84] P. Neta, M. Simic, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **74**, 1214, (1970).
- [85] *Chemistry of the Elements*, N.N. Greenwood and A. Earnshaw 2nd. edition, Butterworth, UK, 1997.
- [86] *Aquatic and Surface Photochemistry*, D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, y N. Serpone, G. R. Helz, R. G. Zepp, y D. G. Crosby (eds.), Lewis Publ., Boca Raton, Florida, 1995, pág. 261.
- [87] J. Beltrán-Hereida, *Chemosphere*, **42**, 351-359 (2001).
- [88] W. Tang, C. P. Huang, *Environ. Technol.*, **17**, 1371-1378, (1996).

- 
- [89] N. Quici, M.E. Morgada, G. Piperata, P. Babay, R.T. Gettar, M.I. Litter, *Catalysis Today* **101**, 253, (2005).
- [90] N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte, M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, aceptado para su publicación.
- [91] R. Hudson, D. Covault, F. Morel, *Mar. Chem.* **38**, 209, (1992).
- [92] Y. Uzumasa, M. Nishimura, T. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30**, 438, (1957).
- [93] J. Jeong, J. Yoon, *Water Research* **39**, 2893, (2005).
- [94] M. E. Balmer, B. Sulzberger, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2418, (1999).
- [95] K. Krapfenbauer, N. Getoff, *Rad. Phys. Chem.* **55**, 385, (1999).
- [96] N. Vel Leintner, I. Guilbault, B. Legube; *Rad. Phys. and Chem.* **67**, 41, (2003).
- [97] I. G. Draganic, O. Gal, *Rad. Res. Rev.* **3** 167, (1971).
- [98] Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, M. I. Litter, *"The Handbook of Environmental Chemistry"*, Vol. 2, Part M (2005), Environmental Photochemistry Part II. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005, pp. 325-366. P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.) 325-366.
- [99] S. J. Hug, H.-U. Laubscher, *Environm. Sci. Technol.* **31**, 160, (1997).
- [100] R. J. Stoizberg, D. N. Hume, *Environm. Sci. & Technol.* **9**, 7, (1975).
- [101] O. Abida, **C. A. Emilio**, N. Quici, R. Gettar, M. Litter, G. Mailhot, M. Bolte, *Water Sci. Technol.*, Vol. **49** (4), 123-128, *Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III*, Editors: A Vogelpohl, S.U. Geißen, B Kragert, M Sievers, ISBN 1 84339 461 8 (2004).
- [102] H.G. Jr., R.V. Blakelev, *Environm. Chem. Div.* 168<sup>th</sup>. ACS National Meetin, Atlantic City, N. Y. (1974).
- [103] F. Muñoz, C. Von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2029, (2000).
- [104] R. Motekaitis, A. Martell, Davis Hayes, *Canadia, J. of Chem.*, **58** N° 19, (1980).
- [105] M. Blesa, E. Borghi, A. Maroto, A. Regazzoni, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **98** N°2, (1984).

---

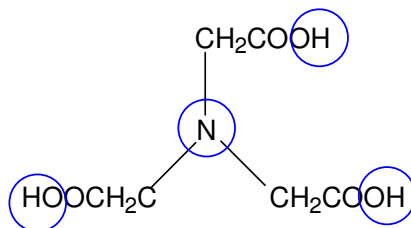
## Capítulo 3

---

# Degradación de ácido nitrilotriacético (NTA) por Fotocatálisis Heterogénea

### 3.1. INTRODUCCIÓN

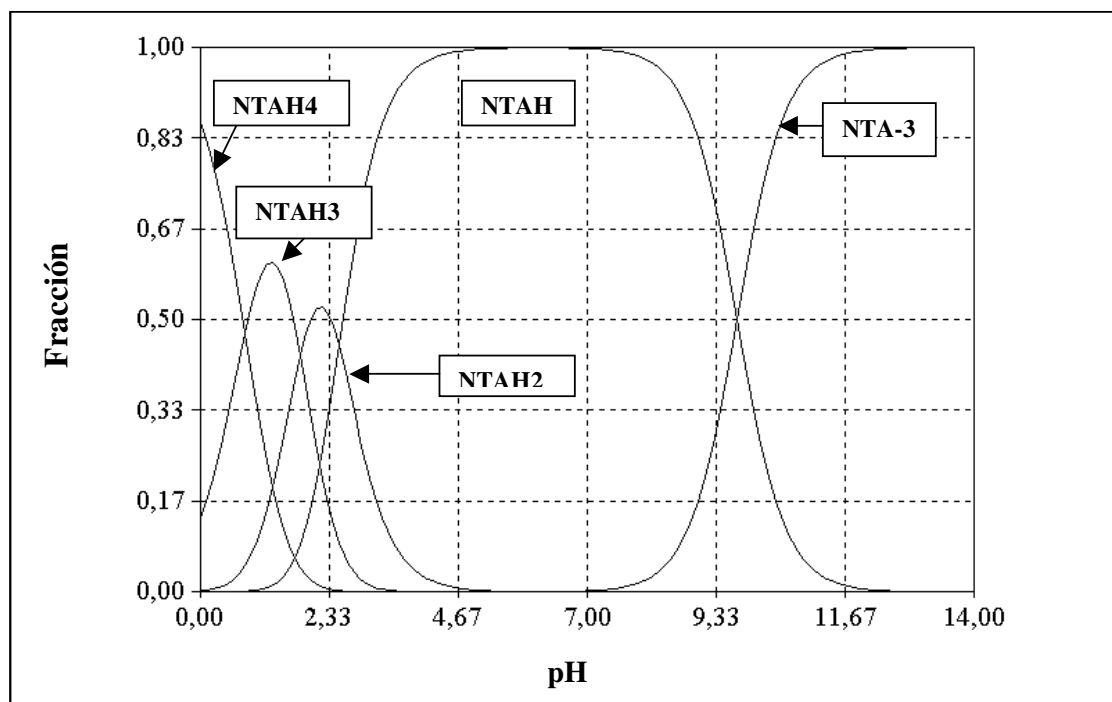
Al igual que el EDTA, el ácido nitrilotriacético (NTA) (Figura 3.1) es un ácido aminopolicarboxílico extensamente utilizado en diferentes aplicaciones industriales [1,2,3,4] debido a sus excelentes propiedades como agente quelante.



**Figura 3.1.** Estructura del ácido nitrilotriacético (NTA).

*En azul, los grupos de coordinación.*

Sus constantes de disociación son:  $pK_1 = 0,8$ ,  $pK_2 = 1,8$ ,  $pK_3 = 2,5$ ,  $pK_4 = 9,7$  [5]; su especiación en función del pH se muestra en la Figura 3.2. La absorción del NTA en el espectro UV tiene su máximo alrededor de los 200 nm y por encima de 230 nm, es muy baja.



**Figura 3.2.** Diagrama de composición de las especies del NTA en función del pH. Gráfico realizado utilizando el programa “Acid-Base” [6] con las constantes de estabilidad provistas por la referencia [5].

El  $\text{Fe}^{3+}$  forma complejos estables con el NTA en relación 1:1 en los cuales todos los grupos acetato se encuentran coordinados al metal [7], aunque también se ha informado que, dependiendo de la concentración del complejo, éste puede existir como dímero [8]. El complejo Fe(II)-NTA es menos estable que el complejo Fe(III)-NTA, con valores de pK de 8,33 y 15,9 respectivamente [5]. El espectro UV-visible de soluciones acuosas de Fe(III)-NTA muestra absorción a longitudes de onda menores a 400 nm, con un “hombro” a 260 nm ( $\epsilon_{260}=6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Aunque el NTA es considerado potencialmente carcinogénico en humanos [9], continúa utilizándose en numerosas aplicaciones industriales, por ejemplo en la industria nuclear, como se mencionó en el Capítulo 2 [10], y como sustituto de fosfatos en detergentes. El Fe(III)-NTA se utiliza como catalizador en la oxidación del sulfuro de hidrógeno del aire a azufre elemental [11], y también en investigaciones biomédicas [12] debido a su capacidad para promover la ruptura de la molécula de ADN [11].

Por su uso tan extendido, al igual que el EDTA, el NTA puede inducir la movilización de especies metálicas tóxicas para los humanos, constituyendo un contaminante indirecto. Por ello, se están estudiando métodos para su degradación por diferentes tecnologías, incluidas las TAOs [2,13,14,15,16,17,18,32].

Se ha publicado la biodegradación del NTA en suelos y en plantas de tratamiento [2,10,13,19], y aunque se biodegrada más rápidamente que otros ácidos aminopolicarboxílicos como EDTA y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), no se observó disminución de la concentración de ese ácido luego de 4 semanas de tratamiento aeróbico en presencia de un consorcio microbiano [20]. Otros resultados muestran que la biodegradación del NTA puede ocurrir en aguas naturales bajo condiciones de baja temperatura, bajas cantidades de oxígeno disuelto y bajas concentraciones de NTA [19]. Por otro lado, se ha informado que la biodegradación del NTA complejado con metales es más difícil [2].

También se encuentran estudios de tratamiento de NTA por adsorción en carbón activado [21], pero la presencia de Fe(III) disminuye notablemente la adsorción. La adsorción del NTA en alúmina [22] provoca la formación de complejos entre el NTA y el Al(III), conduciendo finalmente a la disolución del óxido. La bibliografía informa el tratamiento de Co(II)-NTA en columnas de intercambio aniónico [23] y catiónico [24], pero la cantidad retenida es muy pequeña.

Existen pocos trabajos de degradación oxidativa de NTA. Estudios de tratamiento de NTA con ozono muestran que la velocidad de ozonización depende del pH, ya que la degradación ocurre eficientemente a pH alcalino, mientras que el NTA protonado es prácticamente inerte [25].

La oxidación de NTA con Ce(IV) [26,27] en medio acuoso con HClO<sub>4</sub> se estudió espectrofotométricamente a 300 nm, observándose un aumento de la velocidad de reducción de Ce(IV) con la acidez. La cinética de oxidación de NTA en presencia de Fe(II) (relación molar 1:1) y O<sub>2</sub> fue investigada por Velzen y col. [28], quienes observaron que la velocidad de oxidación del complejo dependía de la presión de O<sub>2</sub>, y que la oxidación del Fe(II)-NTA en exceso de Fe(II) se detenía luego de la transformación de Fe(II) a Fe(III) en una cantidad equivalente a la concentración de NTA. Esto último se atribuyó a la formación de Fe(III)-NTA, más estable que el complejo ferroso.

Existen numerosas investigaciones de radiólisis y del NTA [3,29,30,31,32] con y sin metales, así como también se encuentran estudios acerca de la degradación de los complejos Fe(II)-NTA y Fe(III)-NTA por fotólisis [8,33,34]. Más adelante relacionaremos

los mecanismos de degradación de NTA propuestos para los métodos usados en esta tesis con los sugeridos para reacciones radiolíticas y fotolíticas.

También se ha investigado la degradación de NTA con UV (254 nm) tanto en presencia como en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [35]. La comparación de estos tratamientos con los clásicos utilizados en la potabilización de aguas (cloración, ozonización), mostró una mayor eficiencia del proceso fotolítico (con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). El rendimiento cuántico de la reacción fotolítica en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no variaba con la concentración de NTA en el rango 20-103  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . La degradación fotoquímica fue notablemente estimulada por la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y las constantes de velocidad aumentaron con la  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  hasta un valor máximo luego del cual no se observó variación. La adición de simultánea de Fe(III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de luz UV mostró la eficiencia más alta.

El único caso encontrado en la literatura sobre el uso de la fotocatalisis heterogénea en sistemas con NTA tiene un enfoque distinto al nuestro, ya que utiliza al NTA como agente sacrificante para la producción de hidrógeno sobre Pt/TiO<sub>2</sub> [36]. En el mismo trabajo, se analiza el uso de otros compuestos aminocarboxílicos como IDA y Gly. Algunos de los resultados serán citados con posterioridad.

Por otro lado, se ha publicado que la mezcla de Fe(III)-NTA y  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede actuar como reactivo de tipo Fenton y promover la mineralización de compuestos orgánicos. Por ejemplo, a pH 6 el Fe(III)-NTA (y también el Fe(III)-HEIDA (HEIDA=N-(2-hidroxiethyliminodiacético)), resultó más eficiente que las sales de Fe(II) para la descloración y mineralización de contaminantes en suelos conteniendo 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), metil-paratión y metolacoloro [37,38].

En el presente capítulo se mostrará un estudio detallado del mecanismo, la naturaleza de los intermediarios y el régimen cinético de la DFC del NTA con TiO<sub>2</sub>. Se analizará también la contribución a la DFC con TiO<sub>2</sub> de las reacciones foto-Fenton y tipo foto-Fenton utilizando las condiciones óptimas encontradas previamente en el sistema EDTA/TiO<sub>2</sub>/Fe(III) y EDTA/TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se evaluará también el efecto del complejo Fe(III)-NTA con y sin TiO<sub>2</sub> en la DFC de 4-clorofenol (4-CP). Parte de estos resultados ya han sido publicados [18,39].

## **3.2. PARTE EXPERIMENTAL**

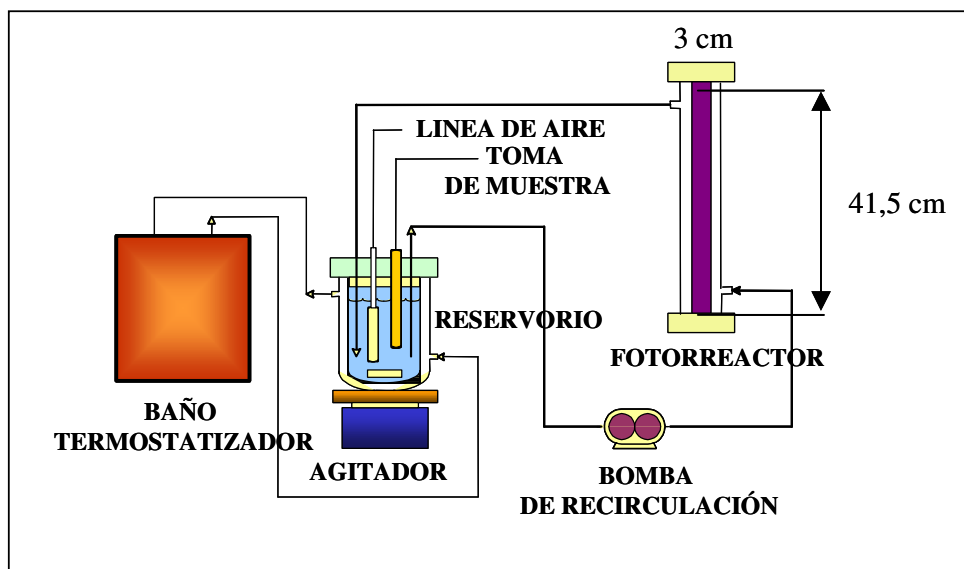
### **3.2.1. Materiales**

El Fe(III) se adicionó como  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Baker) en los experimentos de la sección 3.3.4 y como  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Carlo Erba) en los de la sección 3.3.5. El 4-CP utilizado

fue Baker. Todos los demás reactivos utilizados se mencionan en el capítulo 2, sección 2.1. Para acidificar las soluciones y mantener el pH constante se usó siempre HClO<sub>4</sub> (Merck).

### **3.2.2. Experimentos fotocatalíticos**

Para los experimentos se utilizó un fotorreactor de vidrio (esquemático en la Figura 3.3) de 41,5 cm de longitud, 3,0 cm de diámetro externo y 85 mL de volumen, provisto de una lámpara UV (Philips TLD/08, 15 W, 350-410 nm, 100% de transmisión máxima a 366 nm). La suspensión se burbujeó y se agitó en un reservorio termostatzado y la misma se hizo recircular entre el reservorio y el fotorreactor mediante el uso de una bomba peristáltica. El volumen total del reactor fue de 250 mL.



*Figura 3.3. Esquema del fotorreactor utilizado para la DFC de NTA.*

El flujo fotónico incidente por unidad de volumen, medido por el método del ferrioxalato [40], fue  $4,0 \mu\text{einstein s}^{-1} \text{L}^{-1}$ . Salvo que se especifique lo contrario, los demás equipos utilizados fueron los mismos que se emplearon en la DFC de EDTA (capítulo 2, sección 2.2).

Para los experimentos fotocatalíticos se usó una solución fresca de NTA de concentración conocida a la cual se le agregó el catalizador en concentración  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  ó  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , según correspondiera. El volumen total fue de 250 mL en todos los casos, excepto en los experimentos de DFC de 4-CP mediada por complejos de Fe(III)-NTA, donde fue de 200 mL. Antes de irradiar, la suspensión se ultrasonicó durante 2 minutos, y se agitó en la oscuridad por 30 minutos. El grado de adsorción de NTA sobre TiO<sub>2</sub> se



calculó por diferencia de concentraciones antes y después de agitar en la oscuridad, y la cantidad adsorbida se descontó para corregir la concentración inicial. Las corridas fotocatalíticas se realizaron a 25 °C y la suspensión se recirculó a 1,0 L min.<sup>-1</sup> a través de una bomba peristáltica APEMA BS4.

Durante todo el experimento se burbujeó aire a 0,2 L min.<sup>-1</sup> en el reservorio. En el caso de los experimentos realizados con el objeto de analizar el régimen cinético, el pH se mantuvo constante en 2,5 durante toda la reacción, mientras que en los experimentos realizados para analizar los intermediarios, el mismo se dejó variar libremente. En los experimentos de DFC de 4-CP mediada por complejos Fe(III)-NTA, el pH se mantuvo fijo en 3.

En los experimentos de DFC de NTA en presencia de Fe(III), el pH se mantuvo también constante en 2,5. El complejo Fe(III)-NTA se preparó mezclando volúmenes apropiados de soluciones frescas de NTA y FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O. En los casos donde se adicionó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el agregado se realizó justo antes de comenzar la irradiación. En los experimentos de DFC de 4-CP mediada por complejos Fe(III)-NTA, el complejo se preparó mezclando volúmenes apropiados de soluciones recientemente preparadas de NTA y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y su formación se confirmó por espectrofotometría a 260 nm. En ambos casos, una vez adicionado el Fe(III) al NTA, la solución se mantuvo en la oscuridad ya que el complejo es fotosensible [7].

En todos los casos, se extrajeron periódicamente del reservorio muestras de entre 100 y 1000 μL, las cuales se filtraron por filtros de 0,22 μm Millipore y se mantuvieron protegidas de la luz hasta su medición.

Las corridas cinéticas se realizaron al menos por duplicado; el COT se midió del mismo modo explicado para EDTA.

### **3.2.3. Determinaciones analíticas**

Las determinaciones de NTA y sus intermediarios de reacción se realizaron por HPLC utilizando el mismo equipo descrito en el capítulo 2 pero con un detector UV-Vis (Alltech). La concentración de NTA se determinó como el complejo Fe(III)-NTA; para ello, se trataron previamente las muestras con un exceso de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durante 2 horas. En este caso, se utilizó una columna C<sub>18</sub> de fase reversa (Vydac, 150 mm × 4,6 mm y Alltech Adsorbosphere, 250 mm × 4,6 mm) con agua/HNO<sub>3</sub> (pH 2,5) a 1,2 mL min.<sup>-1</sup> como eluyente y detección a 320 nm. Los productos de reacción se evaluaron con una columna de intercambio aniónica (Hamilton PRP X100, 250 × 4,0 mm), usando como eluyente

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  7,5 mM, pH 2,5, a una velocidad de flujo de 1,2 mL min.<sup>-1</sup> y detección a 195 nm. El nitrato se midió con una columna aniónica Wescan, usando biftalato de potasio 4 mM, pH 4,5, como eluyente, al mismo flujo y a 265 nm. El amonio se analizó como se describe en el capítulo 2 [41].

Para determinar la concentración de 4-CP se utilizó la técnica descrita por Theurich y col. [42], que utiliza una columna C<sub>18</sub> (Alltech Adsorbosphere, 250 mm × 4,6 mm) y detección a 280 nm. El eluyente consistió en una mezcla ternaria de agua (conteniendo 1% de ácido acético), metanol y acetonitrilo en una relación de volúmenes 60:30:10; el flujo fue de 1,0 mL min.<sup>-1</sup>.

### **3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.3.1. Elección de las condiciones experimentales**

A continuación se mencionan algunas referencias y criterios de elección de las condiciones experimentales.

Experimentos preliminares de la DFC de NTA obtenidos mediante el uso de técnicas quimiométricas (resultados que serán mostrados en el capítulo 6) habían señalado que 2,5 era el pH óptimo para esta reacción. Por otra parte, se ha publicado [10] que la adsorción de NTA (0,1 mM) en TiO<sub>2</sub> (2 g L<sup>-1</sup>) es máxima y casi constante en el rango de pH 2-4; a pH mayor, la adsorción disminuye y es nula desde pH 6-7. De acuerdo con las constantes de ionización del NTA, las especies predominantes a pH 2,5 son el mono y el dianión, lo cual favorece la interacción electrostática entre el NTA y TiO<sub>2</sub>. Coincidentemente con estas consideraciones, la mayor producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a pH 3 (frente a pH 5) en la FH de NTA con Pt/TiO<sub>2</sub> fue atribuida a la mayor adsorción del NTA sobre TiO<sub>2</sub> [36].

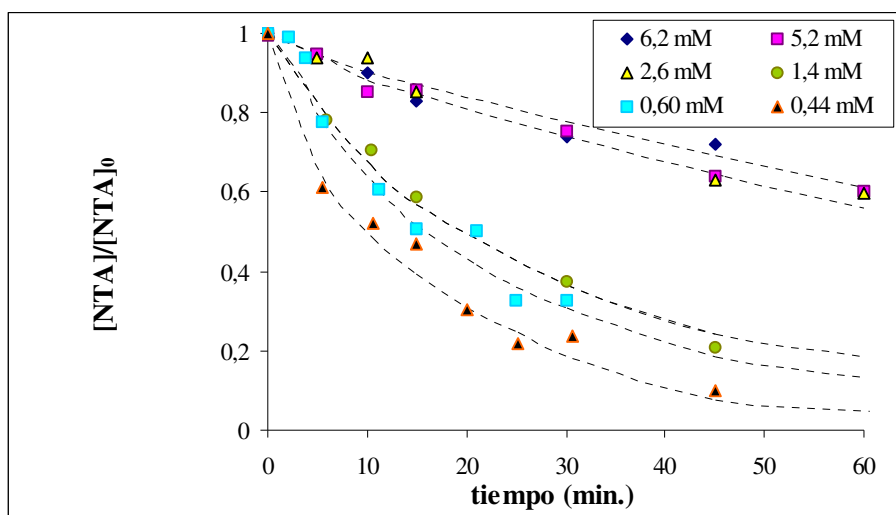
En forma similar al EDTA, se escogió  $[\text{NTA}]_0 = 5$  mM para aquellas reacciones donde el objetivo era comparar el efecto de factores experimentales diferentes a la concentración en la velocidad de fotodegradación pues, como se verá más adelante, a esta concentración, la cinética es de orden cero.

La concentración de TiO<sub>2</sub> (P-25) se fijó en 1,0 g L<sup>-1</sup> por las mismas razones que en el caso de EDTA (sección 2.3).

### 3.3.2. Degradación fotocatalítica del NTA sobre $\text{TiO}_2$ . Determinación del modelo cinético

Se irradiaron con luz UV cercana suspensiones de P25 conteniendo NTA en el rango 0,4-6,2 mM a pH 2,5, y se analizaron periódicamente. Los valores de adsorción luego de 30 minutos en la oscuridad variaron entre 5-20%, dependiendo de la concentración inicial de NTA. Los datos cinéticos se analizaron usando el modelo de Langmuir-Hinshelwood (sección 1.5.7, capítulo 1).

Los perfiles cinéticos a diferentes concentraciones de NTA luego de 60 min. de irradiación fueron lineales a concentraciones de EDTA superiores a 1,4 mM en todos los casos. A concentraciones menores, las curvas correspondieron a una cinética de primer orden (Figura 3.4), tal como predice el modelo de Langmuir-Hinshelwood. A la concentración 2,6 mM, puede observarse una deceleración, posiblemente por productos, que pueden quedar adsorbidos sobre el  $\text{TiO}_2$  y competir con el NTA.

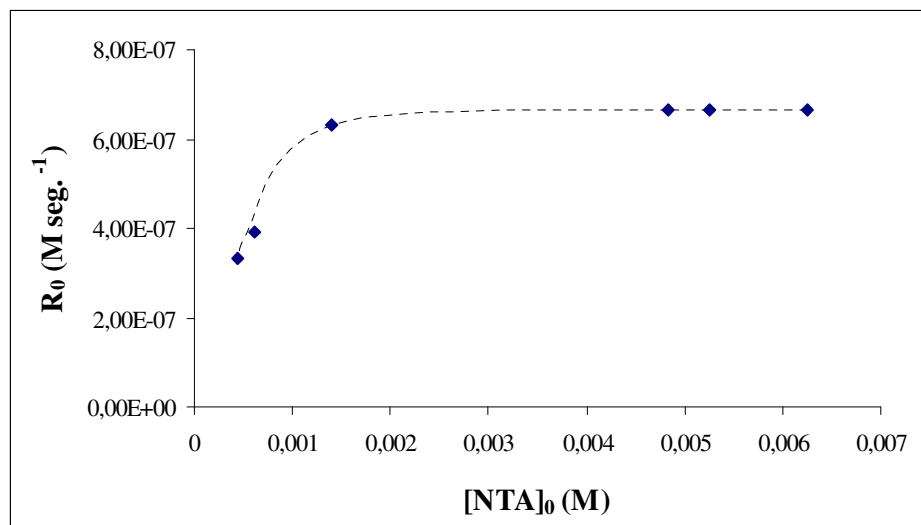


**Figura 3.4.** Perfiles de decaimiento de la concentración de NTA en el tiempo.

Condiciones experimentales:  $[NTA]_0 = 0,4-6,2$  mM, pH 2,5 (fijo),  $[P25] = 1$  g  $L^{-1}$ ,

UV cercano,  $P_0 = 4,0 \times 10^{-6}$  einstein  $s^{-1} L^{-1}$ , burbujeo de  $O_2$ , 0,2 mL  $min^{-1}$ .

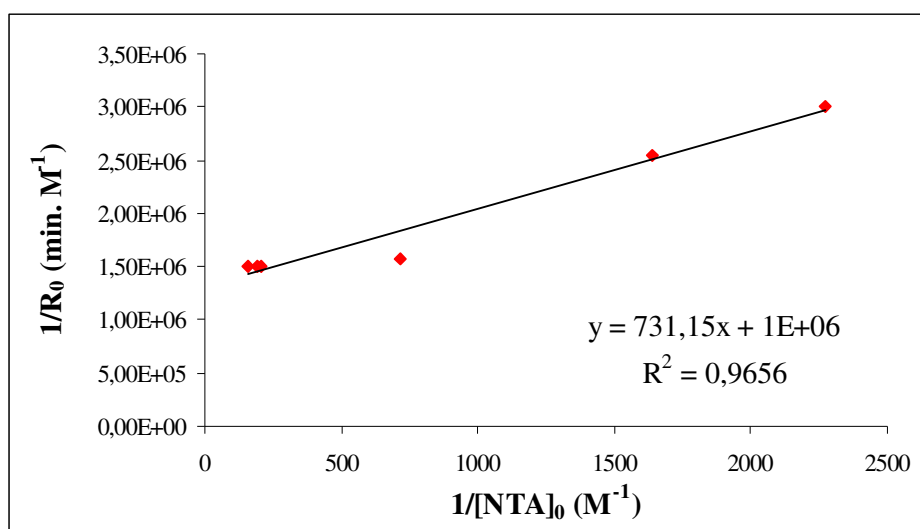
Se graficó la velocidad inicial ( $R_0$ ) vs. la concentración inicial (Figura 3.5) y se observó constancia a partir de 1,4 mM.



**Figura 3.5.** Velocidad inicial vs.  $[NTA]_0$ .

Condiciones experimentales: idénticas a las de Figura 3.4.

El gráfico de  $1/R_0$  vs.  $1/C_0$  (Figura 3.6) fue lineal, indicando un comportamiento langmuiriano. Las constantes obtenidas,  $k = 7,6 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$  y  $K = 1790 \text{ M}^{-1}$ , fueron similares a las publicadas para ácidos carboxílicos sometidos a tratamientos similares [43,44] y en el orden de las obtenidas para EDTA (capítulo 2).

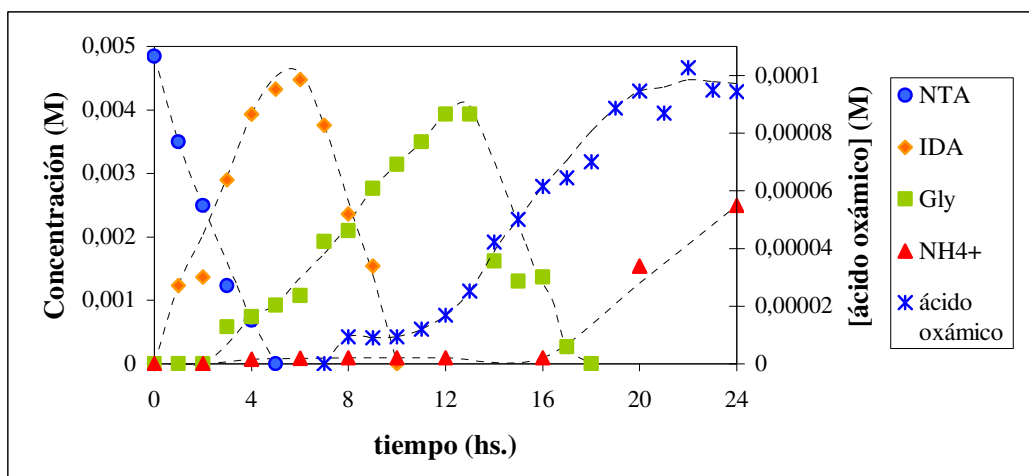


**Figura 3.6.** Comportamiento tipo Langmuir para la DFC de NTA.

Condiciones experimentales: idénticas a las de Figura 3.4

### 3.3.3. Degradación fotocatalítica de NTA sobre $TiO_2$ . Determinación de los productos de degradación por HPLC

Se realizaron experimentos con NTA 5,0 mM (orden cero) irradiando por 24 horas bajo las mismas condiciones que las mencionadas en la sección 3.3.1, excepto que el pH se dejó variar libremente. Durante la reacción, se detectaron y cuantificaron los siguientes productos: IDA, ácido oxámico, Gly y amonio, cuya evolución y decaimiento se muestran en la Figura 3.7.



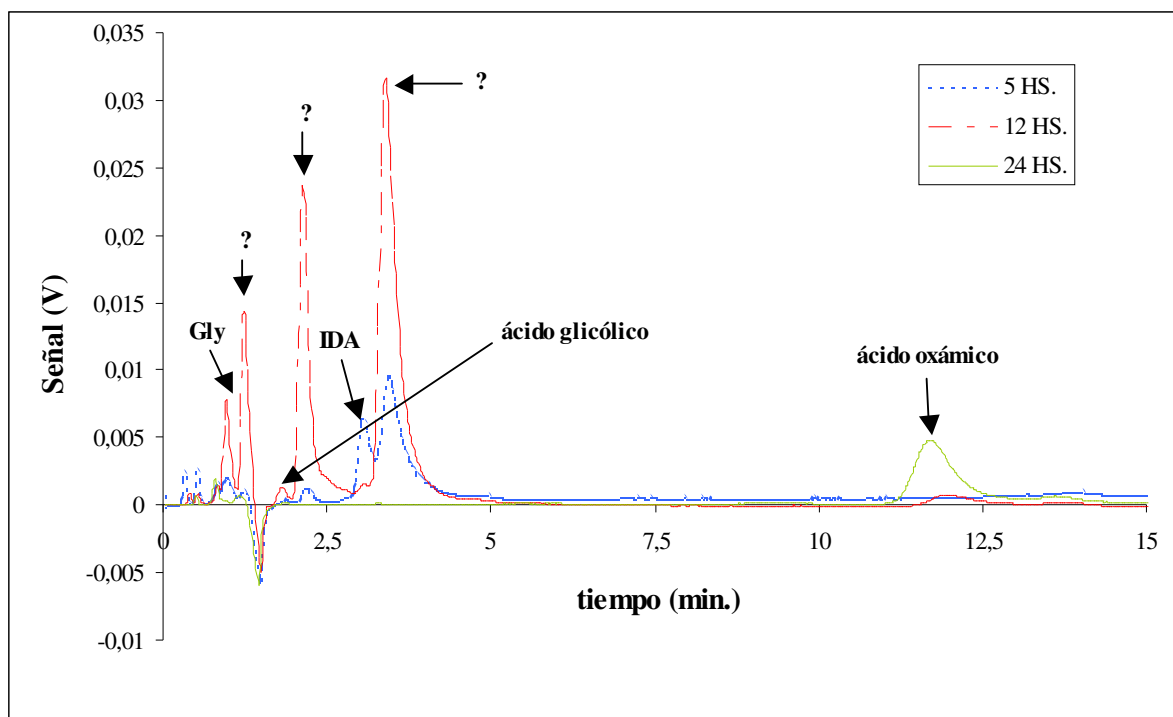
**Figura 3.7.** Evolución y decaimiento de NTA y sus intermediarios de reacción durante la DFC. Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 3.4.

*El pH se dejó variar libremente.*

También se detectó ácido glicólico, pero no pudo ser cuantificado debido al límite de determinación del método analítico. En la Figura 3.8. se muestran como ejemplo los cromatogramas a las 5, 12 y 24 horas.

La Figura 3.7 muestra que el NTA se degrada siguiendo un decaimiento lineal, con un consumo total a las 4 horas de irradiación. Se observa una transformación estequiométrica de NTA en IDA y de IDA en Gly. Por ejemplo, a 1 hora, la suma de las concentraciones de NTA y IDA es prácticamente igual a la concentración inicial de NTA. Esta transformación cuantitativa ha sido observada también durante la fotólisis homogénea de Fe-NTA bajo luz solar [34]. A las 8 horas, luego de la desaparición completa del NTA, la suma de las concentraciones de IDA y Gly es aproximadamente 4,5 mM, indicando que la parte nitrogenada de la molécula de NTA ha sido transformada casi totalmente en estos compuestos. Como se muestra, la formación y descomposición de IDA y Gly siguen un

régimen casi lineal, de un modo similar al encontrado para NTA. Las velocidades de descomposición de NTA y IDA calculadas en este sistema fueron idénticas ( $k = 3,33 \times 10^{-7} \text{ M seg}^{-1}$ ), mientras que la de Gly fue  $1,66 \text{ M seg}^{-1}$ . Furlong y col. [36] encontraron también que la velocidad de producción de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  por FH ( $\text{Pt/TiO}_2$ , pH 3) era mayor cuando se usaban como donores de electrones NTA e IDA en comparación con Gly.



**Figura 3.8.** Cromatogramas obtenidos durante la DFC de NTA a 5, 12 y 24 horas de irradiación.

La Figura 3.7 muestra también que el ácido oxámico se detectó inicialmente a las 8 horas, pero a mucha menor concentración que IDA y Gly. Puede notarse un período de inducción para la producción de ácido oxámico, por encima de las 11 horas, indicativo de que IDA, Gly o algún otro compuesto está retrasando la evolución de oxámico. La formación de este ácido se acelera luego de la desaparición de IDA y cuando Gly alcanza la máxima concentración (alrededor de las 12 horas); la concentración máxima de ácido oxámico (0,1 mM) se alcanza a las 22 horas, decayendo luego linealmente hasta el final de la irradiación (28 horas). El ion amonio se observó sólo en trazas a las 4 horas, con un aumento casi lineal a partir de las 16 horas, cuando Gly prácticamente había desaparecido. De acuerdo con la formación de esos productos básicos, se observó un lento aumento del pH durante el transcurso de la reacción, desde pH 3 a las 6 horas hasta 8 a las 24 horas. Luego disminuyó (7,25 a las 28 horas), lo cual constituye una evidencia de que algunos

compuestos básicos como amoníaco o aminas formados en la reacción se han volatilizado por acción del burbujeo constante de oxígeno. Esto está reforzado por el hecho que a las 24 horas, la suma de las concentraciones de ion amonio y ácido oxámico no excede 2,6 mM.

También se intentó detectar la presencia de nitrato (a las 6, 12, 18 y 24 hs.), pero esta especie no fue encontrada en el medio de reacción, debido a las mismas posibilidades indicadas en el caso del EDTA: 1) competencia de intermediarios orgánicos por huecos o radicales oxidativos; 2) presencia de reductores como  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  formado a partir de intermediarios que reducirían nitrato a amonio [44].

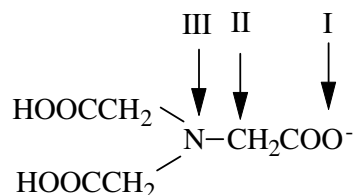
Aunque con nuestro método cromatográfico se podía detectar la presencia de ácido glioxílico y fórmico y formaldehído, no se comprobó su presencia porque, posiblemente, se generaron en concentraciones muy bajas, se transformaron rápidamente en otras especies, se volatilizaron por el burbujeo de oxígeno o porque sencillamente no se formaron. Contrariamente, este método y otros probados que presentaron interferencias con algunos de los intermediarios, no permitieron evaluar la presencia de ácido oxálico, lo cual no invalida de todos modos su formación. En contraste, se detectaron cantidades menores de ácido glicólico desde las 10 hasta las 19 horas. Como puede observarse en la Figura 3.7, el IDA desapareció completamente a las 10 horas, cuando Gly alcanzó su máximo. Esto sugiere que el ácido glicólico puede formarse por la desaminación de Gly (ver más adelante).

En los cromatogramas (Figura 3.8), también se observaron tres picos que no pudieron identificarse; la inyección de patrones indicó que estos picos no correspondían a ácido acético, hidroxilamina, N-metilamina, hidracina ni formamida. Una posibilidad es que pertenezcan a derivados del IDA tales como ácido N-(metil)iminodiacético (MeIDA), N-(etil)iminodiacético (EtIDA) y N-(2-hidroxi)etiliminodiacético (HEIDA) que se encontraron por cromatografía gaseosa en matrices alcalinas de una mezcla de EDTA, NTA, ácido N-(2-hidroxi)etilendiaminotriacético (HEDTA) y ácido cítrico [45] degradados químicamente. Como en el caso de EDTA, un análisis más completo de los intermediarios de reacción podría realizarse mediante LC-MS, equipamiento al cual no tuvimos acceso.

Las medidas de COT luego de 24 horas indicaron una reducción del 84%, que representa un razonable grado de mineralización para este compuesto, de tan alta complejidad para su degradación.

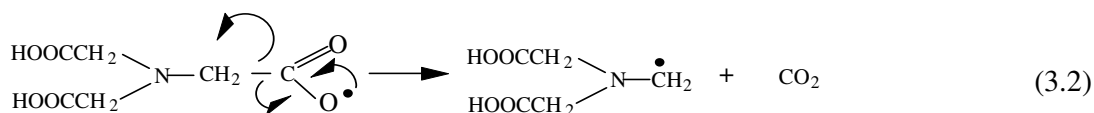
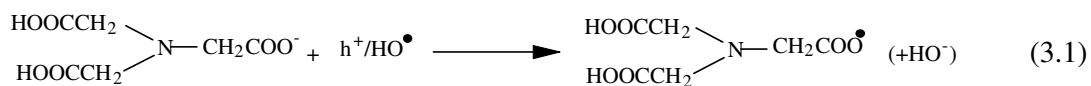
### 3.3.4. Mecanismo de degradación del NTA: rutas propuestas

De acuerdo con nuestros resultados y otros provenientes de experimentos de biodegradación, radiólisis  $\gamma$  y fotólisis de Fe-NTA [3,4,8,13,29,34], y en base a lo ya expuesto para el EDTA en el Capítulo 2, proponemos que la molécula de NTA se degradaría por medio del ataque de  $h^+$  u  $HO^\bullet$  en tres puntos de la misma: el átomo de oxígeno (punto I), el hidrógeno  $\alpha$  (punto II) y el átomo de nitrógeno (punto III), a través de las rutas de degradación I, II y III, respectivamente.



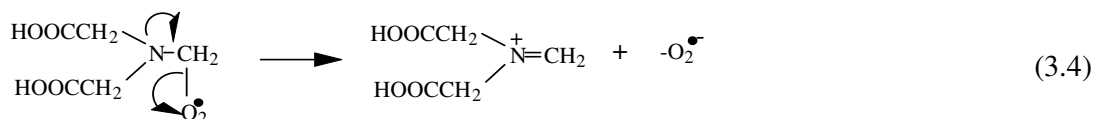
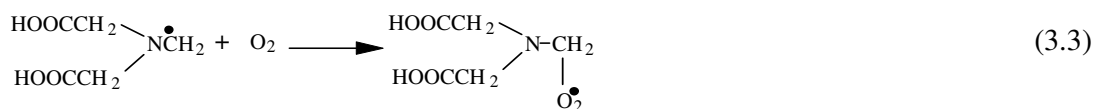
Como ya se ha dicho, las especies predominantes del NTA a pH 2,5 son el mono- y el dianión. Los mecanismos propuestos se esquematizarán a partir del monoanión. El ataque en el punto III se favorecerá sólo a un pH en el cual el N no esté protonado; como en el caso del EDTA, podría tener lugar a medida que avanza la reacción ya que el pH se dejó variar. Esto estaría de acuerdo con lo propuesto por Neta y col. quienes sugieren que el sitio de ataque de los radicales  $^\bullet\text{OH}$  en el NTA e IDA [46] depende del pH: a pH ácido ocurriría abstracción de H en el enlace C-H- $\alpha$  mientras que a pH alcalino se produciría la abstracción de un electrón del N. Sahul y col. [32] determinaron la variación de la constante de velocidad de reacción de radicales  $HO^\bullet$  con el NTA a diferentes pHs y observaron que el valor aumentaba significativamente a pHs alcalinos.

#### Ruta I. Abstracción de un electrón del oxígeno del carboxilato:

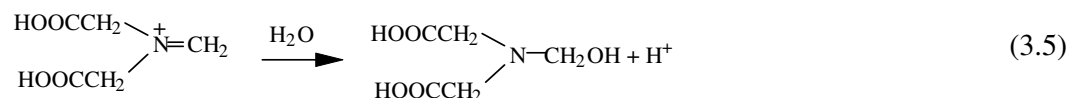




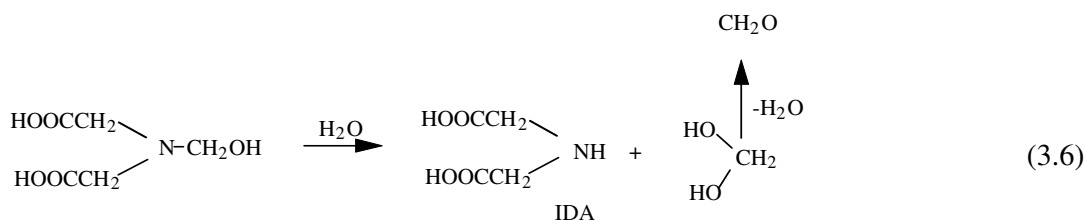
El radical alifático reacciona con O<sub>2</sub>, formando un radical peróxido que se descompone en superóxido [32] y un catión imino:



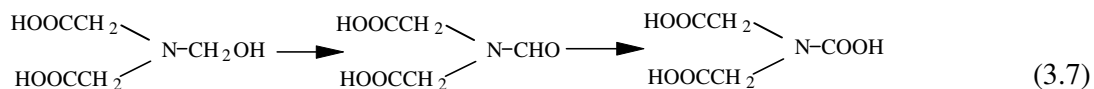
La adición de agua al doble enlace del imino genera el ácido N-hidroximetiliminodiacético, un compuesto estable que podría corresponder a alguno de los productos no identificados en la Figura 3.8 y que también habíamos propuesto en el mecanismo de degradación de EDTA.



Como habíamos visto en el capítulo 2, el ácido N-hidroximetiliminodiacético puede hidrolizarse a IDA y formaldehído.



Este ácido también puede transformarse en distintos productos oxidados que podrían ser intermediarios no identificados:

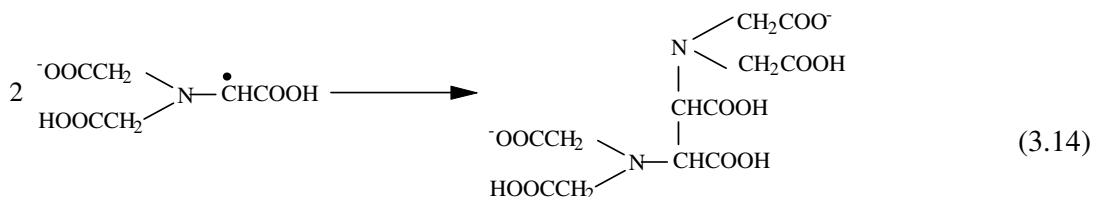


El primer producto estable obtenido por esta vía sería pues el ácido N-hidroximetiliminodiacético que decaería luego a IDA y formaldehído como productos principales.



El glioxal se oxida luego a ácido glioxílico.

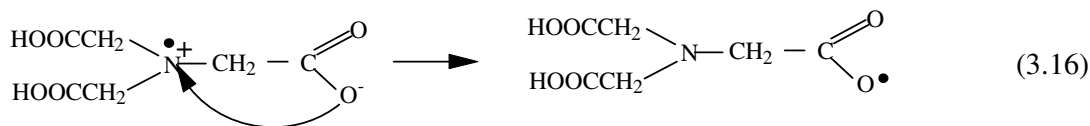
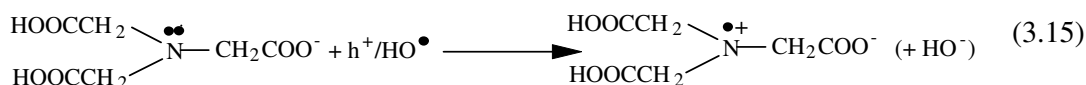
b)



La ruta II produciría principalmente IDA y ácido glioxílico. El producto dimérico podría ser alguno de los no identificados por HPLC (Figura 3.8).

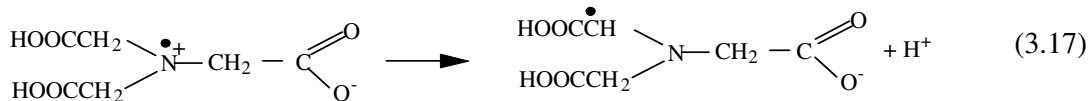
### Ruta III. Abstracción de un electrón del N:

Esta ruta se favorecería a pHs a los cuales el nitrógeno esté desprotonado. Comienza con la abstracción de un electrón del N (Ec. 3.15), seguida de descarboxilación (Ec. 3.2 y 3.3):



Luego continuaría como en la ruta I, por descarboxilación y formación del ácido N-hidroximetiliminodiacético, terminando en IDA y formaldehído. Esta ruta la llamaremos IIIa.

Otra posibilidad es que luego de la abstracción del electrón del N se forme un radical en el C- $\alpha$  con pérdida de un protón, tal como se propuso en estudios de ozonización [25]:



Luego seguiría como en (3.9) y se formaría IDA y ácido glioxílico. Esta ruta la llamaremos IIIb.

En resumen, los principales productos en las etapas iniciales de la DFC del NTA a través de las rutas I y IIIa serían IDA y formaldehído, mientras que por las rutas II y IIIb se formaría IDA y ácido glioxílico. Por otro lado, como indicamos en el capítulo 2, el IDA también puede descomponerse vía rutas alternativas dando Gly y formaldehído a través de las rutas I y IIIa ó Gly y ácido glioxílico a través de las rutas II y IIIb correspondientes. En forma similar, Gly puede transformarse a amonio y formaldehído por las rutas I y IIIa y a ácido glioxílico y amonio a través de las rutas II y IIIb (ver esquema 3.1). Por mecanismos similares, Gly puede transformarse en amonio y formaldehído o amonio y ácido glioxílico.

Debido a que en nuestros experimentos no se detectó ácido glioxílico, sugerimos que las rutas favorecidas son la I y la IIIa.

Al igual que en el caso de EDTA, el aumento del pH observado puede atribuirse a la generación de productos básicos, y también podría contribuir la reacción (2.3)

Debemos aclarar, como en el caso del EDTA, que los caminos aquí propuestos son sólo tentativos, postulados en base a la naturaleza y cantidad de los productos obtenidos y que una elucidación completa requeriría el análisis por LC-EM, no disponible en los centros de investigación del país.

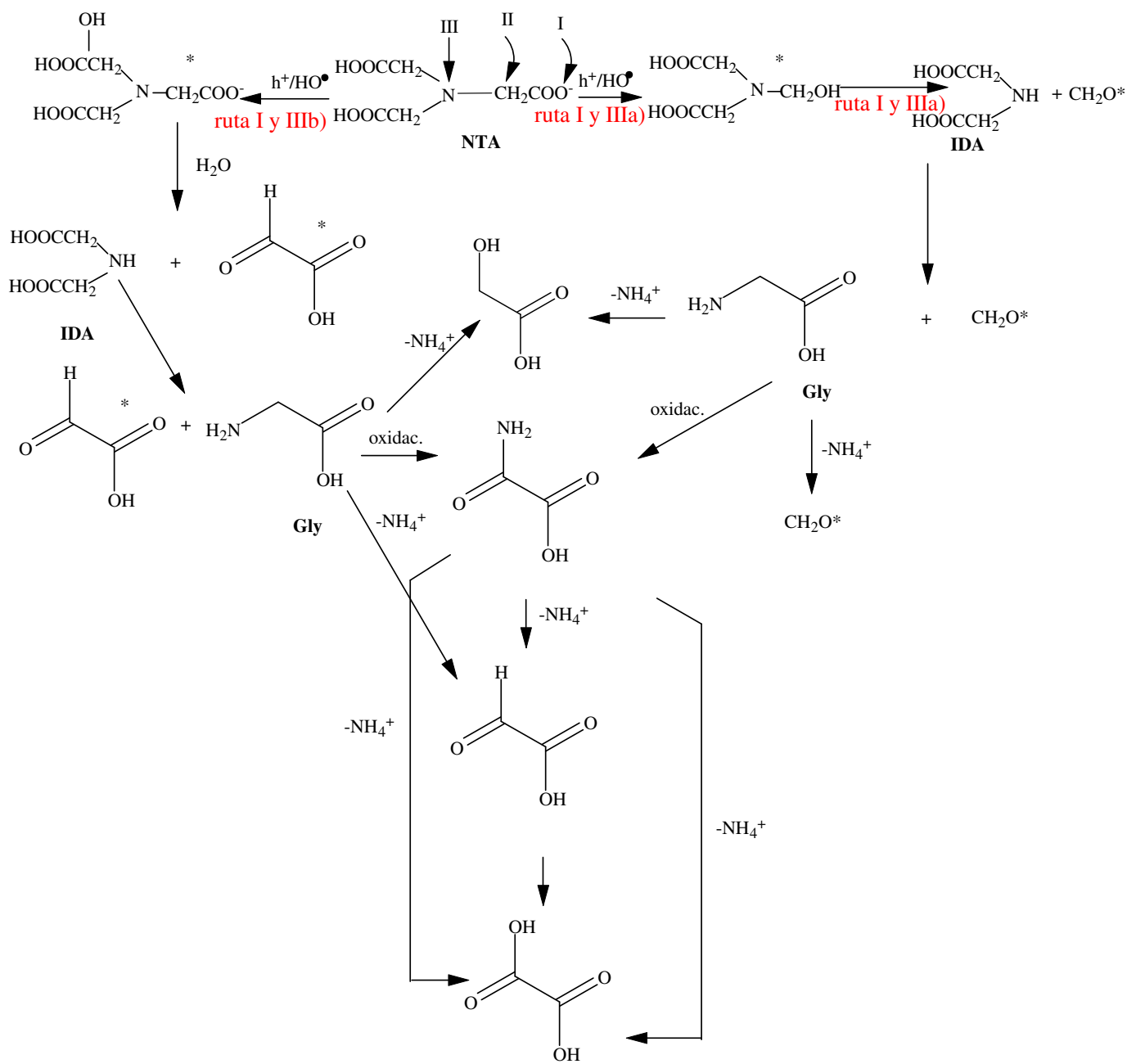
### ***Esquema completo del mecanismo de degradación fotocatalítico de NTA***

Como se indicó en el capítulo 2, si bien el ácido glioxílico fue detectado en la DFC de EDTA, se formó en cantidades muy pequeñas (en el rango  $\mu\text{M}$ ). Por su parte, en el caso de EDTA, el formaldehído se detectó solo en forma cualitativa, pero las altas concentraciones de ácido fórmico sugieren la formación de formaldehído el cual se oxidaría posteriormente a ácido fórmico. De acuerdo con todas las evidencias experimentales, proponemos que la DFC de NTA ocurre tal como se muestra en el Esquema 3.1.

Pueden ser operativas también rutas minoritarias térmicas y fotoquímicas, típicas de los sistemas fotocatalíticos. Por ejemplo, Gly podría oxidarse a ácido oxámico a través de una ruta común, siguiendo I, II ó III; el ácido oxámico puede perder amonio y producir los ácidos glioxílico y oxálico para dar finalmente  $\text{CO}_2$ . Paralelamente, Gly puede ser desaminada a ácido glicólico, como ha sido sugerido para otras aminas y aminoácidos [48]. En estudios de radiólisis [7] también se propone la desaminación reductiva de aminoácidos por medio del electrón acuoso ( $e_{\text{aq}}^-$ ) formado en el pulso, pero esto no sería

posible en la fotocatalisis por el valor del potencial del electrón de la banda de conducción comparado con el del  $e_{aq}^-$ .

El hecho de que los ácidos oxámico y glicólico se hayan formado en bajas concentraciones y que Gly se descompondría principalmente en formaldehído y amonio por la ruta I, refuerzan la hipótesis de que ésta es la principal ruta de degradación. El ácido fórmico puede ser también un posible producto de descomposición, formado a partir de formaldehído ó ácido oxálico; sin embargo, como ya se ha mencionado, ese compuesto no pudo ser detectado. Resultados obtenidos recientemente en nuestro grupo de investigación en el sistema UV/TiO<sub>2</sub>/ácido oxálico indican que el ácido oxálico se degrada directamente a CO<sub>2</sub>, sin la formación de ácido fórmico [49].



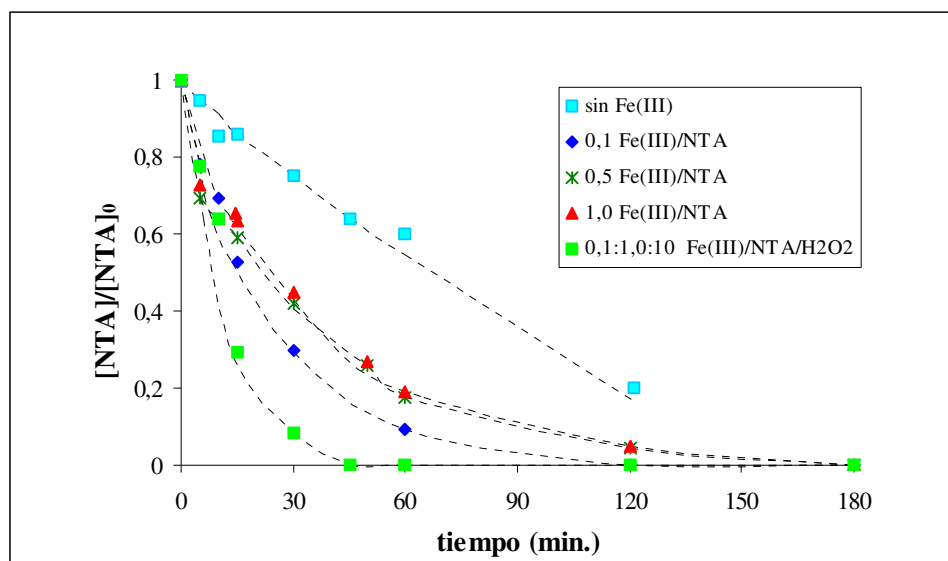
\*Productos no detectados.

Esquema 3.1. Posibles rutas de DFC del NTA.

El hecho de que se necesiten 24 horas de irradiación para llegar a una reducción del 84% del COT está de acuerdo con un mecanismo por etapas a través de distintos intermediarios que van degradándose a su vez por mecanismos similares.

### 3.3.5. Degradación de NTA por Fotocatálisis Heterogénea. Adición de hierro (III)

Como se ha mencionado, en los sistemas foto-Fenton los cambios en la degradación de compuestos orgánicos y disminución del COT dependen de la concentración relativa de sustrato y oxidante. Basándonos en los resultados previos obtenidos con el sistema EDTA/Fe(III)/TiO<sub>2</sub> y suponiendo comportamientos similares, se realizaron experimentos con NTA 5,0 mM usando sólo algunas de las relaciones molares utilizadas para el sistema con EDTA, manteniendo el pH fijo en 2,5. Así, las relaciones molares (Fe(III)/NTA) utilizadas fueron: 1:0, 0,5:1 y 0,1:1 (recuérdese que la relación molar óptima encontrada en el sistema de referencia fue Fe(III)/EDTA 0,1:1).



**Figura 3.8.** DFC de NTA.  $[NTA]_0 = 5,0 \text{ mM}$  con y sin agregado de Fe(III) en diferentes concentraciones y con agregado de Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Otras condiciones experimentales idénticas a las utilizadas en la Figura 3.4.

La Figura 3.8 muestra los resultados: todos los experimentos indicaron un mejoramiento en la DFC en comparación con los experimentos realizados sin el agregado de Fe(III), pero la mayor DFC de NTA se obtuvo con contenidos de Fe(III) de 0,5 mM (1 orden de magnitud menor que la concentración molar de NTA). Por otro lado, un mayor

agregado de Fe(III), en relaciones molares Fe(III)/EDTA 1:1 y 0,5:1, no fue tan eficiente y no se observaron diferencias significativas entre ambas. Como también se había observado en la DFC de EDTA, la adición de Fe(III) provocó un cambio aparente en el régimen cinético, yendo de orden cero en las reacciones en ausencia de Fe(III) a primer orden con el agregado de ese reactivo.

En la misma figura también se muestran los resultados de la adición simultánea de Fe(III) (0,5 mM) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 mM [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], encontrada como la concentración más efectiva en la DFC del EDTA). Como se esperaba, la velocidad de DFC de NTA aumentó considerablemente con la adición de peróxido de hidrógeno, alcanzándose la degradación total a los 45 minutos de reacción. Como se ha mencionado, sólo se ensayaron en este caso las relaciones óptimas de reactivos encontradas para EDTA, lo cual no implica que éstas sean también las condiciones óptimas para el caso de NTA. Estudios recientes de nuestro laboratorio indican que estas relaciones dependen del sustrato a degradar, siendo diferentes por ejemplo para el ácido oxálico [49] y para el ácido cítrico [50]. Por ello, un estudio más detallado del comportamiento de la DFC de NTA en presencia de Fe(III) y/o Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requiere la optimización de la relación Fe(III)/NTA y Fe(III)/NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante el uso de herramientas quimiométricas.

Como muestran nuestros resultados de DFC de NTA (donde, como se ha discutido en el capítulo 2, la oxidación del compuesto ocurre más probablemente por huecos que por radicales HO<sup>•</sup>), la concentración de Fe(III) influye sensiblemente en la eficiencia de degradación fotocatalítica (Figura 3.8). Como en el caso de EDTA, el agregado de Fe(III) produce mayor efecto en la velocidad inicial de DFC que en el porcentaje de degradación a los 180 minutos, donde se alcanzan valores similares en todos los casos. Las causas del aumento en la velocidad inicial de la DFC de NTA por agregado de Fe(III) y ó Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se atribuye a las mismas razones que ya han sido discutidas exhaustivamente para la DFC de EDTA en el capítulo 2, sección 2.3.5. Dado que efectos similares a los expuestos en esa sección para Fe(III)/EDTA y Fe(III)/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocurrirían en el sistema Fe(III)/NTA y Fe(III)/NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esto no se repetirá en esta sección. Más adelante en este capítulo, indicaremos los posibles mecanismos de DFC de NTA que tienen lugar en presencia de Fe(III).

#### **3.3.5.1. Degradación fotocatalítica de 4-CP mediada por complejos Fe(III)-NTA**

Como se ha mencionado en el capítulo 1 (sección 1.6.2), algunos ácidos carboxílicos tales como oxálico, EDTA o NTA forman complejos fotoquímicamente



activos con el Fe(III), pudiendo promover la degradación de contaminantes orgánicos a través de procesos fotoquímicos homogéneos [8,51,52]. En esos casos y bajo irradiación de longitud de onda adecuada, es posible la generación de Fe(II) con la degradación del ligando (Ec. 1.45):



A partir de esta reacción tienen lugar una serie de reacciones térmicas degradativas, que son favorecidas en presencia de O<sub>2</sub> ya que, entre otras reacciones, el oxígeno puede reoxidar Fe(II) a Fe(III) permitiendo la regeneración del mismo (Ec. 1.51). Si además se forma o se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al medio de reacción, se producen HO<sup>•</sup> a través de la reacción de Fenton:

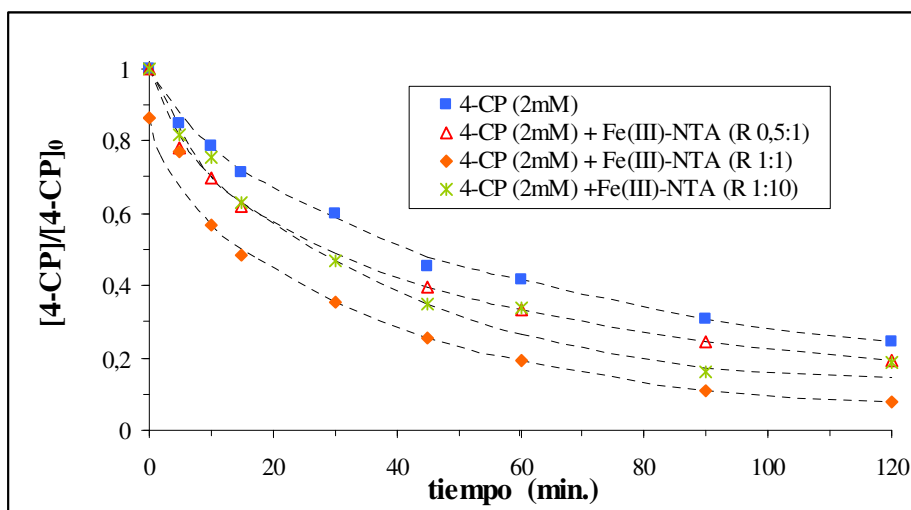


En esas condiciones, el sistema produce radicales que pueden reaccionar con la materia orgánica presente, conduciendo finalmente a la degradación de contaminantes orgánicos. De este modo, y como ya se ha mencionado en el capítulo 1, algunos de los complejos orgánicos de Fe(III) pueden mejorar sensiblemente las reacciones de Fenton y tipo Fenton, como se ha observado en la mineralización de metil-paratió en presencia de Fe(III)-NTA y Fe(III)-HEIDA [37], o en la oxidación de colorantes de tipo azo mediada por Fe(III)/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [53].

En esta sección se mostrarán los resultados de degradación de 4-CP fotoinducida por la presencia de complejos de Fe(III)-NTA en presencia de TiO<sub>2</sub>. El 4-CP fue elegido como contaminante modelo a degradar ya que se encuentra frecuentemente en aguas residuales debido a su extendido uso a escala industrial en síntesis de colorantes, drogas, fungicidas, etc.

Se trabajó con tres concentraciones de Fe(III)-NTA: 1, 2 y 20 mM (preparada mezclando relaciones equimolares de Fe(III) y NTA, con TiO<sub>2</sub> en dos concentraciones (0,1 y 1 g L<sup>-1</sup>) y con 4-CP 2 mM. En nuestros experimentos, el pH se mantuvo constante en 3 durante todo el transcurso de la reacción para evitar la precipitación del Fe(III) ó Fe(II) que se

libera a medida que ocurre la DFC del ligando (ya sea, NTA o productos de degradación que también forman complejos con el Fe(III)).



**Figura 3.9.** Influencia de distintas concentraciones de Fe(III)-NTA en la degradación fotocatalítica de 4-CP con  $TiO_2$  ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) a  $pH = 3$ .

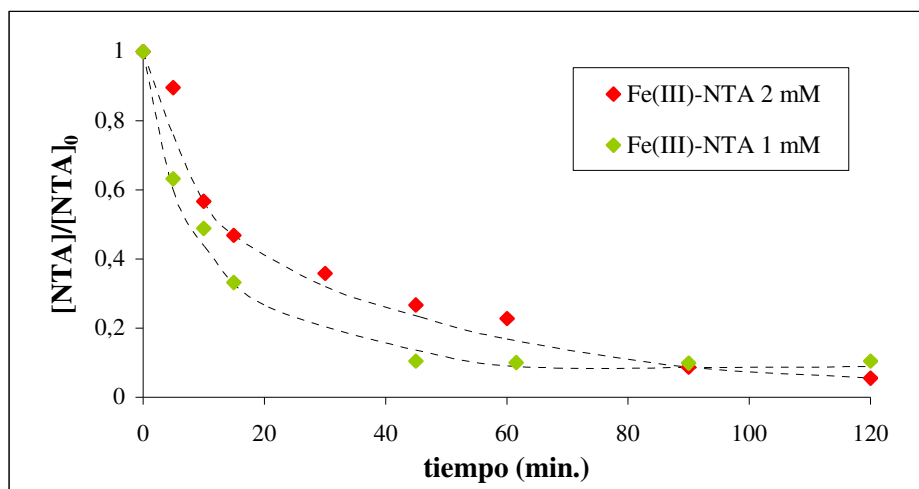
Otras condiciones experimentales idénticas a las de la Figura 3.4.

*R*: relación molar 4-CP/Fe(III)-NTA.

La Figura 3.9 muestra la influencia de diferentes concentraciones del complejo Fe(III)-NTA en la DFC de 4-CP. En todos los casos la degradación fue mayor en presencia del complejo. La mayor velocidad se obtuvo con concentraciones equimolares de 4-CP y Fe(III)-NTA. El aumento de la eficiencia por la presencia del complejo de Fe(III)-EDTA se debe a las reacciones de formación de especies oxidantes igual que lo que ocurre en el caso de la DFC de NTA por agregado de Fe(III) (sección 3.3.5). En el caso de un exceso de Fe(III)-NTA, se sugiere que éste actuaría como filtro interno disminuyendo la absorción de fotones por el  $TiO_2$  u otras especies fotoactivas.

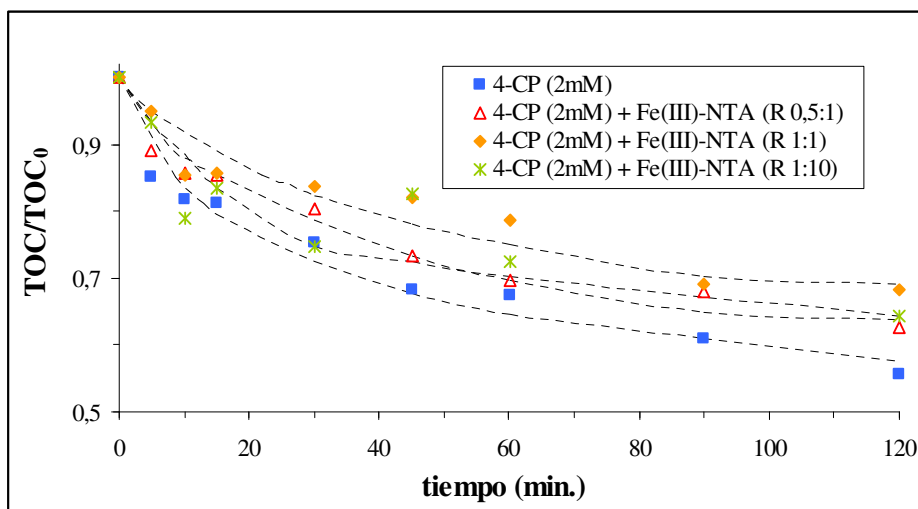
En aquellos experimentos donde se utilizaron las relaciones R 0,5:1 y 1:1, se evaluó además la degradación del complejo Fe(III)-NTA durante el transcurso de la reacción (Figura 3.10). Los resultados muestran una degradación casi completa del complejo a los 60 minutos en ambos experimentos. Notablemente, y como puede observarse en la Figura 3.9, a los 60 minutos de reacción se produce una deceleración de la degradación de 4-CP, que no ocurre en ausencia de Fe(III)-NTA. Esto refuerza la hipótesis de que la presencia del Fe(III)-NTA causa un importante efecto en la velocidad

de DFC de 4-CP. En esos experimentos también se midió COT y los resultados se muestran en la Figura 3.11.



**Figura 3.10.** Decaimiento de la concentración de Fe(III)-NTA durante la DFC de 4-CP a pH = 3.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las utilizadas en la Figura 3.9.



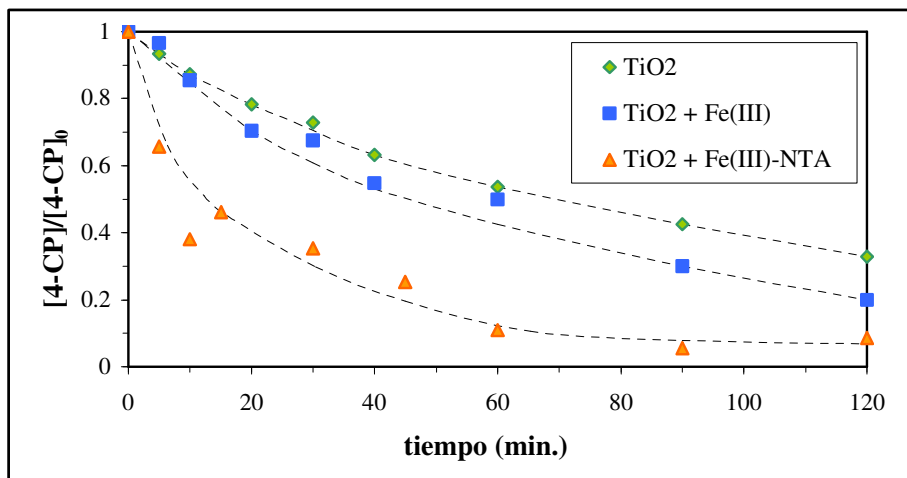
**Figura 3.11.** Degradación del COT en el sistema 4-CP/Fe(III)-NTA a distintas concentraciones de Fe(III)-NTA a pH = 3.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las utilizadas en la Figura 3.4.

Nótese que aún cuando la concentración inicial de carbono orgánico es mayor en presencia del complejo, no se observan diferencias apreciables entre los cuatro

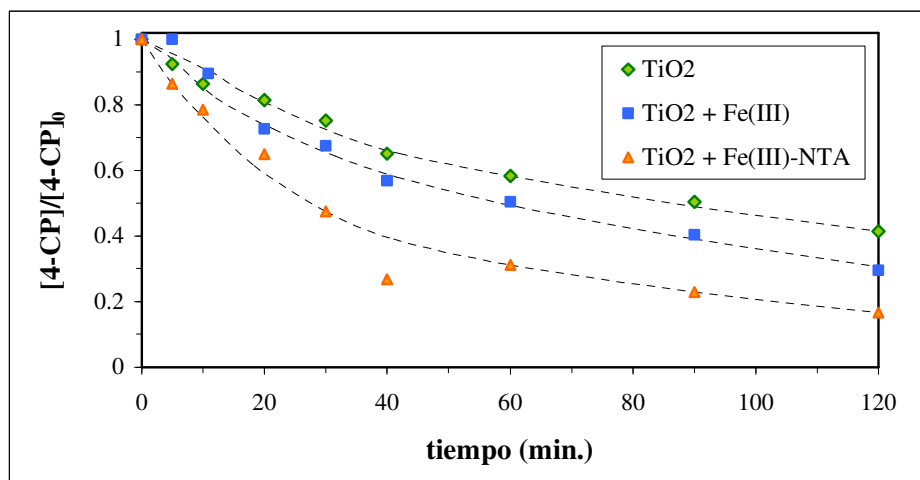
experimentos. Esto indicaría que el agregado de Fe(III)-NTA en el rango de estudio seleccionado no resulta perjudicial para la disminución del COT, como sí se había observado en la DFC de EDTA realizada con FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz solar [54], y descrita en el capítulo 2. Estos resultados sugerirían que en el rango de concentraciones estudiado, el complejo no compite con 4-CP para la degradación probablemente porque ambos compuestos se oxidan por especies diferentes (el 4-CP por HO<sup>•</sup> y el Fe(III)-NTA por huecos).

Como se mostró en la Figura 3.10, el Fe(III)-NTA se degrada a medida que transcurre la reacción, liberando Fe(II) y/o Fe(III) que pueden formar complejos fotoquímicamente activos con algunos intermediarios de descomposición del NTA y/o contribuir al aumento de la velocidad de descomposición a través de reacciones de Fenton o tipo Fenton. En este sentido, y con el objeto de evaluar si el aumento en velocidad de DFC de 4-CP en presencia de Fe(III)-NTA se debía al Fe(III) en sí mismo o al complejo Fe(III)-NTA, se realizaron experimentos en presencia de Fe(III) como sal inorgánica (nitrato) 2 mM (relación molar 4-CP/Fe(III) 1:1) en ausencia de NTA. En estos experimentos también se evaluó el efecto de la concentración de catalizador. Los resultados se muestran en las Figuras 3.12 y 3.13 a dos concentraciones de TiO<sub>2</sub> diferentes (0,1 y 1,0 g L<sup>-1</sup> respectivamente).



**Figura 3.12.** DFC de 4-CP=2,0 mM, con agregados de Fe(III) (2 mM) o agregado de Fe(III)-NTA (2mM). [TiO<sub>2</sub>]=0,1 g L<sup>-1</sup> y pH 3.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las utilizadas en la Figura 3.4.



**Figura 3.13.** DFC de 4-CP=2,0 mM, con agregado de Fe(III) (2 mM) o agregado de Fe(III)-NTA (2mM).  $[TiO_2]=1,0 \text{ g L}^{-1}$  y pH 3.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las utilizadas en la Figura 3.4.

A ambas concentraciones de fotocatalizador pudo observarse que la adición de Fe(III) mejoraba la DFC de 4-CP, pero en mucho menor medida que cuando se adicionaba Fe(III)-NTA. Por otro lado, la influencia del agregado de  $TiO_2$  en la DFC de 4-CP resultó mayor cuando se trabajó con mayor cantidad de catalizador, lo cual sugiere la importante contribución de las reacciones heterogéneas de Fe(III)-NTA y 4-CP. Obsérvese que si predominaran las reacciones en fase homogénea como TCLM o reacciones de tipo foto-Fenton, se hubiera observado que mayores concentraciones de  $TiO_2$  habrían actuado de filtro para las otras especies fotoactivas, con disminución de la DFC de 4-CP. Por lo expuesto en esta sección, es claro que la fotodegradación de 4-CP mejora notablemente en presencia de Fe(III)-NTA y  $TiO_2$ .

El trabajo en nuestro laboratorio fue complementado por el trabajo en colaboración con la Universidad Blaise Pascal de Clermont Ferrand (Francia). Allí se estudió el rol del complejo Fe(III)-NTA (relación molar 1:1) en la fotodegradación de 4-CP en solución acuosa homogénea (es decir, en ausencia de  $TiO_2$ ). Se ensayaron concentraciones de 4-CP en el rango 0,1-0,2 mM, con Fe(III)-NTA en el rango 0,3-0,9 mM, a pH 4 y bajo irradiación a  $\lambda=365 \text{ nm}$ . Se demostró el importante rol del complejo en la degradación del clorofenol. En ausencia del fotocatalizador, las únicas especies que absorben son las sales de Fe(III) y Fe(III)-NTA, que son capaces de fotoinducir la degradación de 4-CP. Es importante destacar, sin embargo, que la degradación completa del fenol requiere la presencia de oxígeno. Como efecto notable, se observó que la reacción proseguía aún

luego de consumirse todo el Fe(III)-NTA, mediadas posiblemente por complejos de Fe(III) de productos de degradación del NTA. Aunque algunas condiciones empleadas en el laboratorio francés (pH, volumen irradiado, diseño del reactor, flujo fotónico, etc.) difieren ligeramente de las usadas en nuestro laboratorio, la comparación de la degradación de 4-CP (0,2 mM) en presencia del complejo de hierro mostró que mientras en el sistema homogéneo (Fe(III)-NTA 0,3 mM) se necesitaron 400 min. para la reducción de sólo un 50% de la concentración de 4-CP, en el sistema heterogéneo (Fe(III)-NTA 0,2 mM y TiO<sub>2</sub> 1 g L<sup>-1</sup>), sólo se necesitaron 15 minutos para la degradación completa, mostrando una eficiencia mucho mayor de la degradación en fase heterogénea [18] como se observó en nuestros experimentos con TiO<sub>2</sub>.

### ***3.3.5.2. Mecanismos posibles de degradación fotocatalítica de NTA en presencia de Fe(III)***

Seguidamente se propondrán posibles mecanismos de DFC del complejo Fe(III)-NTA basados en una recopilación bibliográfica de estudios de radiólisis y fotólisis.

Se ha publicado que la radiólisis de Co(II)-NTA en soluciones aireadas a pH 4,5 [30] conduce a la descarboxilación del NTA con formación de formaldehído y Co(III). También por radiólisis, Sellers [3] estudió exhaustivamente el comportamiento de NTA y del complejo de Fe(III)-NTA, observando que la velocidad de descomposición del NTA era mayor que la velocidad de pérdida de su capacidad complejante, debido a la generación de productos de descomposición que también pueden complejar el Fe(III). La radiólisis  $\gamma$  en Fe(NTA)<sub>2</sub><sup>4-</sup> y Fe(NTA)<sup>-</sup> a pH 5 produjo la formación de IDA y Fe<sup>2+</sup> en ambos casos [31]. Experimentos de radiólisis de Fe(III)-NTA a pH 2 [7] mostraron la producción de Fe(II) e IDA, junto con ácido glioxílico; en ese trabajo se monitoreó la producción de formaldehído, pero los resultados fueron negativos. En base a los rendimientos de producción de IDA y Fe(II), Sellers [3] propone que los radicales H<sup>•</sup> formados por radiólisis del agua pueden reaccionar reduciendo el metal o abstrayendo H del C- $\alpha$ .

Sharma y Sahul [7], proponen que la reducción del Fe(III) podría ocurrir a través de radicales H<sup>•</sup> u HO<sup>•</sup> formados a través del pulso mediante los siguientes mecanismos:

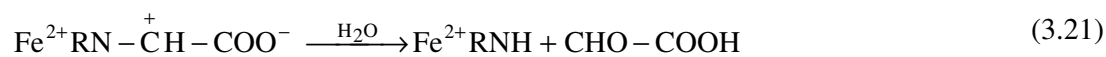
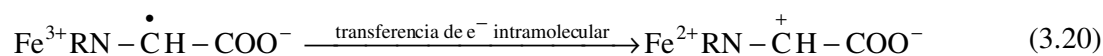
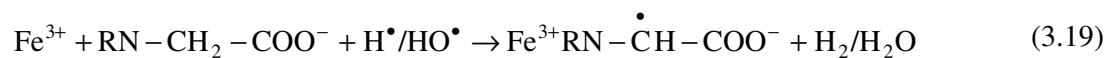
#### **a) ataque directo al Fe(III) sin degradación del ligando**



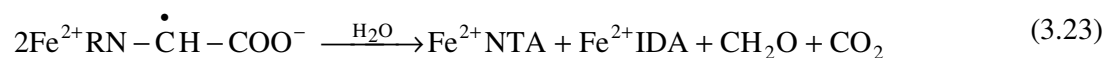
donde  $\text{Fe}^{3+}\text{RN}-\text{CH}_2-\text{COO}^- = \text{Fe}^{3+}\text{-NTA}$  y  $\text{Fe}^{2+}\text{RNH} = \text{Fe}^{2+}\text{-IDA}$

En nuestro caso no se generan especies  $\text{H}^\bullet$  pero sí radicales  $\text{R}^\bullet$  que podrían reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  (Ec. 1.21).

**b) Abstracción de H- $\alpha$  por ataque de  $\text{HO}^\bullet$  al ligando**

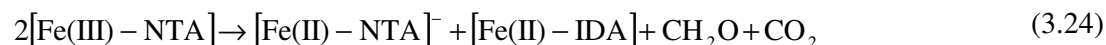


Por otro lado, Sahul y col. [31] estudiaron el efecto de radiólisis  $\gamma$  en complejos  $\text{Fe}(\text{NTA})_2^{4-}$  a pH 5, y sugieren que el intermediario formado en la abstracción del H (Ec. 3.14) puede estabilizarse de acuerdo a:



De acuerdo con nuestros resultados en los cuales se observa degradación del ligando la opción b) sería la operativa en presencia de Fe(III).

La degradación fotoquímica de Fe(III)-NTA en condiciones similares a las encontradas en aguas naturales y luz solar, ha sido estudiada por Trott y col. [33]. Los productos sugeridos por esos autores son similares a los de sugeridos por Sahul y col. en estudios de radiólisis (Ec. 3.23):

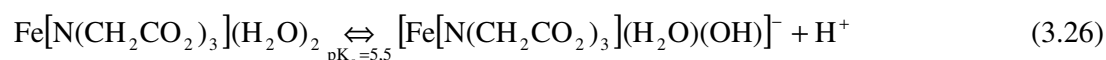


Sin embargo, los autores sugieren que en presencia de  $\text{O}_2$  ocurriría la posterior oxidación del Fe(II) ligado a IDA:



Stoizberg y col. [34] también estudiaron la degradación de Fe(III)-NTA con luz solar en el rango de pH de las aguas naturales (5-7). La degradación produjo rápidamente cantidades estequiométricas de IDA a pH 5,2-5,8; por su parte, el IDA se degradó lentamente a Gly, lo cual fue atribuido a la menor constante de estabilidad del complejo IDA-Fe(III) en comparación con la constante del complejo Fe(III)-NTA.

Por otro lado, trabajos de fotólisis de Fe(III)-NTA muestran que el efecto combinado de pH y longitud de onda da lugar a diferentes comportamientos en cuanto a la naturaleza de la reacción, (fotosolvatación o fotooxidoreducción), estequiometría de los fotoproductos y rendimientos cuánticos. Se ha publicado [8] que si bien el espectro UV-vis. de Fe(III)-NTA (y también el de Fe(II)-NTA) no muestra cambios significativos en la absorbancia a 260 nm entre pH 3 y 7, el comportamiento fotoquímico en ese rango de pH es fuertemente dependiente de la acidez del medio. Esto último ha sido atribuido al siguiente equilibrio protolítico:



Se ha publicado [8] que en medio ácido y  $\lambda = 365$  nm, tiene lugar la fotooxidoreducción del complejo que conduce a la formación de Fe(II), formaldehído y  $\text{CO}_2$  mientras que a pH neutro solamente se observa fotosolvatación del complejo (monohidroxianión). En cuanto a la estequiometría de los productos se observó que a pH ácido y 365 nm se obtuvo Fe(II) y formaldehído en relación equimolar, e implica una reacción redox entre el Fe(III) y el ligando (en su grupo carboxílico), mientras que a 254 nm la relación Fe(II)/formaldehído fue 2 y la reacción redox tiene lugar entre el Fe(III) y el agua coordinada al complejo. Obsérvese que, de acuerdo a los productos formados, el mecanismo de DFC de NTA en presencia de Fe(III) sería similar al expuesto para la fotodescomposición de los complejos Fe(III)-EDTA (por supuesto, con algunos productos diferentes) expuesta en el capítulo 2.

Por último, las constantes de velocidad de los  $\text{HO}^\bullet$  con NTA y Fe(III)-NTA calculadas en estudios de radiólisis [7] a pH 2 ( $3,0 \times 10^8$  y  $1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente) indican que la quelación reduce la reactividad de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  con el NTA. Contrariamente, como hemos visto, nuestros resultados de DFC de Fe(III)-NTA con  $\text{TiO}_2$  muestran que la presencia de Fe(III) aumenta la velocidad de DFC. Esto sugiere



que la DFC de los complejos Fe(III)-NTA no ocurre predominantemente por el ataque de HO• a Fe(III)-NTA y que una o más reacciones adicionales (tales como TCLM y oxidación por huecos del SC) serían también operativas.

### ***3.3.6. Toxicidad de los productos de degradación de EDTA y NTA***

En esta tesis no se realizaron estudios de toxicidad de los subproductos, pero algunas publicaciones pueden aportar datos interesantes. Se ha publicado que los productos de fotodegradación del EDTA tales como IDA, EDMA, EDDA-N,N, ED3A y glicina son biodegradables [55]. Por su parte, Gilbert y Hoffmann [56] indican que luego de 150 minutos de ozonización de EDTA a pH 3 se han podido identificar los ácidos oxálico, glioxílico y fórmico, glicina, IDA y glioxal. En el mismo trabajo, se muestran estudios de biodegradabilidad luego de 80 minutos de tratamiento del EDTA con ozono. Los autores reportan que los productos formados en esas condiciones son fácilmente biodegradables, pero los productos generados por descomposición del complejo Fe(III)-EDTA resultaron menos biodegradables. En acuerdo a esto, se reporta la evolución de la toxicidad (Microtox) durante 10 horas de irradiación bajo condiciones optimizadas en suspensiones de EDTA/TiO<sub>2</sub> y EDTA/Fe(III)/TiO<sub>2</sub> [57]. Los valores de toxicidad iniciales fueron muy bajos y el valor máximo se alcanzó luego de 360 minutos. Luego, la toxicidad disminuyó, llegándose a su remoción completa luego de 600 minutos. Por su parte, la toxicidad inicial en el sistema EDTA/Fe(III)/TiO<sub>2</sub> fue muy baja, alcanzando su máximo a los 300 minutos de irradiación; permaneció luego constante hasta los 600 minutos.

Los intermediarios generados por fotocatalisis de EDTA y NTA en nuestras condiciones son similares entre sí y a los encontrados por los autores mencionados en este párrafo y se forman en los primeros tiempos de reacción. Esto indica que sólo serían necesarias unas pocas horas de irradiación para lograr la biocompatibilidad del efluente, lo cual haría a las técnicas presentadas en esta tesis muy aptas para ser combinadas con un tratamiento biológico posterior, con lo cual se reducirían notablemente los costos del tratamiento. Se debería ser un poco más cuidadoso si se agrega hierro al sistema, dado que los intermediarios son más tóxicos.

### 3.4. CONCLUSIONES

La DFC del NTA TiO<sub>2</sub> (P25) a pH 2,5 obedece a un régimen cinético de tipo Langmuir. El pH aumentó durante la reacción indicando la formación de compuestos básicos. Los intermediarios encontrados fueron IDA, Gly y amonio con cantidades menores de los ácidos oxámico y glicólico. Luego de 24 hs. de irradiación, el NTA se mineralizó en un 84%. Se proponen tres posibles mecanismos de DFC del NTA y de sus intermediarios, mediada por huecos o HO<sup>•</sup>: una que involucra la abstracción de un electrón del átomo de O, otra a partir de la abstracción de H- $\alpha$  de los aminocompuestos y una tercera a pH más alto que implica la abstracción de un átomo de N. A partir de la naturaleza y cantidad de los intermediarios detectados, se sugiere que predominaría la abstracción de un electrón del O con descarboxilación del grupo metilencarboxilato.

La adición de Fe(III) provocó un notable aumento en la velocidad de reacción y la relación óptima Fe(III)/NTA encontrada fue 1:1. De forma similar a lo observado para EDTA, se observó un cambio aparente en el orden de reacción, siendo de primer orden en ausencia de Fe(III) y de orden uno con el agregado del mismo. La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó un notable aumento en la DFC del complejo Fe-(III)-NTA (5 mM) alcanzando un 100 % de degradación en 45 minutos de reacción.

Los estudios de degradación fotocatalítica de 4-CP en presencia de Fe(III)-NTA mostraron un aumento notable en la degradación del fenol en comparación con la misma reacción en ausencia del complejo de Fe(III); se demostró que tanto la concentración del complejo como la de TiO<sub>2</sub> influyen marcadamente en la reacción.

En los sistemas donde interviene el complejo Fe-NTA, además del mecanismo de FH debido a la presencia del semiconductor, se produce una importante contribución de las reacciones fotoquímicas en fase homogénea inducidas por la presencia de los complejos fotoactivos de hierro. Aquí contribuirían reacciones fotocatalíticas homogéneas y heterogéneas con participación de especies complejadas y reacciones tipo Fenton.

### 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] G. Anderegg, *Inorg. Chim. Acta* **121**, 229,(1986).
- [2] V. E. White, C. J. Knowles, *Int. Biodeterioration Biodegradation* **52**, 143,(2003).
- [3] M. Sellers, *Central Electricity Generating Board Report RD/B/N4429* (1979).
- [4] M. Sellers, *Radiat. Phys. Chem.* **21**, 295, (1983).

- 
- [5] A. E. Martell, R. M. Smith (1974), *Critical Stability Constants, Vol. 1*, (Plenum Press, New York and London), p. 139.
- [6] Acid-Base Calculator, version 1.03, 1995, Aosheng Wang 1179 Raleigh St., St. Paul, MN 55108, USA.
- [7] B. K. Sharma, K. Sahul, *Radiat. Phys. Chem.* **20**, N° 5-6, 341, (1982).
- [8] S. L. Andrianirinaharivelo, J. F. Pilichowski, M. Bolte, *Trans. Met. Chem.* **18** 37, (1993).
- [9] G. A. Crosbie, A. Lodi, J. H. McB Miller, G. G. Skellern, *J. Pharmac. Biomedical Anal.* **33**, 435, (2003).
- [10] M. S. Vohra, A. P. Davis, *J. of Colloid and Interface Science* **194**, 59, (1997).
- [11] M. A. Walters, V. Vapnyar, A. Bolour, C. Incarvito, A. L. Rheingold; *Polyhedron* **22**, 941, (2003).
- [12] T. Nomura, K. Yamaoka, K. Sakai, *Int. Congress Series* 1236, 481, (2002).
- [13] T. Egli, *J. Bioscience Bioeng.* **92** (2001) 89.
- [14] R. J. Shimp, E. V. Lapsins, R. M. Ventullo, *Environ. Toxicol. Chem.* **13**, 205, (1994).
- [15] A. C. Alder, H. Siegrist, W. Gujer, W. Giger, *Water Res.* **24** (1990) 733.
- [16] M. Sörensen, F. H. Frimmel, *Z. Naturforsch.* **50b** (1995) 1845.
- [17] K. Sahul, B. K. Sharma, *Appl. Radiat. Isot.* **38**, 985, (1987).
- [18] O. Abida, **C. A. Emilio**, N. Quici, R. Gettar, M. Litter, G. Mailhot, M. Bolte, *Water Science and Technology Vol. 49 Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III*, Editors: A. Vogelpohl, Su Geißen, B Kragert y M Sievers ed. A Vogelpohl et al., ISBN 1 84339 461 8 (2003).
- [19] R. J. Larson, G. G. Clinckemaillie, L. Van Belle, *Water Res.* **15**, 615, (1981).
- [20] S. C. Brooks, S. L. Carroll, *Applied Geochem.* **18**, 423, (2003).
- [21] D. S. Kim, *J. of Hazardous Materials*, **106B**, 67, (2004).
- [22] H. A. Elliot, C. P. Huang, *J. of Colloid and Interface Science*, **70**,1, (1979).
- [23] Z. Hubicki, A. Jakowicz, *Desalination*, **155**, 121, (2003).
- [24] A. L. Rufus, S. Velmurugan, V. S. Sathyaseelan, S. V. Narasimhan, *Progress in nuclear Energy*, **44**, 1, 13, (2004).
- [25] F. Muñoz, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2029, (2000).

- 
- [26] S. B. Hanna, S. A. Attiga, W. R. Carroll, W. H. Webb; *Z. Anal. Chem.* **258**, 126 (1972).
- [27] S. B. Hanna, S. A. Attiga, W. R. Carroll, W. H. Webb; *Z. Naturforsch.* **30b**, 409, (1975).
- [28] D. Van Velzen, L.-O. Actis-Dato, J. Hofele, *Chem. Engineering and Processing*, **35**, 443, (1996).
- [29] P. Neta, M. Simic, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **74**, 1214, (1970).
- [30] W. S. Hegazi, M. A. Wassef, F.M. Sacaria, *Radiochimica acta* **33**, 45, (1983).
- [31] K. Sahul, *Radiat. Effects*, **105**, 73, (1987).
- [32] K. Sahul, B. K. Sharma, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **109**, 321, (1987).
- [33] T. Trott, R. W. Henwood, C. H. Langford, *Environm. Sci. and Technol.* 6 N°4, 367, (1972).
- [34] R. J. Stolzberg, D. N. Hume, *Environ. Sci. Technol.* **9**, 654, (1975).
- [35] M. Sörensen, F. H. Frimmel, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1845, (1995).
- [36] D. N. Furlong, D. Wells, W.H.F Sasse, *Aust. J. Chem.*, **39**, 757, (1986).
- [37] J. J. Pignatello, M. Day, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **13**(2), 237, (1996).
- [38] J. J. Pignatello, K. Baehr, *J. Environ. Qual.* **23**, 365, (1994).
- [39] C. A. Emilio, R. T. Gettar, M. I. Litter, *J. of Applied Electrochemistry* **35**, 733 (2005).
- [40] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 235**, 518, (1956).
- [41] P. A. Babay, C. A. Emilio, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M. I. Litter, *Int. J. Photoenergy* **3**, 193, (2001).
- [42] J. Theurich, M. Lindner, D. Bahnemann, *Langmuir*, **12** (26), 6368, (1996).
- [43] P. A. Babay, C. A. Emilio, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M. I. Litter in: "Oxidation technologies for water and wastewater treatment (II)" (editado por A. Vogelpohl, S. U. Geissen, B. Kragert and M. Sievers), *Water Sci. Technol.* **44**, 179, (2001).
- [44] Y. Li, F. Wasgestian, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **112**, 255, (1998).
- [45] A. P. Toste, B. C. Osborn, K.J: Polach, T. J. Lechner-Fish, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem. Art.* 194, 1, 25, (1995).
- [46] P. Neta, M. Simic, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **74**, 1214, (1970).

- 
- [47] J. Lati, D. Meyerstein, *J. Chem. Soc. Daltons Trans.*, 1105, (1978).
- [48] G. K.-C. Low, S. R. McEvoy, R. W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 460, (1991).
- [49] N. Quici, M. E. Morgada, G. Piperata, P. Babay, R. T. Gettar, M. I. Litter, *Catal. Today* 101, 253 (2005).
- [50] N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte, M. I. Litter, aceptada para su publicación en *Appl. Catal. B: Environm.*
- [51] G. F. Kari., S. Hilger, S. Canonica, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), 1017, (1995).
- [52] X. Domènech., W. Jardim, M. I. Litter; *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, M. A. Blesa (ed.), Digital Grafic, La Plata, pp. 3-26, (2001).
- [53] S. Nam, V. Renganathan, P. G. Tratnyek, *Chemosphere*, **45**, 59-65, (2001).
- [54] **C. A. Emilio**, W. Jardim, M. Litter, H. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 6071, 1, (2002).
- [55] P. Cieśla, A. Karocki, Z. Stasicka, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **162**, 537, (2004).
- [56] Gilbert, Hoffmann, *Wat. Res.* **24**, 1, 39, (1990).
- [57] H. D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M. I. Litter , W. F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**, 188, (2006).

---

# Capítulo 4

---

## Obtención y Caracterización de TiO<sub>2</sub> Platinizados

### 4.1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, se ha realizado un gran esfuerzo en la búsqueda de nuevos materiales que posean mayor eficiencia fotocatalítica que el TiO<sub>2</sub> puro, pues éste es uno de los aspectos que permitirá mejorar en el futuro aspectos aún no resueltos de la aplicación tecnológica de la fotocatalisis heterogénea.

Como se mencionó en el capítulo introductorio, la actividad del TiO<sub>2</sub> depende de las propiedades físicas del semiconductor (superficiales y en el volumen) tales como morfología del cristal, tamaño de partícula, etc. Para mejorar la actividad del fotocatalizador se utilizan frecuentemente dos estrategias principales: a) modificar los procedimientos de síntesis del TiO<sub>2</sub> [1,2] y b) sintetizar polvos de TiO<sub>2</sub> dopados con metales de transición o con depósitos de metales nobles en la superficie [3,4,5,6]. En este último caso, se han utilizado varios métodos: fotodeposición [7,8,9,10,11,12,13,14,15], fotoelectrólisis [16], reducción del metal a depositar con H<sub>2</sub> a 600-650 °C [17,18,19], precipitación-reducción [14], etc. Es sabido que el método de preparación utilizado, el tipo [20] y la cantidad de metal adicionado [21,22] y las propiedades del precursor a metalizar [13] afectan el estado de dispersión y el tamaño de las partículas del metal en la superficie del semiconductor, lo cual afecta también las propiedades fotocatalíticas [19,23,24]. Entre los metales ensayados, el platino ha demostrado producir, en general, un mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. La platinización de semiconductores se utilizó en sus comienzos con el fin de lograr la fotoconversión de agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con mejor rendimiento que con el catalizador puro [10,11,25], pero más tarde se demostró que

también podía mejorar la eficiencia de otras reacciones fotocatalíticas [26,27,28,29,30,31,32].

En este capítulo, se mostrará la técnica utilizada para la platinización de TiO<sub>2</sub> comerciales (Degussa P25 (P25), Sachtleben Hombikat UV100 (HB) y Millennium TiONA PC50 (PC50)) y los resultados de la caracterización fisicoquímica de los nuevos catalizadores platinizados. Las propiedades físico-químicas de los semiconductores platinizados se compararán con las de los precursores puros.

La caracterización fisicoquímica de los semiconductores permite relacionar la actividad fotocatalítica con las propiedades estructurales del material, y puede realizarse en base a procedimientos típicos, tales como microscopía electrónica de barrido (en inglés scanning electron microscopy, SEM) y de transmisión (en inglés transmission electron microscopy, TEM) [33,34,35,36], medidas del área BET<sup>1</sup> [37] y tamaño de poro [38], reflectancia difusa [39], espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [30,33] y difracción de rayos X (DRX) [14,40], entre otras. Por otro lado, la caracterización electrónica de los semiconductores permite entender la relación entre los tiempos de vida de los transportadores de carga y las propiedades fotocatalíticas, y puede realizarse por fotólisis *flash* [41] o por medio de conductividad de microondas resueltas en el tiempo (TRMC) [42,43]. La mayoría de las técnicas citadas en este párrafo han sido utilizadas en esta tesis para estudiar las propiedades de los catalizadores utilizados en este trabajo.

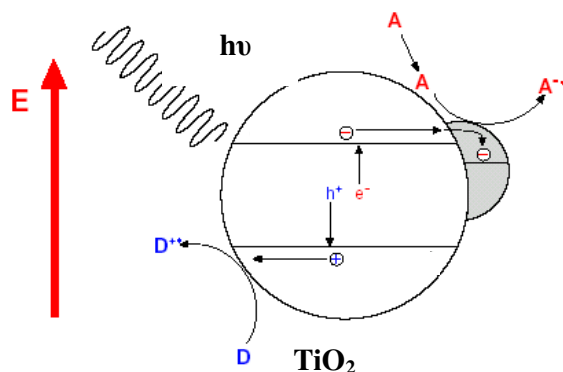
#### **4.1.1. TiO<sub>2</sub> platinizado**

Como se mencionó en el capítulo 1, un metal depositado en la superficie del TiO<sub>2</sub> provoca un flujo de electrones del semiconductor al metal hasta que los niveles de Fermi de ambas fases se igualan (Figura 1.2).

La Figura 4.1 ilustra la propiedad de captura de electrones por el Pt. Se postula que luego de la excitación el electrón migra al metal, donde es “atrapado”, evitándose así la recombinación entre el hueco y el electrón.

---

<sup>1</sup> **S<sub>BET</sub> área superficial específica (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>):** es el área que se determina utilizando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), consistente en realizar medidas de presión-volumen para determinar la cantidad de gas (en general N<sub>2</sub> o Ar) adsorbido antes y después de su exposición a un material adsorbente (más detalles pueden encontrarse en la referencia [37]).



**Figura 4.1.** Partícula de semiconductor modificada por Pt.

La migración de los electrones al metal fue confirmada por estudios de fotoconductancia realizados en TiO<sub>2</sub> con Pt depositado que se compararon con los de TiO<sub>2</sub> puro [44]. Se observó que la presencia de Pt (>1% p/p) causaba una importante disminución de la fotoconductancia de anatasa, siendo más importante en las muestras con mayor contenido de metal.

Los electrones en el Pt pueden reducir sustancias tales como el O<sub>2</sub>. Mou Wang y col. [3] proponen que la velocidad de oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos está limitada por la velocidad de reducción del oxígeno disuelto en la solución por transferencia de un electrón de la banda de conducción (e<sub>cb</sub><sup>-</sup>) [3,45,46] (ecuación 1.7) que sería el paso determinante de la velocidad.



Trabajos teóricos y experimentales probaron que cuando el O<sub>2</sub> no se reduce a una velocidad suficientemente alta, la acumulación de electrones en la partícula aumenta y, consecuentemente, la velocidad de recombinación. Debido a la formación de la barrera de Schottky, la deposición de partículas de metal disminuye el sobrepotencial de reducción de O<sub>2</sub> [32,47] y aumenta la velocidad de transferencia de electrones al O<sub>2</sub> [48,49]. Esto último disminuye la acumulación de electrones en el semiconductor contribuyendo a evitar la recombinación [50]. De acuerdo con esto, algunos autores sugieren que el paso determinante de la velocidad en la oxidación de compuestos orgánicos en la mayoría de las reacciones fotocatalíticas es la reducción del oxígeno



Se puede mencionar una interesante investigación [3] realizada en una celda de dos compartimientos separados: uno iluminado con luz UV y provisto de un electrodo colector conteniendo una suspensión saturada con  $N_2$ ,  $O_2$  ó aire,  $TiO_2$  y metanol, y otro compartimiento conteniendo un electrodo de referencia de  $AgCl/Ag$ . El estudio demostró que las corrientes eléctricas generadas por el  $TiO_2$  fueron mayores en presencia de  $N_2$  que de  $O_2$ . Se observó también que para  $Pd/TiO_2$ , en presencia de  $O_2$  y luz, no hay paso de corriente asociada a la transferencia de electrones desde el  $TiO_2$  al electrodo colector de cargas, y se atribuye este efecto a la despolarización de las partículas de  $TiO_2$  por la presencia de  $Pd^0$ . Por su parte, Bahnemann y col. [51], estudiaron la dinámica de los transportadores de carga en partículas coloidales de  $TiO_2$  por técnicas de fotólisis de *flash* con láser y encontraron que el rendimiento de producción de huecos atrapados aumenta considerablemente cuando están presentes pequeñas islas de platino en la superficie del  $TiO_2$ .

Mills y col. [10] realizaron experimentos bajo radiación UV con suspensiones saturadas de  $O_2$  con  $TiO_2$  y  $Pt/TiO_2$ , y confirmaron que el  $O_2$ , medido electroquímicamente y por cromatografía gaseosa, se fotoadsorbe más rápidamente en las muestras platinizadas. Se ha publicado también [49] que la mayoría de los óxidos adsorben escasamente el  $O_2$ , pero en presencia de un metal el  $O_2$  puede unirse por medio de enlaces O-O, para luego disociarse y migrar hasta la superficie que lo soporta.

Los estudios mencionados más arriba muestran claramente que aquellas modificaciones de la superficie de  $TiO_2$  que faciliten la captura de electrones por parte del  $O_2$  y la adsorción de éste en la superficie del catalizador influirán acelerando la reducción de  $O_2$  (Ec.1.7) y en consecuencia la oxidación de compuestos orgánicos (ver Capítulo 1).

## **4.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.2.1. Materiales**

Se utilizaron los  $TiO_2$  comerciales P25 (Degussa), UV100 (HB, Hombikat) y PC50 (Millennium). La platinización se realizó usando ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado (40 % p/p (Merck)) e hidroquinona (HQ) (Merck). Todos los reactivos se utilizaron tal cual fueron provistos por sus fabricantes.

#### **4.2.2. Mediciones realizadas para la caracterización de las muestras**

Las micrografías de SEM se adquirieron usando un instrumento JEOL, modelo JSM-5400, equipado con un analizador Link, modelo ISIS, para espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Para TEM se usó un instrumento Phillips CM200. El microscopio se equipó con un sistema para ingresar la muestra de análisis por la parte de arriba del equipo y una bomba de iones, operando a un voltaje de 200 kV, de resolución estructural nominal de 0,21 nm. Las muestras se prepararon humedeciendo una grilla de carbono de 3 mm en una dispersión ultrasonificada con el polvo del catalizador en etanol. En todos los casos, se realizó un SAED (difracción electrónica del área seleccionada). El volumen de poro se determinó usando adsorción acumulativa de nitrógeno. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente con un difractómetro Philips PW-3710 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Todos estos estudios se realizaron en el Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla (España).

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro Bruins equipado con una esfera integradora. Como patrón se utilizó  $\text{BaSO}_4$ . Las medidas de área BET se realizaron por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K usando un instrumento Micromeritics 2000 o un Micromeritics FlowSorb II 2300. Estas medidas se realizaron en el *Institut für Solarenergieforschung* (ISFH) de Hannover, Alemania.

Las medidas de Conductividad de Microondas Resueltas en el Tiempo (TRMC) [42,43,52] se determinaron en el *Hahn-Meitner-Institut, Abteilung Solare Energetik*, Berlín (Alemania). Para ello se utilizó un equipo que generó las microondas incidentes desde un diodo Gunn en la banda  $\text{K}_a$  (28-38 GHz). Los experimentos se realizaron a 31,4 GHz, frecuencia correspondiente a la potencia de microonda más alta. Se utilizó una fuente de luz pulsada emitida por un láser de Nd:YAG, irradiando en el IR a  $\lambda = 1064$  nm. En esas condiciones, el ancho a la mitad del máximo de un pulso fue de 10 ns y la frecuencia de repetición de los pulsos, de 10 Hz. La luz UV (355 nm) se obtuvo triplicando la radiación incidente. La densidad de energía recibida por la muestra fue de  $1,3 \text{ mJ cm}^{-2}$ . A densidades de energía mayores que  $0,5 \text{ mJ cm}^{-2}$ , similares a las utilizadas en este trabajo, es necesario tener en cuenta que la recombinación durante el pulso es un fenómeno importante [42].

Para las mediciones se diseñó una celda especial que permite la iluminación de los catalizadores en forma de polvo dentro de la guía de microondas, lo cual redundará en una mayor respuesta [42].

#### **4.2.3. Preparación de los catalizadores**

Los TiO<sub>2</sub> platinizados se prepararon partiendo de los tres TiO<sub>2</sub> comerciales P25, HB y PC50. Una masa determinada de TiO<sub>2</sub> puro se adicionó al volumen correspondiente de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado 2,00 mM para obtener muestras conteniendo 0,5 % y 1 % p/p en Pt. Por ejemplo, para obtener la muestra al 1%, se suspendieron 4,5 g de TiO<sub>2</sub> en 113,5 mL de la solución de ácido hexacloroplatínico y se agregó agua desionizada hasta un volumen final de 900 mL. La solución se agitó por 30 min. en atmósfera de nitrógeno, el recipiente fue cuidadosamente cerrado y la suspensión se irradió con una lámpara de inmersión de mercurio de 500 W de alta presión (500 W, Heraeus TQ718 Z-4) por 2 horas bajo agitación continua y burbujeo de nitrógeno para la remoción de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Se adicionaron posteriormente 4,5 gramos de HQ y la suspensión se agitó en la oscuridad por 12 horas más bajo nitrógeno. Luego, se permitió la lenta sedimentación de la suspensión durante 12 horas, se descartó la mayor parte del sobrenadante y el resto se centrifugó a 4000 rpm por 60 minutos. El contenido de platino del sobrenadante, evaluado por AAS, fue menor que el 1% de la cantidad inicial (límite de detección). La muestra se lavó repetidas veces con agua bidestilada hasta ensayo negativo de cloruro en la fase líquida, se centrifugó y secó a 120 °C por 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno.

Desde aquí en adelante, las muestras platinizadas se denominarán x/P25, x/HB y x/PC50, donde x es el porcentaje en peso de Pt que se adicionó.

#### **4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El tamaño de los agregados de partícula juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica; como en una partícula de semiconductor el tiempo de vida de un par h<sup>+</sup>-e<sup>-</sup> es generalmente de unos nanosegundos, el proceso de recombinación será un proceso competitivo en partículas con tamaño de micrómetros o mayores [53]. Cuando el tamaño de partícula disminuye, los pares tienen mayor probabilidad de llegar a la superficie antes de su recombinación.

Por otro lado, dado que la FH es un proceso que ocurre en la superficie de las partículas, son deseables áreas grandes para facilitar la adsorción del sustrato, y ausencia de porosidad que facilite la iluminación homogénea de las partículas [54]. La Tabla 4.1 detalla las características principales de los catalizadores utilizados para la preparación de

las muestras platinizados.

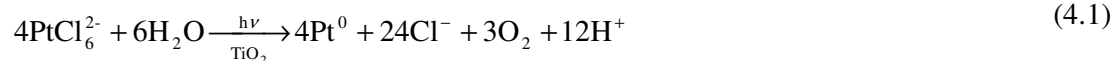
<b>P25</b>	<b>PC50 Millennium</b>	<b>HB UV100</b>
alta cristalinidad	alta cristalinidad	baja cristalinidad
sin porosidad	baja porosidad	alta porosidad
partículas grandes (20-30 nm)	partículas grandes (20-30 nm)	partículas pequeñas (<10 nm)
S <sub>BET</sub> baja (50 m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> baja (50 m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> alta (250-300 m <sup>2</sup> /g)
anatasa-rutilo (aprox. 70- 30 % )	anatasa 100%	anatasa 100%

**Tabla 4.1.** Propiedades de las diferentes marcas comerciales de TiO<sub>2</sub> utilizadas en esta tesis [39,55,56].

Como se observa, las muestras de HB consisten en pequeñas partículas de anatasa pura (alrededor de 5 nm) y exhiben muy alta porosidad, ligado a un bajo nivel de cristalinidad. PC50 muestra mayor tamaño de las partículas (20-30 nm), baja porosidad y menor superficie que HB, mientras que P25 prácticamente no posee poros, tiene un área superficial comparable a la de PC50, y posee alrededor de un 30% de rutilo.

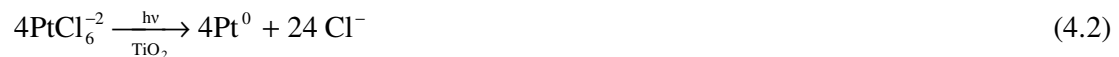
#### 4.3.1. Preparación de los fotocatalizadores

En los métodos de fotodeposición de Pt sobre TiO<sub>2</sub>, los electrones de la banda de conducción reducen el PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup> mientras que los huecos oxidan el H<sub>2</sub>O. El proceso global es el siguiente:

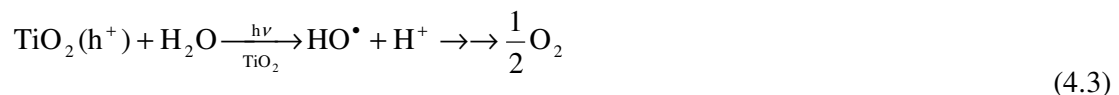


( $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = 1,229 \text{ V}$  ;  $E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}^0}^0 = 0,744 \text{ V}$  [57]).

La reacción catódica es la reducción del Pt:



y la reacción anódica es la oxidación del agua por huecos:



La reacción se favorece en presencia de un donador de electrones ya que la oxidación del agua por huecos es un proceso poco eficiente y muy lento [58,59]. Algunos de los donores más frecuentemente utilizados son metanol [7] y acetato [60].

En nuestro caso, no hemos empleado un donador en la síntesis de los TiO<sub>2</sub> platinizados sino que hemos usado el método descrito por Kraeutler y Bard [7] utilizando hidroquinona luego de la irradiación para favorecer un ambiente reductor.

Como se observa, la reducción total de PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup> requiere de cuatro electrones. La química del Pt involucra una gran variedad de especies, principalmente con estados de oxidación (II) y (IV) [57]. Se ha propuesto que la reducción del Pt puede ocurrir a través de procesos de un electrón, al menos en su primer estadio [59].

Por otra parte, debe evitarse la presencia de O<sub>2</sub> durante la síntesis con el fin de impedir la competencia entre O<sub>2</sub> y PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup> por los electrones de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (E<sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup></sub><sup>0</sup> = -0,33 V). Por esa razón, la fotodeposición de Pt se realizó en atmósfera de N<sub>2</sub>.

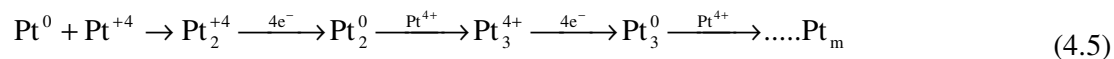
Se ha propuesto que la fotodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre TiO<sub>2</sub> puede ocurrir formando agregados o pequeños núcleos metálicos vía dos mecanismos alternativos:

*1. Luego de la reducción inicial del Pt(IV) a Pt(0), se produciría una aglomeración espontánea de átomos de Pt en clusters [34,61] y luego en cristalitas de acuerdo a:*



Se postula que los agregados formados serían pequeños y dispersos [61].

*2. Reducción directa por un proceso catódico en los núcleos metálicos formados [34]:*



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

La caracterización de las fases cristalinas de los catalizadores puros y platinizados de TiO<sub>2</sub> se realizó mediante la obtención de los espectros de difracción.

La comparación de los difractogramas de las tres marcas comerciales puras mostró algunas diferencias interesantes (Figura 4.2). Los difractogramas de las muestras

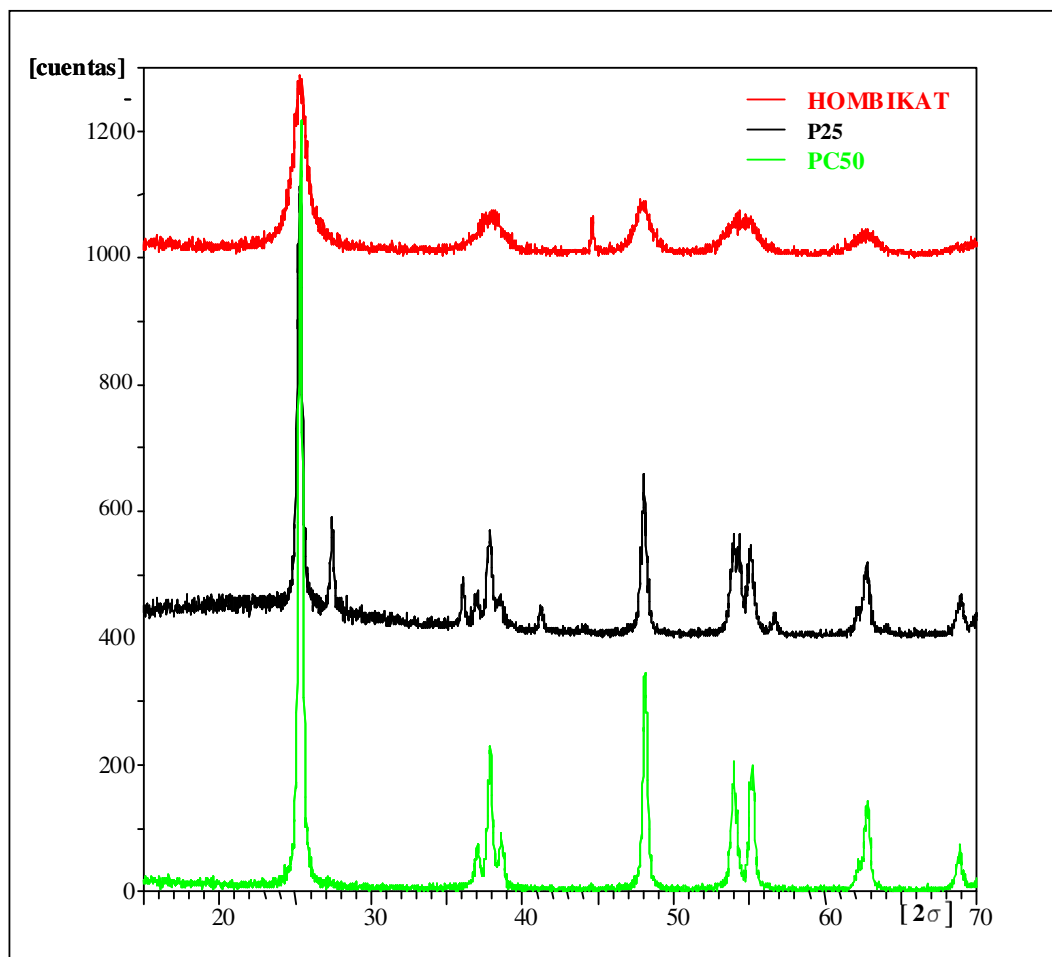
platinizadas no presentaron diferencias significativas con respecto a las muestras puras, excepto en el caso de 1/PC50 que se comentará más tarde. Sólo se mostrarán los difractogramas de las muestras puras.

Como se observa, P25 y PC50 mostraron picos de difracción finos y bien definidos (lo cual indica alta cristalinidad), mientras que HB presentó picos más anchos, consecuente con el carácter más amorfo de esa muestra. En el caso de HB y PC50 sólo se observó la presencia de anatasa (ver pico principal a aprox.  $2\theta = 25$  grados) mientras que en P25 se observan las fases cristalinas anatasa y rutilo (pico adicional a aprox.  $2\theta = 27,5$  grados). De acuerdo a la referencia [62] y a partir de la intensidad del pico de difracción principal de anatasa, se calculó un 79% de esa forma cristalina en las muestras de P25 usadas en este trabajo.

También se calcularon los tamaños de los cristales a través de la ecuación de Scherrer [63]:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.6)$$

donde: L= tamaño del cristal, K= constante que depende de la forma promedio de los cristales (en nuestro caso ese valor fue 0,9),  $\lambda$ = longitud de onda de la fuente de rayos X (para Cu  $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ = posición del pico de interés y  $\beta$ = ancho del pico de difracción (expresado en  $2\theta$ ).



**Figura 4.2.** Difractogramas de las muestras puras de HB, P25 y PC50.

La Tabla 4.2 muestra los resultados de tamaño de cristal obtenidos utilizando el pico de difracción principal de anatasa.

muestra	Tamaño de cristal (nm)
P25	22
0,5/P25	21
1/P25	24
HB	13
0,5/HB	10
1/HB	9
PC50	29
0,5/PC50	27
1/PC50	22

**Tabla 4.2.** Tamaño de cristal de las muestras de TiO<sub>2</sub> calculadas de los espectros DRX.

Para P25 y HB, Colón y col. [39] calcularon tamaños de cristal de 20 y 7 nm

respectivamente, usando el pico de difracción principal de anatasa. Los valores obtenidos por nosotros están en buen acuerdo también con los valores publicados por otros autores [27,56]. Como se observa, las muestras de P25 y PC50 presentan mayor tamaño de cristal (mayor grado de cristalinidad) que las de HB.

Se ha publicado que durante la síntesis de Pt/TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel [64], el Pt promovió la formación de rutilo. Los autores sugieren que, en ese caso, el crecimiento de los cristales de rutilo ocurre sobre una fase intermedia de Pt (como el PtO<sub>2</sub> que posee la misma estructura cristalina que rutilo), o bien que el Pt favorece la deshidroxilación de la muestra transformando anatasa en rutilo. En nuestro caso, debido a que los valores obtenidos para las muestras platinizadas son similares a las encontradas para las muestras puras, se asume que la platinización no provocó cambios en el tamaño de cristal de las muestras de HB y PC50 analizadas.

Por otro lado, sólo se observaron picos de Pt metálico en las muestras de 1/PC50 (aprox. a  $2\theta=40$  grados), mientras que en las demás muestras platinizadas no se detectó platino en ninguna de las formas químicas. Sin embargo, esto no significa que el Pt no pueda estar presente en forma metálica. Por ejemplo, Dunn y Bard [58] investigaron el estado de oxidación del Pt fotodepositado sobre TiO<sub>2</sub> en condiciones similares a las nuestras pero en presencia de ácido acético a pH 6. Los estudios realizados por esos autores por espectroscopía Auger y XPS revelaron que el metal se encontraba como Pt cerovalente, lo cual no había sido observado por DRX. La ausencia de picos de difracción puede atribuirse no sólo a la baja concentración de Pt y dispersión del metal en las muestras, sino también al bajo grado de cristalinidad de la fase platinizada.

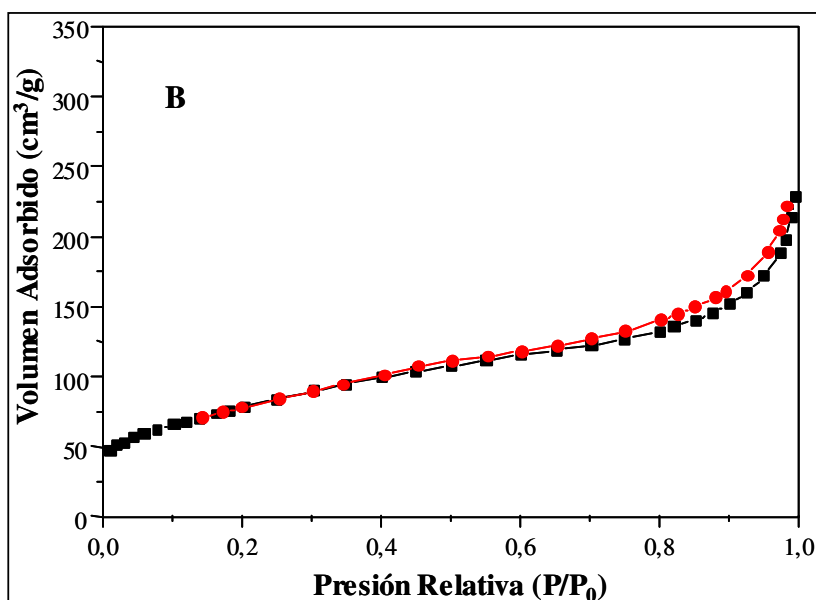
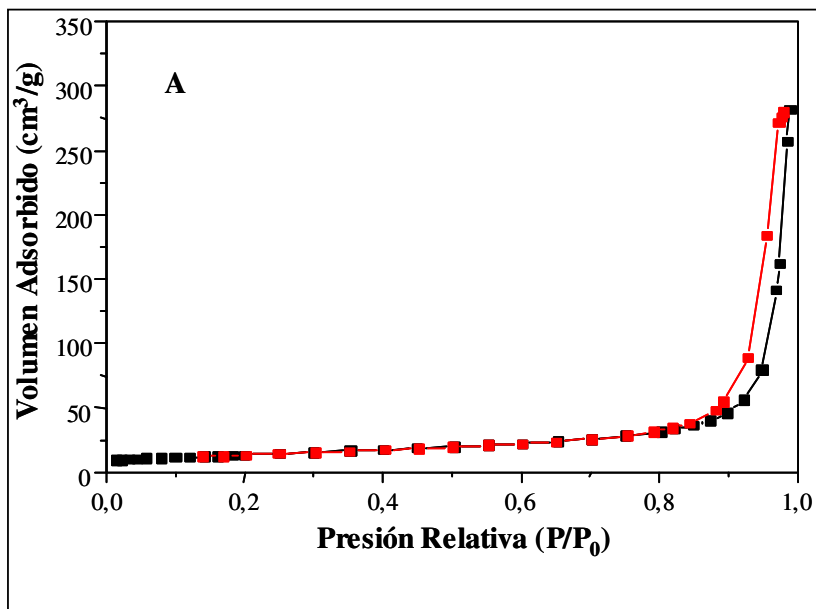
Otras publicaciones reportan análisis de las especies de Pt fotodepositadas. Por ejemplo, un análisis por DRX de TiO<sub>2</sub> platinizados por fotodeposición mostró [14] que los picos de Pt(0) aumentan con el tiempo de irradiación. Li y Yang [30] también investigaron las especies de Pt fotodepositadas en la superficie de TiO<sub>2</sub> en condiciones similares a las nuestras pero utilizando metanol como atrapador de huecos. Encontraron que las especies dominantes eran Pt(0), Pt<sup>2+</sup> (Pt(OH)<sub>2</sub>) y Pt<sup>4+</sup> (PtO<sub>2</sub>) y que el contenido de Pt(0) aumentaba con el aumento del tiempo de irradiación. Por su parte, Koudelka y col. [65] sintetizaron muestras de anatasa platinizadas usando PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> y, mediante XPS y voltamperometría cíclica, observaron que en los estados iniciales de la fotodeposición se produce la adsorción irreversible de especies de Pt(IV). A ese tiempo de irradiación no se observaban especies metálicas de Pt pero sí especies de Pt(II) y Pt(IV).

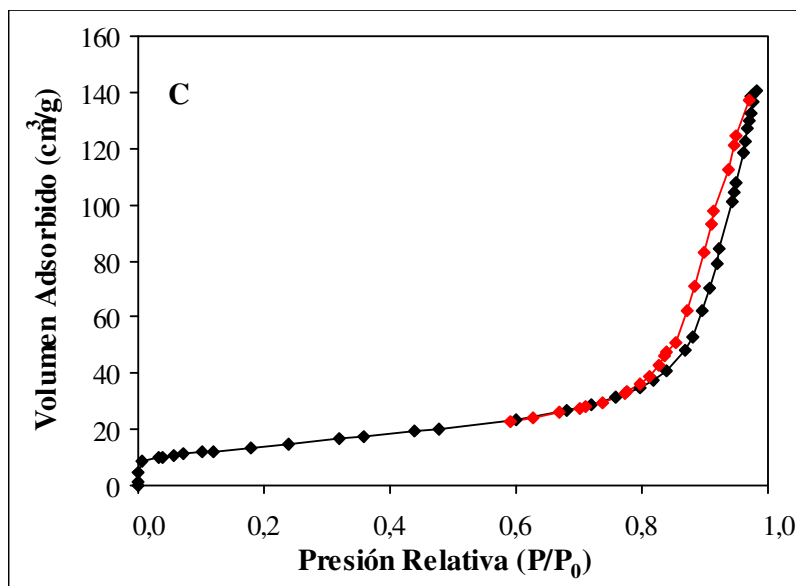


### 4.3.3. Medidas del área (BET)

Estas medidas se realizaron con el objetivo de evaluar el efecto de la platinización sobre el área del catalizador. Sólo se realizaron en las muestras conteniendo 1% de Pt, ya que podrían ser las más afectadas.

En la Figura 4.3 se muestran los gráficos de las isotermas de adsorción-desorción para las tres muestras comerciales platinizadas al 1%.

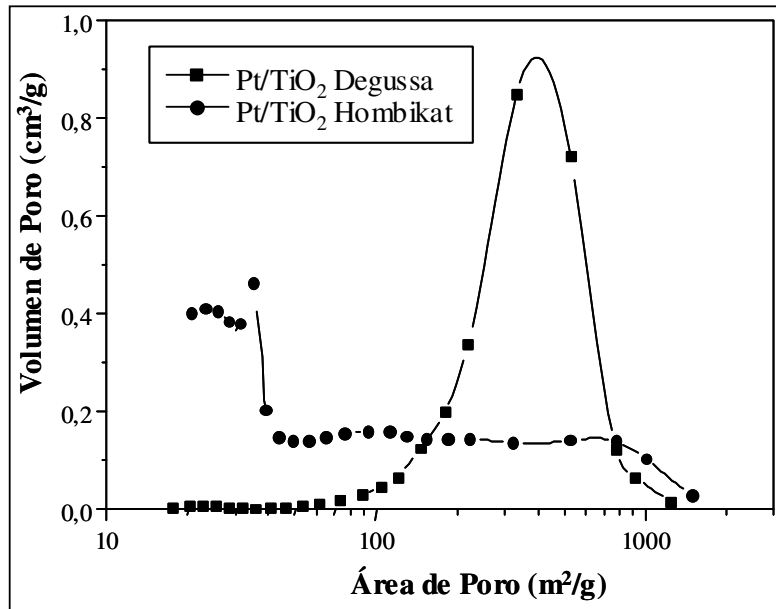




**Figura. 4.3.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para  $TiO_2$  1% (p/p): A) Degussa P25; B) Hombikat UV100, C) PC50.

Según la clasificación de Brunauer, Deming y Teller [37,66], las tres isotermas se asemejan a las de tipo II (el caso más común, que corresponde a adsorción física con formación de una multicapa y no presenta histéresis). Sin embargo, presentan un pequeño *loop* de histéresis (más notable en el caso de P25 y PC50), que puede ser atribuido a la presencia de mesoporos. La muestra 1/HB presenta una forma intermedia entre el tipo II y el tipo IV (asociada a muestras porosas) con un pequeño *loop* de histéresis.

También se evaluó la distribución de poros en las muestras platinizadas al 1% de P25 y HB. En la Figura 4.4 y la Tabla 4.2 se muestran los resultados. Los resultados encontrados son similares a los de las muestras puras [39], con una diferencia notable en la textura de los poros de ambos óxidos. 1/P25 presenta una familia de poros bien definidos en el rango de los mesoporos (150-900 Å) con un tamaño promedio de 300 Å (Tabla 4.2). Por otro lado, 1/HB no presenta ningún sistema de poros definidos y se observa que la distribución en el tamaño de poros es más heterogénea, con un diámetro promedio menor a 50 Å, indicando un mayor grado de microporosidad en las partículas comparadas con las muestras basadas en P25. Se puede decir, entonces, que las muestras puras y platinizadas de P25 están compuestas de mesoporos, mientras que las muestras de Hombikat son microporosas.



**Figura 4.4.** Distribuciones de poros obtenidas por desorción para las muestras 1/P25 y 1/HB.

La Tabla 4.2 resume los resultados de  $S_{BET}$  y tamaños de poros para las muestras puras [39,67] y platinizadas al 1% para P25, PC50 y HB.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Diámetro de poro (Å)
P25	51,0	315
1/P25	48,5	300,4
PC50	50,5	210
1/PC50	44,15	248
HB	289,0	< 50
1/HB	238,5	< 50

**Tabla 4.2.** Resultados de área BET y diámetro de poro para muestras puras y platinizadas al 1% (p/p) de  $TiO_2$ .

De acuerdo con resultados publicados anteriormente [68] y especificaciones del fabricante, los valores de  $S_{BET}$  para los precursores puros de PC50 y P25 son similares, mientras que el área de HB es cinco a seis veces mayor que en P25 y PC50. En los tres catalizadores platinizados, la presencia de Pt disminuyó el área con respecto a las correspondientes muestras puras, pero el efecto es más evidente en HB donde el área se redujo un 17 %, en concordancia con resultados de otros autores [69]. La disminución de la

superficie se debería a la deposición de platino en los poros, lo cual sería más notable en HB, por ser microporoso. En contraste a nuestros resultados, se ha publicado que la superficie de TiO<sub>2</sub> (anatasa) no se modifica por fotodeposición de Pt [58].

#### **4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se analizaron las distintas muestras de los catalizadores puros y platinizados al 0,5 y 1 %. Las micrografías se muestran en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7.

Si se comparan las primeras Figuras de cada serie (A), es claro que la morfología de los catalizadores es enteramente diferente. Las imágenes de SEM para P25 puro (Figura 4.5 A) exhiben una morfología heterogénea con tamaños de partícula grandes y superficies desiguales y rugosas. Por su parte, las muestras de HB puras (Figura 4.6 A) muestran partículas con distribución de formas y tamaños homogéneos, formando agregados esféricos. La superficie de esas partículas redondeadas posee gran cantidad de poros pequeños lo cual origina una gran superficie, de acuerdo con los resultados de BET mostrados previamente en la tabla 4.2. Las muestras puras de PC50 (Figura 4.7 A) poseen una forma intermedia entre P25 y HB: las partículas son menos esféricas que en el caso de HB y se encuentran irregularmente agregadas.

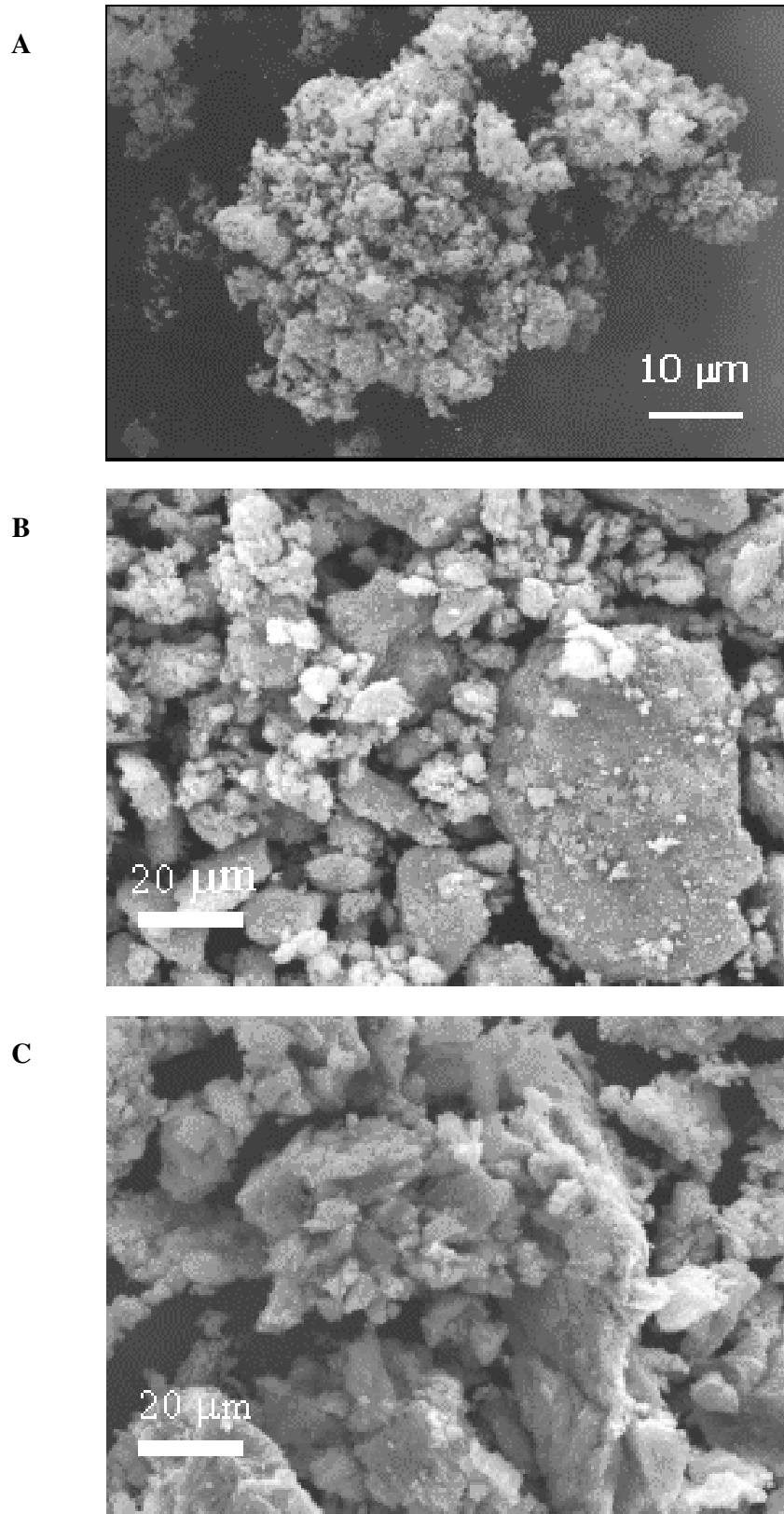
A partir de las micrografías se realizaron cálculos aproximados que indicaron que las partículas pequeñas de P25 y PC50 son similares entre sí en tamaño pero mayores que las de HB.

Las imágenes de las muestras de P25 platinizadas (Figuras 4.5 B y 4.5 C) muestran también superficie rugosa y morfología heterogénea, al igual que el precursor puro, pero con partículas más grandes. Por otro lado, las muestras platinizadas de HB (Figuras 4.6 B y 4.6 C) presentan morfología bastante diferente con respecto a la forma esférica de las muestras de HB puro, y en ese caso las partículas platinizadas de HB son mayores que las del precursor puro y con formas irregulares, asemejándose a las de P25 platinizadas (Figuras 4.5 B y 4.5 C). Los agregados y la morfología de las partículas de PC50 fueron similares en las muestras platinizadas y el precursor puro, aunque la muestra 1/PC50 presenta un aspecto más esponjoso (comparar Figuras 4.7 A, 4.7 B y 4.7 C).

Las micrografías de las muestras platinizadas de los tres catalizadores analizados muestran pequeños agregados localizados en la superficie de las partículas que podrían corresponder a Pt(0).

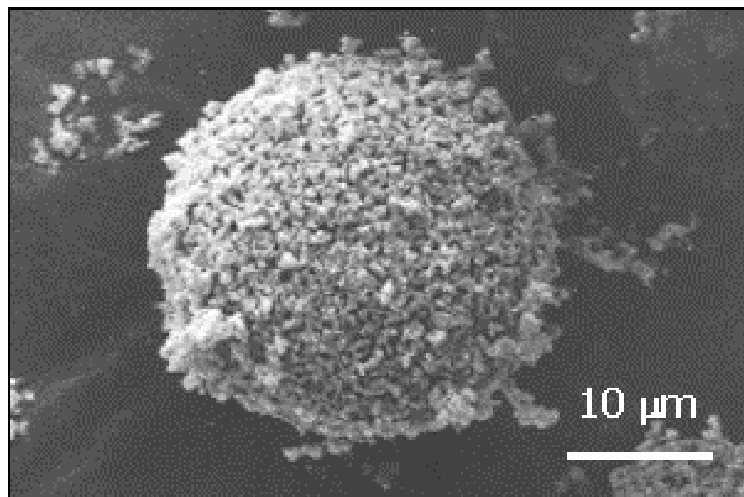
Los diagramas de difracción obtenidos por SAED (cuyos radios dan el valor de la

distancia interplanar de los planos de difracción), mostraron anillos de difracción concéntricos. En el caso de P25 mostraron círculos delgados, indicando nuevamente la alta cristalinidad de las muestras basadas en Degussa [63].

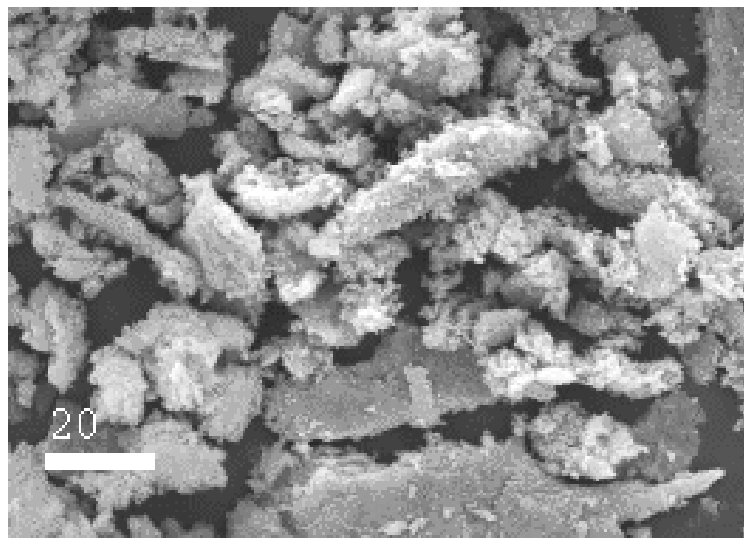


**Figura 4.5.** *Imágenes SEM para Degussa P25: a) TiO<sub>2</sub> puro, B) 1/P25; C) 0,5/P25.*

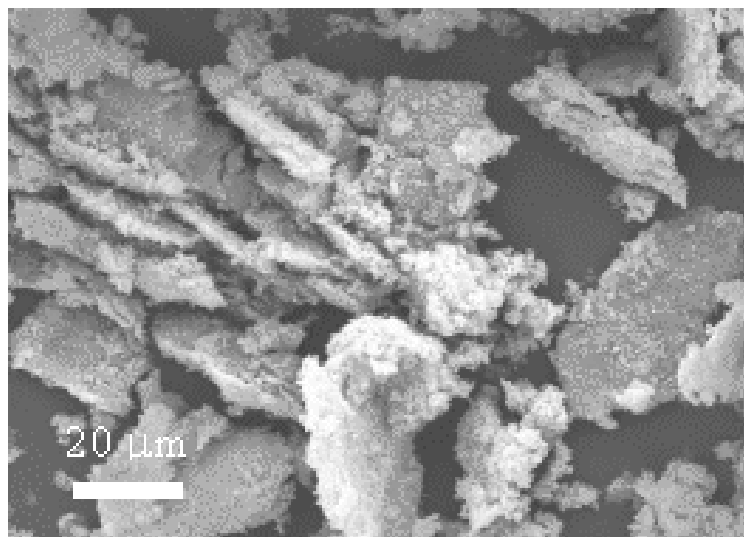
A



B

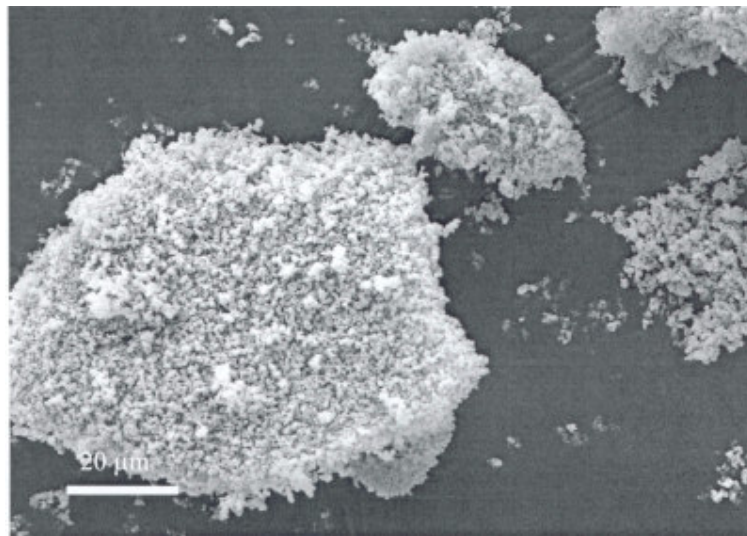


C

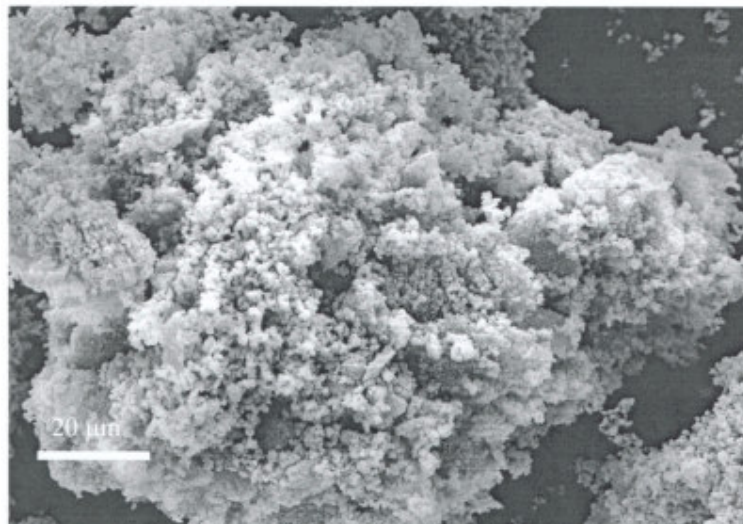


**Figura 4.6.** Imágenes SEM para Hombikat UV100: a) TiO<sub>2</sub> puro, B) 1/10 HB; C) 0,5/10 HB.

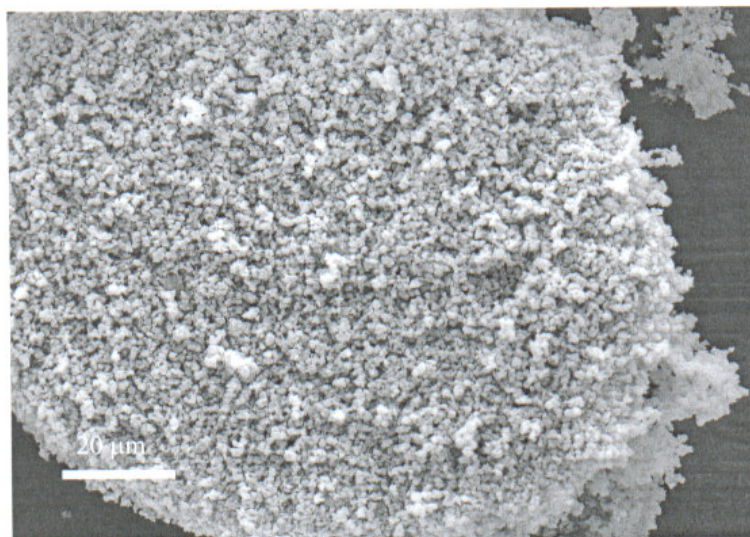
**A**



**B**



**C**

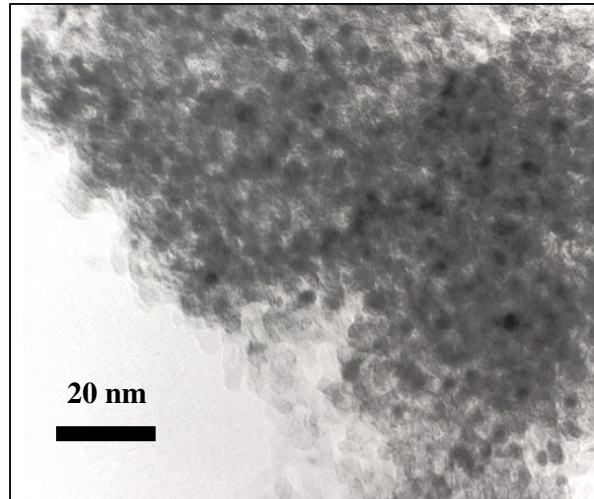


**Figura 4.7.** Imágenes SEM para PC50: a)  $\text{TiO}_2$  puro, B) 1/PC50; C) 0,5/PC50.

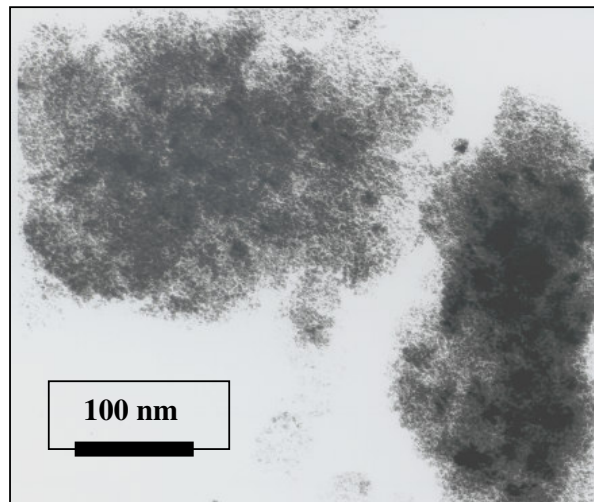


#### 4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se analizaron por TEM las muestras platinizadas 1/P25 y 1/HB y las mismas se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9. Las muestras de 1/PC50 no se analizaron por esta técnica.



**Figura 4.8.** *Imagen de TEM de 1/P25.*



**Figura 4.9.** *Imagen de TEM de 1/HB.*

Resultados previos de Colón y col. [68] mostraron que P25 se encuentra formado por pequeños cristales (20-40 nm) dispersos, mientras que HB presenta partículas muy pequeñas (1-5 nm) formando agregados esponjosos y amorfos. Como se había observado también por SEM, este aspecto esponjoso de HB y el tamaño de sus partículas es indicativo del bajo grado de cristalización, como también se había observado en los difractogramas (sección 2.3.2).

La morfología de los cristales de los catalizadores platinizados mantuvo las mismas características que la de los catalizadores puros. Así, 1/P25 (Figura 4.8) exhibe partículas pequeñas redondeadas y homogéneas con un tamaño de 50 nm, mientras que HB platinizado (Figura 4.9) forma agregados grandes y esponjosos de entre 100-200 nm, constituidos por partículas muy pequeñas de 2-5 nm.

Las muestras con 1% de Pt, se analizaron por EDS (Figuras 4.10 y 4.11) y mostraron la presencia de Pt(0), aunque la cuantificación no fue posible debido al bajo contenido del metal, que puede atribuirse al corto tiempo de fotodeposición y a la dispersión del metal en la superficie.

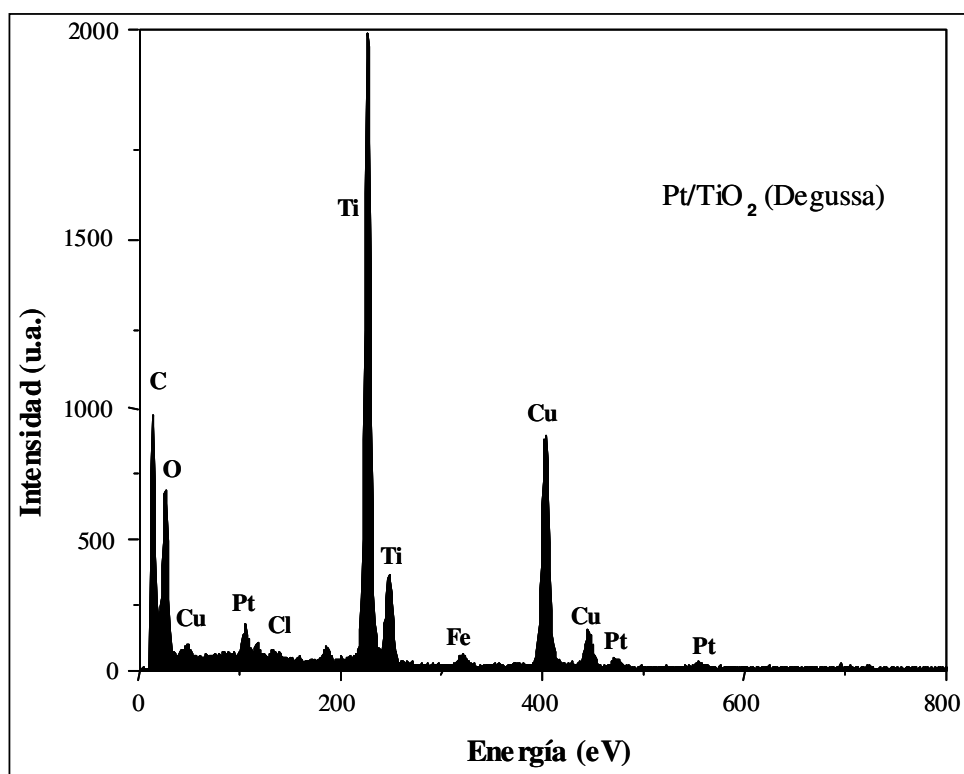
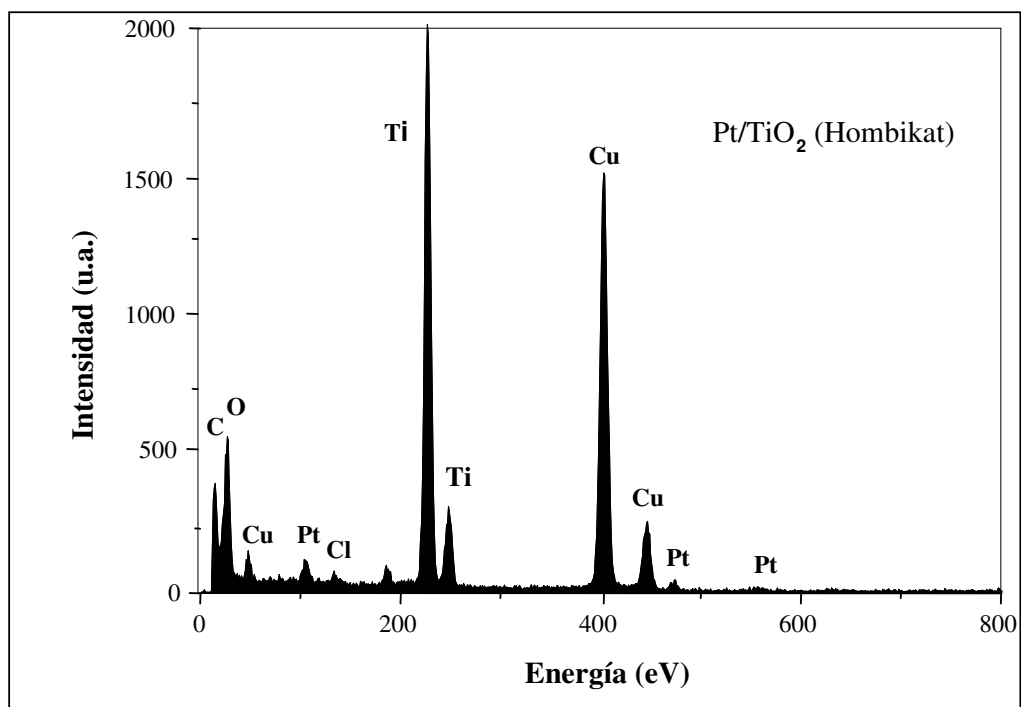


Figura 4.10. Análisis de EDS en muestras de 1/P25.



**Figura 4.11.** *Análisis de EDS en muestras de 1/HB.*

Como se observa en las Figuras 4.10 y 4.11 las intensidades de los picos de Pt fueron similares en las muestras de HB y P25, lo cual muestra que el contenido del metal en ambos catalizadores es similar. Sin embargo, el platino fue difícil de localizar en 1/P25, pero fácilmente localizable en HB y PC50, indicando una mejor dispersión del metal en esos dos últimos catalizadores. En P25 puede observarse también la presencia de Fe, el cual suele aparecer frecuentemente en las muestras de este material. Los picos de Cu pertenecen al cobre adicionado para la preparación de las muestras para el análisis.

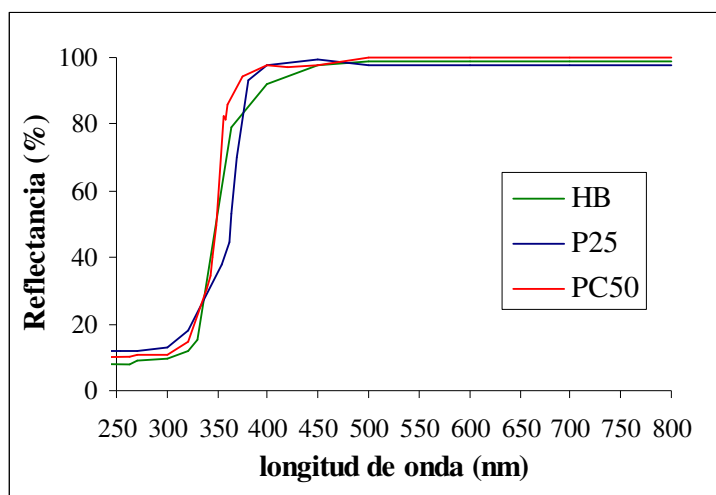
En nuestro caso no se determinó el tamaño de las partículas de platino por TEM, pero los valores informados por otros autores en muestras de TiO<sub>2</sub> platinizadas por distintas técnicas muestran que, en general, las partículas de Pt se disponen formando agregados dispersos de 1-2 nm [22,69,70]. Debido a que las condiciones de síntesis anteriores son similares a las empleadas en este trabajo, y de acuerdo con nuestros resultados de EDS, suponemos que en nuestro caso las partículas de Pt poseen un tamaño de partícula similares a las publicadas y que las mismas forman agregados dispersos.

#### **4.3.6. Medidas de reflectancia difusa de la luz**

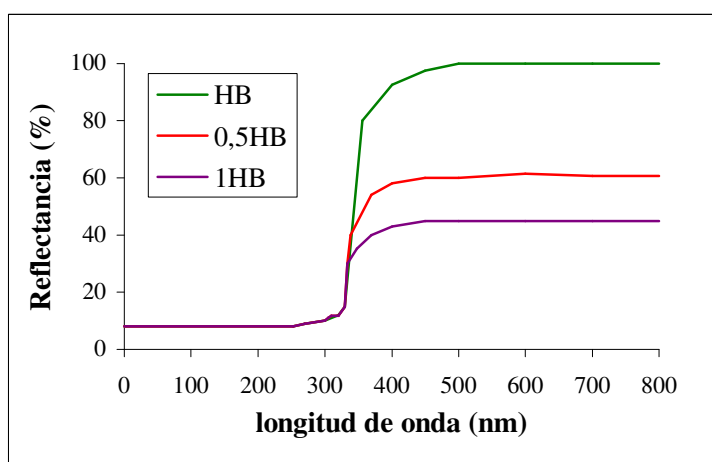
Las muestras platinizadas presentaron una coloración gris, más oscuro con el

aumento de la cantidad de Pt. Los espectros de reflectancia difusa de luz UV-Vis se obtuvieron con el objeto de analizar el efecto de la platinización sobre las propiedades de absorción óptica de los catalizadores.

En la Figura 4.12 pueden compararse los espectros de los catalizadores puros (Figura 4.13), los cuales mostraron diferencias pequeñas en la reflectancia: en todas se observa una reflectancia casi total en el visible y muy poca reflectancia en el rango UV. HB exhibió una reflectancia levemente menor que los otros dos catalizadores (7% contra 10% para P25 y PC50).



**Figura 4.12.** Reflectancia difusa de P25, PC50 y HB.



**Figura 4.13.** Cambio en la reflectancia difusa con el contenido de Pt, ejemplificada para HB.

Como ejemplo en la Figura 4.13 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las tres muestras de HB. El espectro permanece casi inalterado luego de la platinización en el rango UV hasta los 300 nm, pero luego se observa un aumento de la absorbancia. Las muestras de P25 y PC50 exhibieron un comportamiento similar. En ningún caso se observó un corrimiento significativo del *band gap* por efecto de la platinización. Los espectros de absorbancia realizados por otros autores en muestras platinizadas de CdS [33] y TiO<sub>2</sub> [30] y de reflectancia difusa de TiO<sub>2</sub> platinizados [71], sintetizados en condiciones análogas a las nuestras, mostraron resultados similares. El aumento de la absorbancia en el rango indicado se debe, sin duda, a la presencia de Pt, tal como fuera indicado por otros autores [30,71]. Vorontsov y col. [71] probaron, además, por estudios de XPS la presencia no sólo de Pt metálico sino también de Pt(OH)<sub>2</sub> y PtO<sub>2</sub>, especies que son capaces también de absorber luz visible.

#### 4.3.7. *Propiedades electrónicas de TiO<sub>2</sub> platinizados analizadas por TRMC*

*Principios de TRMC y dinámica de los transportadores de carga.* La evolución de la formación y decaimiento de los portadores de carga en las distintas muestras de TiO<sub>2</sub> después de un tiempo de iluminación con luz UV se determinó realizando experimentos de absorción de microondas usando el método de Conductividad por Microondas Resuelto en el Tiempo (*Time Resolved Microwave Conductivity*, TRMC) [42,43].

Esta técnica se basa en medidas del cambio de la potencia de las microondas reflejadas por una muestra ( $\Delta P(t)$ ), inducido por iluminación con un láser pulsado. Las diferencias relativas,  $\Delta P(t)/P$ , pueden ser relacionadas con pequeñas perturbaciones de la conductividad  $\Delta\sigma(t)$  considerando la siguiente ecuación [42]:

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i \quad (4.9)$$

donde  $\Delta n_i(t)$  es el número de portadores de carga  $i$  en exceso al tiempo  $t$  y  $\mu_i$  su movilidad. El factor de sensibilidad  $A$  es independiente del tiempo, pero depende de las características del sistema, de la frecuencia de la microonda y de la conductividad de la muestra.

Una vez excitada la muestra con el láser, se produce una señal cuya intensidad y decaimiento no es obvio y debe analizarse cuidadosamente debido a que tienen lugar

simultáneamente varios procesos. En general, se considera que las especies atrapadas tienen pequeña movilidad y que pueden despreciarse, con lo que  $\Delta n_i$  se reduce a la movilidad de los electrones móviles en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Sin embargo, para semiconductores con baja movilidad, tales como el  $\text{TiO}_2$  ( $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), la absorbancia de la microonda puede no deberse exclusivamente a los transportadores de carga libres. Esto se debe a que la movilidad de los electrones en una trampa superficial es comparable y aún mayor que la de electrones libres. Por otra parte, en el caso específico del  $\text{TiO}_2$ , la señal de TRMC puede atribuirse exclusivamente a los electrones porque poseen mayor movilidad que los huecos [72]. Además, si está presente un aceptor adecuado, el decaimiento de la señal puede atribuirse también a la emisión de electrones hacia esas especies [73,74].

En anatasa, el proceso de recombinación rápida compite con el atrapamiento de una parte de los huecos que, como dijimos, no contribuyen a la señal de TRMC. Sin embargo, este proceso de atrapamiento reduce el número de huecos disponibles para el proceso de recombinación, lo cual aumenta el tiempo de vida de los electrones que generan la señal de TRMC [75]. En otras palabras, el decaimiento del exceso de electrones está controlado por el tiempo de relajación (emisión) de los huecos atrapados. De acuerdo a evidencias experimentales usando tratamientos de superficie, se propone que las trampas podrían encontrarse en la superficie [42,75].

40 ns después del comienzo del pulso, puede considerarse que no hay más influencia del mismo sobre la señal. Entonces, para comprender correctamente el fenómeno que tiene lugar, la señal de TRMC debe analizarse en dos partes correspondientes a procesos dominantes diferentes. Un decaimiento en el rango de tiempo corto (desde 0 hasta alrededor de 40 ns después del comienzo del pulso) concierne a procesos rápidos que son principalmente recombinación de portadores de carga, mientras que un decaimiento en el rango largo de tiempo (de alrededor de 40 ns a 10000 ns) puede ser relacionado a procesos involucrando especies atrapadas. En esta parte, el decaimiento del exceso de electrones está controlado por su recombinación lenta con huecos atrapados o relajados [42,76]. Los datos principales provistos por TRMC vienen dados por  $I_{\text{máx}}$ , y  $\tau_{1/2}$ ,  $\tau_{1/4}$ ,  $\tau_{1/8}$ . El parámetro  $I_{\text{máx}}$  es el valor máximo de la señal de TRMC, y refleja el número de portadores de carga en exceso creados por el pulso UV que pueden ser detectados por esta técnica. Debe notarse que esta información incluye la movilidad de los portadores de carga y la influencia de los procesos de decaimiento de portadores de carga

durante la excitación. Debido a que el decaimiento de la señal no es puramente exponencial, la forma de decaimiento general está caracterizada por varios tiempos de vida ligados a los tiempos de vida de los portadores de carga. Los parámetros  $\tau_{1/2}$ ,  $\tau_{1/4}$  y  $\tau_{1/8}$  son los tiempos necesarios para reducir  $I_{m\acute{a}x}$  respectivamente a  $I_{m\acute{a}x}/2$ ,  $I_{m\acute{a}x}/4$ , y  $I_{m\acute{a}x}/8$ .

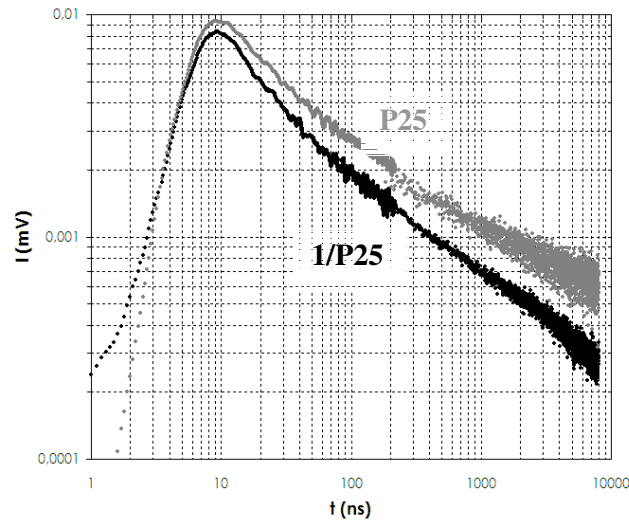
#### 4.3.7.1. Resultados y Discusión de medidas de TRMC

Las señales de los catalizadores comerciales puros y platinizados al 1% p/p se muestran en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16. Cada Para una mejor comparación de las muestras, en la Tabla 4.3. se encuentran detallados todos los valores de  $I_{m\acute{a}x}$ ,  $\tau_{1/2}$ ,  $\tau_{1/4}$  y  $\tau_{1/8}$ .

Como se observa en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16 y la Tabla 4.3, las señales de TRMC de los tres compuestos puros son muy diferentes en intensidad y decaimiento. PC50 muestra el decaimiento más lento, seguido por P25 y HB, el cual tiene un decaimiento de la señal bastante más rápido con una señal cercana al límite de detección después de 200 ns.

Catalizador	$I_{m\acute{a}x}$ (mV)	$\tau_{1/2}$ (ns)	$\tau_{1/4}$ (ns)	$\tau_{1/8}$ (ns)
P25	9,2	35	160	1500
1P25	8,4	25	80	280
PC50	8,1	185	3500	>10000
1PC50	5,3	105	8000	>10000
HB	7,6	23	55	210
1HB	3,4	15	30	35

**Tabla 4.3.** Propiedades electrónicas de muestras de  $TiO_2$  analizadas por TRMC.



**Figura 4.14.** Decaimiento de la señal de TRMC en función del tiempo para P25 y 1/P25.

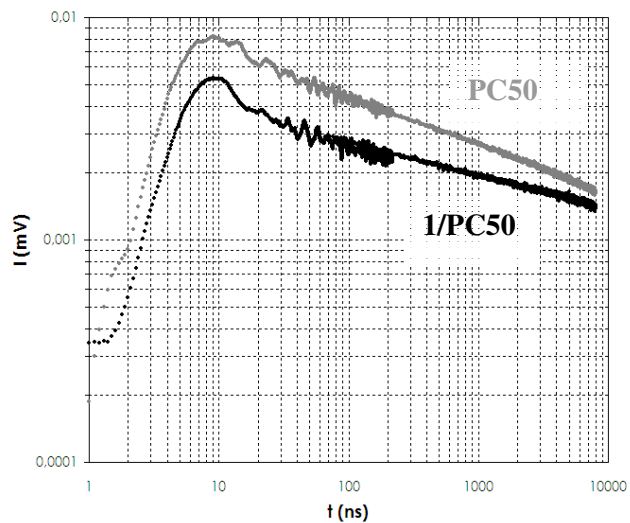
Con respecto a la influencia del Pt, ambos rangos de tiempo deben ser analizados separadamente. En el rango de tiempo corto, se observó el mismo efecto en los tres catalizadores: el valor de  $I_{\text{máx.}}$  fue siempre más bajo para las muestras platinizadas que para los catalizadores puros, disminuyendo 9% para P25, 35% para PC50 y 55% para HB (ver Tabla 4.3). Además, en los tres casos, la presencia de Pt aceleró el decaimiento en el rango de tiempos cortos, ya que se observan  $\tau_{1/2}$  siempre más altos para la forma no platinizada.

En contraposición a lo que ocurre en los procesos rápidos, el comportamiento del decaimiento de las tres muestras comerciales en el rango de los procesos lentos fue diferente. En el caso de las muestras basadas en P25 (Figura 4.14), el decaimiento de la forma platinizada es más rápido, como se deduce de los valores de  $\tau_{1/2}$ ,  $\tau_{1/4}$  y  $\tau_{1/8}$  (Tabla 4.3) es decir que los transportadores de carga poseen un tiempo de vida levemente más corto. La Figura 4.15 muestra los resultados de PC50 y 1/PC50: puede observarse que el decaimiento de la señal en el rango de tiempos largos es bastante más lento para la forma platinizada, lo cual se evidencia también por el mayor valor de  $\tau_{1/4}$  (Tabla 4.3).

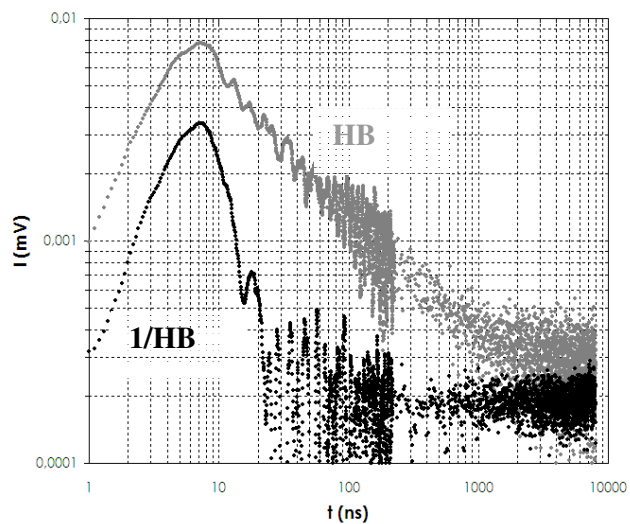
Con respecto a HB, la Tabla 4.3 y la Figura 4.16 indican que aunque ambas muestras presentan un decaimiento rápido, éste es mucho más rápido para 1/HB ( $\tau_{1/8}$  es muy cercano a  $\tau_{1/4}$ ). De todos modos, en ambas muestras de HB se detecta una señal



constante residual que se extiende hasta los 10000 ns (Figura 4.16).



**Figura 4.15.** Decaimiento de la señal de TRMC en función del tiempo para PC50 y 1/PC50.



**Figura 4.16.** Decaimiento de la señal de TRMC en función del tiempo para HB y 1/HB.

La comparación de las señales de TRMC y su relación con las actividades fotocatalíticas encontradas para la degradación de EDTA y NTA se mostrarán en el capítulo 5 y, como se verá, demuestran que los resultados de actividad fotocatalítica y

TRMC no pueden relacionarse directamente y que para entender la actividad en forma adecuada, es importante tener en cuenta otros parámetros físicos y estructurales.

En trabajos previos de otros autores [77,78,79] donde se trató de relacionar las propiedades estructurales, texturales y electrónicas de  $\text{TiO}_2$ , se consideraron separadamente dos partes del mecanismo fotocatalítico. La primera parte, la parte *foto*, involucra fenómenos relacionados con interacciones de los semiconductores con la luz. Esto incluye absorción de fotones y creación, dinámica y atrapamiento de los transportadores de carga. La segunda parte, la parte *catalítica*, concierne a fenómenos de formación de radicales en la superficie y reactividad de la superficie, tales como interacción heterogénea entre la superficie del óxido y especies químicas como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , contaminantes orgánicos, etc. La parte *foto* resulta de medidas de TRMC que pueden considerarse como indicadores de la interacción entre el material y la luz. Altos valores de  $I_{\text{máx}}$  y un decaimiento lento indican una gran cantidad de transportadores de carga creados, que tienen tiempos de vida largos, y revelan alta cristalinidad [42]. Para la *parte catalítica*, el parámetro estructural más relevante es el área superficial del catalizador, debido a que la fotocatalisis es una reacción interfacial: áreas superficiales más altas conducen a un más alto número de sitios activos accesibles y consecuentemente a una mejor actividad.

Este modelo simple ayuda a entender las diferentes actividades observadas en las muestras puras. HB muestra una alta superficie específica ( $289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), pero una señal de TRMC relativamente baja y un tiempo de vida medio bajo ( $I_{\text{máx}} = 7,6 \text{ mV}$ ,  $\tau_{1/2} = 23 \text{ ns}$ ) indican una rápida velocidad de recombinación; esto es el resultado de la presencia de impurezas, defectos o pequeño tamaño de cristal, lo que disminuye la calidad de la cristalinidad. Esos resultados están de acuerdo con los estudios de caracterización mostrados en este capítulo (XRD, SEM y TEM).

Recientemente se ha estudiado otro  $\text{TiO}_2$  comercial (Acros, anatasa pura) [80,81], que no es parte de este trabajo y que presenta un comportamiento opuesto. Su señal de TRMC indica una alta calidad cristalina ( $I_{\text{máx}} = 10 \text{ mV}$ ,  $\tau_{1/2} = 250 \text{ ns}$ ) pero su superficie es muy baja ( $7,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Su actividad fotocatalítica para fenol fue alta pero no así para los intermediarios de reacción.

Durante la síntesis de los materiales es difícil controlar simultáneamente cristalinidad y área superficial. La mayoría de los  $\text{TiO}_2$  exhiben baja cristalinidad y alta área superficial o lo opuesto, como se mostró en la sección 4.3.2 y 4.3.3. Desde este punto de vista, PC50 puede considerarse como un promedio: no posee la superficie mayor (50,5

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) y sus características de TRMC no indican la mayor calidad en cuanto a cristalinidad ( $I_{\text{máx}} = 8,1 \text{ mV}$ ,  $\tau_{1/2} = 185 \text{ ns}$ ).

Como P25 no es anatasa pura, es difícil de considerar este catalizador de acuerdo al modelo anterior [78]. La influencia de la fase rutilo en P25 ha sido estudiada previamente, pero algunos puntos no han sido aún aclarados. La explicación más común es que una partícula de P25 está compuesta de ambas fases [82]. Por eso, aunque rutilo por sí mismo es una fase con baja actividad fotocatalítica, la “juntura” creada por los dos cristales ayuda a la separación de los portadores de cargas. La fase rutilo juega solamente el rol de separador de cargas y provee sitios para la oxidación [69]. De todos modos, debe notarse que el efecto de la separación no se evidencia claramente en las medidas de TRMC, las cuales muestran un decaimiento bastante más lento ( $I_{\text{máx}} = 9,2 \text{ mV}$ ,  $\tau_{1/2} = 35 \text{ ns}$ ). Algunos detalles de la señal de TRMC han sido publicadas recientemente [81,83] y confirmadas por nuestras mediciones. Como las medidas de la señal de P25 son el resultado de las señales de las dos fases, la señal de rutilo acelera el decaimiento de la señal global debido a que la señal de TRMC de rutilo puro es realmente diferente de la señal de anatasa pura. En primer lugar, la movilidad de los electrones en rutilo es alrededor de 89 veces más baja que en anatasa [84], lo cual conduce a una intensidad de la señal más débil. En segundo lugar, la falta de huecos superficiales atrapados en rutilo conduce a una señal más corta. Es probable que, por esas razones, el efecto de la separación de los transportadores de carga se encontraría enmascarado en P25.

### ***Efecto de la platinización***

Como se ha mostrado en las secciones anteriores, los resultados de estudios estructurales y microestructurales mostraron que la platinización no influenció la fase cristalina, redujo levemente el área superficial y modificó el diámetro de poro. Podría decirse entonces que el Pt ejerce un efecto más importante en la parte *foto*, que en la parte *catalítica*.

Como el Pt influencia de un modo similar las tres muestras comerciales en el rango de tiempos cortos de decaimiento de la señal, esta influencia se analizará globalmente.

La disminución de  $I_{\text{máx}}$  y  $\tau_{1/2}$  por efecto de la platinización puede explicarse de acuerdo a tres hipótesis. La primera posibilidad es que la señal más baja se deba a la creación de una menor cantidad de transportadores de carga durante el pulso. El platino también absorbe fotones, como hemos visto en los espectros de reflectancia difusa

[30,71,85], pero esos fotones no se encuentran disponibles para la creación de transportadores de carga en el semiconductor, ya que el metal actuaría como un escudo para la absorción por el  $\text{TiO}_2$ . Esta hipótesis asume, en primer lugar, que las nanopartículas de Pt se comportarían como un metal masivo y que su contribución a la señal de TRMC podría despreciarse y, en segundo lugar, que el Pt superficial no afecta drásticamente la movilidad de los electrones en el volumen del semiconductor. Este efecto sería más importante en la intensidad ( $I_{\text{máx}}$ ) que en  $\tau_{1/2}$ .

Una segunda posibilidad podría ser que el Pt actuara como una impureza [42] ayudando a los procesos de recombinación durante el pulso, y conduciendo a un proceso de recombinación más rápido que en ausencia del metal. Este efecto debería disminuir  $I_{\text{máx}}$  y  $\tau_{1/2}$ .

La tercera hipótesis asume que los electrones generados por el pulso sean atrapados profundamente en las partículas de Pt y que no contribuyan a la señal de TRMC. Nuevamente, esta hipótesis asume que los electrones en las nanopartículas de Pt no contribuyen a la señal de TRMC. En forma análoga, Pichat y col. [44] observaron una disminución de la fotoconductividad de las muestras platinizadas en comparación con  $\text{TiO}_2$  puro, y lo atribuyen al flujo de electrones desde el semiconductor de tipo n al metal. Un estudio reciente de Subramanian y col. [86] usando espectroscopía de absorción resuelta en el tiempo en nanopartículas de Au/ $\text{TiO}_2$  soporta esta tercera hipótesis. En ese trabajo, los autores miden el decaimiento de la absorción a  $\lambda = 675$  nm, debido a los electrones atrapados por  $\text{Ti}^{4+}$ . En comparación con las muestras con Au, se obtuvo una señal más intensa en las muestras puras, que se interpretó como una indicación de una menor cantidad de electrones en las partículas de  $\text{TiO}_2$  debido a que los electrones se encontrarían en las nanopartículas de Au.

Resumiendo, en el rango de tiempos cortos, el Pt actuaría como un escudo, ayudaría a la recombinación y activaría electrones atrapados. Para relacionar esas observaciones con la fotoactividad debe tenerse en cuenta que los tres fenómenos anteriores podrían ocurrir simultáneamente y ser competitivos. Los dos primeros serían perjudiciales para la actividad fotocatalítica, mientras que el tercero sería favorable ya que, como se dijo, el Pt es un sitio más eficiente para la reducción del  $\text{O}_2$ .

Para comprender la completa influencia del Pt en los  $\text{TiO}_2$  comerciales, es necesario también discutir el decaimiento de la señal de TRMC en el intervalo de tiempos largos. Como esta influencia es diferente para los tres catalizadores, se discutirán

separadamente.

Con respecto a P25, los resultados confirmaron los obtenidos por Schindler y col. [5] en el sentido de que la platinización ejerce un efecto sutil, acelerando sólo levemente el decaimiento de la señal. Los datos experimentales están en desacuerdo con una predicción basada en un modelo simple de barrera de Schottk y entre el  $\text{TiO}_2$  y el Pt, porque de acuerdo a este modelo se esperaría una mejor separación de portadores de carga y por lo tanto un aumento en los tiempos de vida de los electrones. Esto puede interpretarse como falta de contribución adicional del Pt superficial a la separación de los transportadores de carga. Como P25 es una mezcla de anatasa-rutilo, la separación de los transportadores de carga parece ya estar hecha debido a la juntura entre las dos fases. Sin un efecto en el rango de tiempos largos, los efectos en el rango corto parecerían ser dominantes. El Pt en la superficie absorbe fotones, ayuda la recombinación y puede activar algunos electrones, pero en el rango de tiempos cortos el efecto dominante parece ser producido por la fase rutilo. El Pt no puede contribuir a un mayor aumento en la eficiencia de separación de cargas en P25, en el cual la presencia de las dos fases cristalinas ya provee una eficiente supresión de la recombinación.

PC50 es un sistema más simple ya que es anatasa pura. Aquí, los datos experimentales están de acuerdo con el modelo de la formación de la barrera de Schottky. Se observa un aumento en el tiempo de vida de los electrones en el rango de tiempos largos, tal como se esperaba de acuerdo a una mayor separación de los transportadores de carga causada por la barrera. Este efecto, sumado a la activación de los electrones por el Pt en el rango de tiempos cortos, parece ser el dominante. La absorción de fotones por el Pt y la recombinación rápida serían efectos menores.

HB presenta un comportamiento intermedio. Es también anatasa pura, pero como las partículas son pequeñas los fenómenos superficiales son importantes. Los datos no están de acuerdo con un comportamiento según el modelo de la barrera de Schottky. El decaimiento de la señal es fuertemente acelerado por la presencia de Pt. El único aspecto positivo que el Pt superficial puede causar en este caso es la activación de los electrones. Este fenómeno puede ser de importancia en HB debido a la gran superficie de la muestra y se verá en los resultados fotocatalíticos de degradación que se describen en el capítulo 5.

#### 4.4. CONCLUSIONES

Las tres marcas comerciales analizadas exhibieron propiedades bien diferenciadas en cuanto al área BET, tamaño de poro y cristalinidad. Comparando P25 y PC50 con HB, los resultados muestran que HB es más amorfo, posee un área BET casi seis veces mayor y menor tamaño de cristal.

Las imágenes obtenidas por TEM y SEM mostraron que las muestras de P25 están constituidas por pequeños cristales (20-40 nm) dispersos. En forma similar a las muestras puras, 1/P25 exhibió partículas pequeñas redondeadas y homogéneas con un tamaño de partícula de 50 nm. De acuerdo con los resultados de EDS de TEM, en este caso, el platino fue difícil de localizar.

HB presentó una morfología marcadamente diferente a la de P25, exhibiendo partículas muy pequeñas (1-5 nm) que forman agregados esponjosos y amorfos, mientras que HB platinizado forma agregados grandes y esponjosos de un tamaño entre 100-200 nm, constituidos por partículas muy pequeñas de 2-5 nm. El Pt fue fácilmente localizable en HB y PC50, indicando una mejor dispersión del metal en estos dos últimos catalizadores.

La platinización afectó la reflectancia en el rango visible pero no el *band gap*.

Para explicar los datos de TRMC postulamos que aquellas muestras que sean cristalinas (PC50 y P25) producirán decaimientos de la señal más lentos, lo cual puede interpretarse por los mayores tiempos de vida de los electrones y por lo tanto mejores propiedades eléctricas del catalizador.

Para las muestras platinizadas serían operativos uno o varios de estos procesos:

- a) los electrones que se encuentran atrapados en el Pt no generan señal,
- b) los fotones son absorbidos por el Pt y por ello se generan menos transportadores de carga, lo que se traduce en una disminución de la  $I_{m\acute{a}x.}$ , ó
- c) la platinización aumenta la recombinación entre los electrones y huecos.

La opción a) parece la opción más razonable teniendo en cuenta nuestros resultados de evaluación de eficiencia fotocatalítica que se mostrarán en el siguiente capítulo. La platinización tuvo distinta influencia en el tiempo de vida de los transportadores de carga. En los tres catalizadores, las medidas de TRMC en el rango de tiempos cortos indican que se crean menos transportadores de carga en presencia de Pt, los cuales se recombinan rápidamente, pero algunos electrones pueden ser activados por el metal. En el rango de tiempos largos, la platinización ayuda a la separación de los transportadores de carga en

PC50 (tal como se predice por el efecto de la formación de la barrera de Schottky), prácticamente no influye en P25, y acelera el decaimiento de los electrones en HB.

#### **4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Ch. Guillard, J. Disdier, J. M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* **54**, 217, (1999).
- [2] M. Lindner, J. Theurich, D.W. Bahnemann, *Water Sci. Technol.* **35**, 79, (1997).
- [3] Ch. Mou Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5230, (1992).
- [4] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **154**, 195, (2003).
- [5] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **126**,4943, (2004).
- [6] M. Sökmen, A.Özkan, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **147**, 77, (2002).
- [7] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2239, (1978).
- [8] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouveau J de Chemie* **4**, 11, (1980).
- [9] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**,6324, (1981).
- [10] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, 78, 3659, (1982).
- [11] E. Borgarello, E. Pellizzetti, *La Chimica e L'industria* **65**, N.7-8, (1983).
- [12] J.S.Curran, J. Doménech, N. Jaffrezic-Renault, R. Philippe, *J. Phys. Chem.* **89**, 957, (1985).
- [13] S. Sato, *J. of Catalysis* **92**, 11, (1985).
- [14] B. Ohtani, M. Kakimoto, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **70**, 265, (1993).
- [15] Ch. Xi, Z. Chen, Q. Li, Z. Jin, *J.of Photochem. and Photobiol.A: Chem.* **87**, 249, (1995).
- [16] M. S. Wrighton, P.T. Wolczanski, A.B. Ellis, *J. of Solid State Chem.* **22**, 17 (1977).
- [17] Y. Nosaka, K. Norimatsu y H. Miyama, *Chem. Phys. Letters* **106**, 1,2, (1984).
- [18] H.Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura, A. J.Bard, *J. Phys. Chem.* **87**, 1417, (1983).
- [19] K. -H. Stadler, H.P.Boehm, *Proc. 8 Int. Congress on Catal. Berlin* 803, (1984).
- [20] A. Wold, *Chem Mater*, 5,280,(1993).
- [21] M.J. Esplandiu, L.B. Avalle, V.A. Macagno, *Electrochim. Acta*, **40** N°16, 2587, (1995).
- [22] J-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J.Phys. Chem.* **90**,6028, (1986).

- 
- [23] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735, (1995).
- [24] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse, *J. Phys. Chem.* **89**, , 626, (1985).
- [25] J. R. Darwent, A. Mills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2**, 78,359, (1982).
- [26] M. Sadeghi, W. Liu, T.G. Zhang, P. Stavropoulos, B. Levy, *J. Phys. Chem. B* **100**, 19466, (1996).
- [27] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148**, 247, (2002).
- [28] B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, S. Sato, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3349, (1997).
- [29] S. Hwang, M. Churl Lee, W. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 49, (2003).
- [30] F. Li, X. Li; *Chemosphere* **48**, 1103, (2002).
- [31] J. Falconer, K. Magrini-Bair; *J. of Catal.* **179**, 171, (1998).
- [32] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, *Wat. Res.* **33**, N°5, 1173, (1999).
- [33] Q. Li, Z. Chen, X. Zheng, Z. Jin, *J. Phis. Chem.* **96**, 5959, (1992).
- [34] A. Sclafani, J-M. Herrmann, *J. of Photochem. and Photobiol. A. Chem.* **113**, 181, (1998).
- [35] L. Avalle, E. Santos, E. Leiva, V.A. Macagno, *Thin Films* 2199,7, (1992).
- [36] J.W.M. Jacobs, *J. Phis. Chem.* **90**,6507,(1986).
- [37] Arthur W. Adamson, *Physical Chem. Of Surfaces*, 3° Ed. J. Wiley & Sons, Inc. “A Wiley-Interscience Publicat.”, EEUU, (1976).
- [38] L. Saadoun, J. A. Ayllón, J. J.-Becerril, J. Peral, X. Doménech, R. Rodríguez-Clemente, *Applied Catal. B: Environm.* **21**, 269, (1999).
- [39] G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **138**, 79, (2001).
- [40] J.-F. Reber, M. Rusek, *J. Phis. Chem.*, **90**, 824, (1986).
- [41] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8054, (1985).
- [42] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.* **38**, 2429, (2003).
- [43] M. Kunst, G. Beck, *J. Appl. Phys.* **60**, 3558,(1986).
- [44] J. Disdier, M. Herrmann, P. Pichat, *J. Chem. Soc. Faraday Tran.* **1**, 79, 651,(1983).
- [45] H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **58**, 263, (1975).
- [46] H. Tamura, H. Yoneyama, C. Iwakura, H. Sakamoto, S. Murakami, *J. Electroanal. Chem.* **80**, 357, (1977).



- 
- [47] D. Tafalla, P. Salvador, *J. of Electroanal. Chem.* **237** (2), 25, 225, (1987).
- [48] Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1706, (1983).
- [49] D. Uner, N. Tapan, I. Osen, M. Üner, *Applied Catal. A: General* **251**, 225, (2003)
- [50] C. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148**, 169, (2002).
- [51] Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4265, (1997).
- [52] J. M Warman, M. P. De Haas, Puls Radiolysis. *Puls Radiolysis*, CRC Press: New-york, 1991; pp Chap. 6, p. 101.
- [53] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69, (1995).
- [54] J. A. Navío, C. Cerrillos, G. Colón, *Trends Photochem. Photobiol.* **3**, 445,(1994).
- [55] “Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”, Texto Colectivo elaborado por la Red CYTEDVIII-G, La Plata, Argentina, M. A. Blesa (Editor), (2001).
- [56] A. Mills, S. Le Hunte, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **108**, 1, (1997).
- [57] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, Inc., New York, p.345, 1985.
- [58] W. Dunn, J. Bard, *Nouveau J. de Chemie*; **5** N°12, 651, (1981).
- [59] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, Ch. Xi, X. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **81**, 177 (1994).
- [60] T. N. Angelidis, M. Koutlemani, I. Poulios, *Applied Catal. B: Env.* **16**, 347, (1998).
- [61] J. Yang, Y. Kim, Y. Shul, C. Shin, T. Lee; *Appl. Surf. Science* 121/122, 525, (1997).
- [62] J. M. Criado, C. Real, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, 79, 2765,(1983).
- [63] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, J. Willey and Sons, 2<sup>nd</sup>. Edition, New York, p. 656, 687, (1974).
- [64] E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokimi, A. Morales, O. Novaro, *J. of Solid State Chem.* **122**, 309, (1996).
- [65] M. Koudelka, J. Sánchez, J. Augustynski; *J. Of Phys. Chem.*, **86** N°22, (1982)
- [66] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1991).
- [67] J.-M. Herrmann, C. Guillard, J. Disdier, C. Lehaut, S. Malato, J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environ.* **35**, 281, (2002).

- 
- [68] M. C. Hidalgo, G. Colón, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148**, 341, (2002).
- [69] B. Sun, A.V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir*, **19**, 3151, (2003).
- [70] Y. Li, G. Lu, S. Li; *Appl. Cat. A: General* **214**, 179, (2001).
- [71] A. V. Vorontsov, E. N. Savinov, J. Zhensheng, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **125**, 113, (1999).
- [72] S. J. Fon F. Li ash, *Solar Cell Device Physics*; (Academic Press: New York, London, (1981).
- [73] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3315, (1994).
- [74] S. T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3323, (1994).
- [75] K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* **94**, 8222, (1990)
- [76] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 3315 - 3322.
- [77] S. Boujday; F. Wunsch, P. Portes, J.-F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83**, 421, (2004).
- [78] Y. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 51, (2004).
- [79] Y. V. Kolen'ko, A. V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **172**, 19, (2005).
- [80] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, C. Pommier, *Materials Research Bulletin*, **36**, 811, (2001).
- [81] K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Materials Chemistry and Physics*, **86**, 123, (2004).
- [82] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, 92, 178-190.
- [83] K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Materials Chemistry and Physics*, **86**, 123, (2004).
- [84] B. Sun, A. V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir* **2003**, 19, 3151-3156.
- [85] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, Ch. Xi, X. Zheng, *J Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **81**, 177, (1994).

---

[86] V. Subramanian, E.E.Wolf, P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4943, (2004).

# Evaluación de la Actividad Fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> Comerciales Puros y Platinizados

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el capítulo 1, la metalización de la superficie de TiO<sub>2</sub> con Pt, Ag, Au u otros metales nobles [1] se propuso desde el comienzo de la fotocatalisis como una forma de aumentar la fotoactividad de los catalizadores. Como se ha expuesto en capítulos anteriores, el aumento de la actividad de los TiO<sub>2</sub> metalizados se explica frecuentemente por la influencia que ejerce el metal en la separación de los transportadores de carga. Sin embargo, algunos estudios muestran que la eficiencia de DFC de contaminantes es fuertemente dependiente de la naturaleza química de los compuestos orgánicos e inorgánicos a ser tratados [2], del catalizador utilizado y, en el caso de aquellos catalizadores modificados por dopado o deposición de metales, también depende del tipo y de la cantidad de metal adicionado.

Aunque existe numerosa bibliografía sobre este tema, se comentarán brevemente los trabajos más recientes.

Sun y col. [3] investigaron la degradación de fenol en presencia de P25 y HB puros y platinizados. Los resultados mostraron que P25 fue más eficiente que HB y que la platinización (1,0 y 1,5 % (p/p) Pt) aumentó la actividad de HB y disminuyó la de P25.

La DFC de 4-clorofenol utilizando muestras de P25, TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel (SG) [4], y Pt/TiO<sub>2</sub> obtenidos de P25 y de sol-gel fue mayor con SG, pero no la reducción del COT, que resultó más rápida con P25. Además, la platinización de ambos TiO<sub>2</sub> aumentó la reducción del COT con burbujeo de nitrógeno, pero la disminuyó en presencia de oxígeno. Por otra parte, no se observaron efectos benéficos de Pt (0,5-10 % (p/p)) en P25 para la oxidación de ciclohexano a ciclohexanona en medio acuoso [5].

También se ha publicado [6] la DFC de metanol, cloroformo y ácido dicloropropiónico (DCP) sobre  $M/\text{TiO}_2$  (siendo  $M = \text{Pd}$  ó  $\text{Pt}$ ). En presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  ó  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ , no se detectaron los intermediarios típicos de la oxidación de metanol tales como formaldehído y ácido fórmico, y el único producto encontrado fue  $\text{CO}_2$ . Además, se observó que la oxidación de metanol era más eficiente utilizando  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Los resultados de oxidación de cloroformo con  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  mostraron una baja eficiencia de ese catalizador, mientras que  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  fue efectivo para la descloración de DCP pero no para su descarboxilación.

Algunas publicaciones describen la DFC de ácidos carboxílicos con  $\text{TiO}_2$  metalizados. Por ejemplo, la degradación de ácido 2,2-dicloropropiónico se realizó con  $\text{TiO}_2$  modificados con  $\text{Pd}^0$  (0,1-3% (p/p)) por el método de fotoimpregnación. Los resultados indicaron que existe una relación óptima de  $\text{Pd}^0$  en  $\text{TiO}_2$  [7], ya que la eficiencia cuántica ( $\zeta$ ) aumentó gradualmente para concentraciones de  $\text{Pd}^0$  menores al 2%, mientras que contenidos mayores del metal resultaron perjudiciales. Otros autores estudiaron la influencia del tiempo de fotodeposición de Pt sobre HB, evaluando la eficiencia para la degradación de ácido dicloroacético (DCA) [8]. La máxima eficiencia para esa reacción se encontró con suspensiones de HB que habían sido platinizadas (con ácido hexacloroplatínico) durante 6 horas. Sin embargo, los autores no indican cuál es la especie ni la cantidad de Pt depositado a ese tiempo de reacción. Li y col. [9] estudiaron la DFC de ácido oxálico con P25 platinizados (0-1,6 % p/p). Observaron que la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  (que según el mecanismo propuesto por esos autores es una medida de la degradación de ácido oxálico) fue óptima para las muestras de P25 con 0,5% de platino. Análogamente, la deposición de 0,8 % (p/p) de Pt sobre muestras puras de P25 aumentó la degradación del colorante *Acid Green 16* [10]. Por su parte, Blont y col. [11] encontraron que la adición de Pt a P25 aumentó significativamente la velocidad de DFC de algunos alcoholes, ácidos y ésteres orgánicos en fase gaseosa. Aunque ninguno de esos compuestos produjo  $\text{H}_2$  con  $\text{TiO}_2$  puro, sí se observó la formación de ese gas cuando se utilizó  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  con algunos de los compuestos orgánicos probados. Furlong y col. [12] evaluaron la eficiencia para la producción de  $\text{H}_2$  utilizando EDTA, NTA y otros ácidos aminocarboxílicos como donores de electrones. Esos experimentos se realizaron con  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2 = 0,43 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{Pt} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) a pH 3, en ausencia de  $\text{O}_2$ ; se evaluó la fotodegradación de los donores monitoreando la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Más adelante en este capítulo se comentarán en detalle algunos de sus resultados. Siemon y col. [13] también investigaron la DFC de EDTA 3 mM, a pH 3 y con burbujeo de  $\text{O}_2$  usando los

catalizadores platinizados P25; 0,5/P25; HB y 0,2/HB. Se observó un aumento de la eficiencia cuántica inicial,  $\zeta_0$ , con la platinización de P25 y HB; en contraposición, se observó una disminución de los porcentajes de degradación a los 120 minutos con esos catalizadores. Por otra parte, los resultados de las muestras puras no mostraron diferencias significativas entre ambas. Un aspecto interesante que ha traído el trabajo con  $\text{TiO}_2$  platinizado es el hallazgo de que la platinización de P25 (0,5% p/p) no influye en la reacción de reducción de Cr(VI) [13]. Los autores proponen que, la presencia de Pt sólo es beneficiosa en aquellas reacciones donde la reducción de  $\text{O}_2$  es el paso que controla la velocidad de reacción, como en el caso de la oxidación de compuestos orgánicos. En contraposición, en el caso del Cr(VI) la reducción por los  $e_{bc}$  es directa y el  $\text{O}_2$  no es un mediador de la misma, el Pt no influye y el paso limitante es la oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$ . En este capítulo se compararán las eficiencias fotocatalíticas de las muestras platinizadas con la de sus precursores puros para la DFC de EDTA y NTA. Trataremos de relacionar esos resultados con las propiedades físicas de las muestras que se detallaron en el capítulo 4.

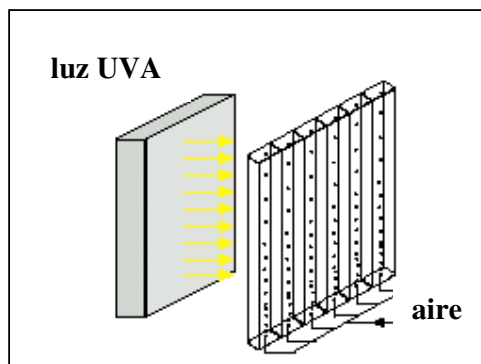
## **5.2. PARTE EXPERIMENTAL**

**5.2.1. Materiales.** Se usaron los catalizadores puros comerciales Degussa P25, Sachtleben Hombikat UV100 y Millennium TiONA PC50 y platinizados caracterizados físicamente en el capítulo 4. El EDTA y NTA así como otros reactivos utilizados son los mismos descritos en los capítulos 2, 3 y 4.

### **5.2.2. Experimentos fotocatalíticos**

Los experimentos de degradación fotocatalítica de EDTA se realizaron utilizando el fotorreactor usado en el capítulo 2 (Figura 2.3), excepto que aquí se usó la lámpara Osram XBO de 150 W. Se mantuvieron todas las demás condiciones experimentales.

Para los experimentos de degradación de NTA se utilizó un reactor de polimetilmetacrilato (PMMA) transparente al UV-A, consistente en seis canales separados de 64 mm de ancho  $\times$  16 de alto mm  $\times$  500 mm de largo y de los cuales sólo se utilizaron 4: los dos canales centrales para los experimentos y los dos laterales llenados con suspensiones acuosas del mismo tipo y concentración de  $\text{TiO}_2$ , para evitar diferencias de dispersión de luz entre los distintos canales. Para evitar la sedimentación del catalizador y suministrar una cantidad de oxígeno suficiente, los canales se burbujearon con aire desde abajo, empleando un compresor, tal como se muestra en forma esquemática en la Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Esquema del reactor fotocatalítico

*utilizado para los experimentos de DFC de NTA descritos en este capítulo.*

La irradiación se realizó empleando 10 tubos de luz UVA (Philips Cleo R-UVA 40 W,  $300 > \lambda/\text{nm} > 400$ , transmisión máxima a 365 nm), colocados horizontalmente frente al reactor, paralelos entre sí y paralelos al reactor. La intensidad de luz se midió con un radiómetro UV (Dr. Hoenle UV Technik), usando un filtro UVA para el rango de 320 a 400 nm, calculándose un promedio homogéneo de  $2,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Los experimentos de DFC de NTA se realizaron con  $[\text{NTA}]_0 = 5 \text{ mM}$  a  $\text{pH}_0 3$  (ajustado con ácido nítrico diluido) y con una concentración de catalizador de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Antes de ser irradiadas, las suspensiones (80 mL) se agitaron en la oscuridad durante 30 minutos. El pH se dejó variar libremente durante el transcurso de la reacción.

### **5.2.3. Mediciones analíticas**

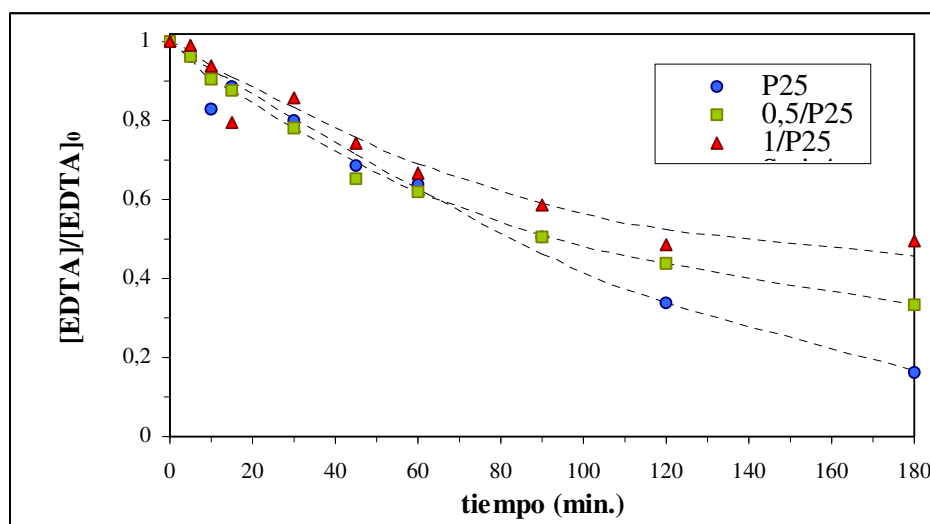
La concentración de NTA se determinó espectrofotométricamente a 260 nm como complejo Fe(III)-NTA en medio ácido [14] en los estudios de DFC de NTA con los distintos catalizadores, mientras que para la determinación de NTA y sus productos de degradación se utilizaron los métodos cromatográficos descritos en el capítulo 3 [15].

## **5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se evaluó la actividad fotocatalítica para la degradación de EDTA y NTA de los catalizadores puros y platinizados caracterizados físicamente en el capítulo 4.

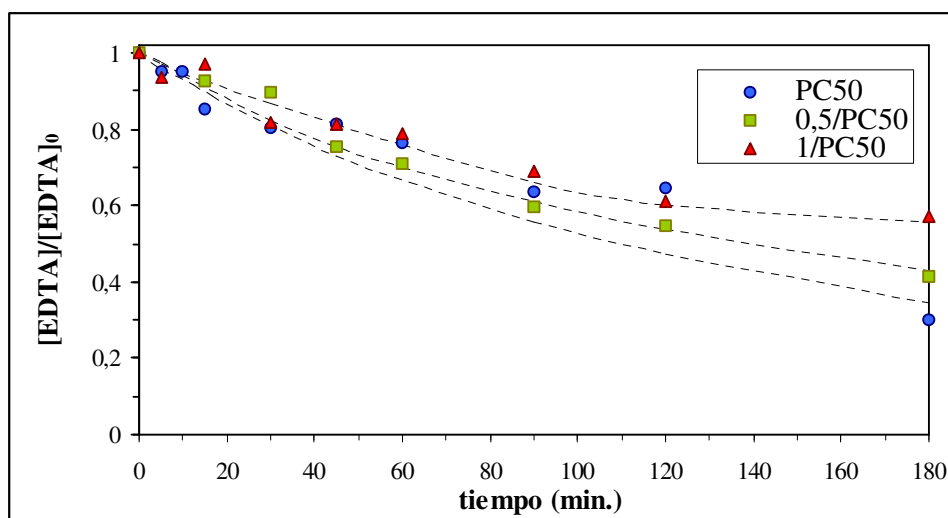
### 5.3.1. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de EDTA con los catalizadores puros y platinizados

En las Figuras 5.2 a 5.4 se muestran los perfiles de DFC de EDTA en función del tiempo para las muestras puras y platinizadas de las tres marcas comerciales de  $\text{TiO}_2$  utilizadas. Los resultados de remoción del COT no se tuvieron en cuenta porque en todos los casos fue muy baja.



**Figura 5.2.** Perfiles de DFC de EDTA con P25, 0,5/P25 y 1/P25

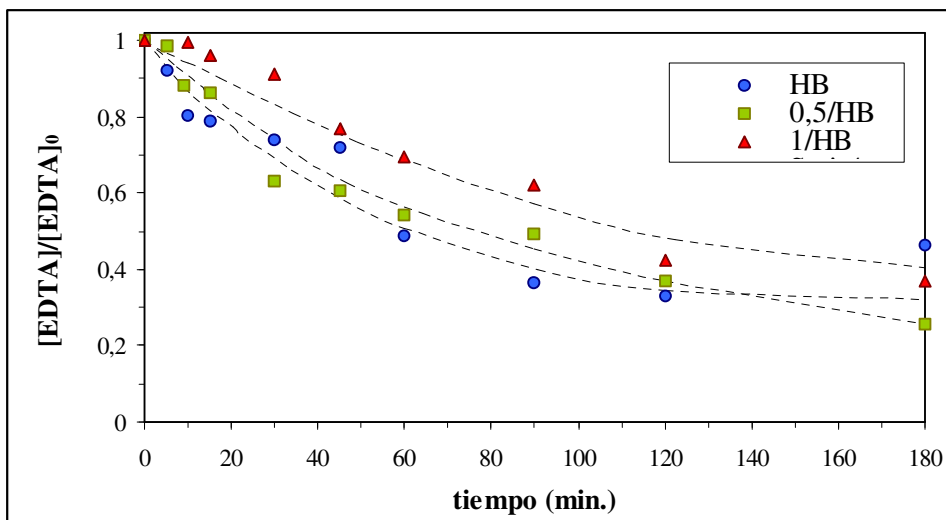
Condiciones experimentales:  $[\text{EDTA}]_0 = 5 \text{ mM}$ ;  $\text{pH}_0 3$ ;  $[\text{catalizador}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; burbujeo de  $\text{O}_2$  ( $1,4 \text{ mL s}^{-1}$ );  $P_0 = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $270 \text{ nm} < \lambda < 510 \text{ nm}$



**Figura 5.3.** Perfiles de DFC de EDTA con PC50, 0,5/PC50 y 1/PC50

Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 5.2.





**Figura 5.4.** Perfiles de DFC de EDTA con HB, 0,5/HB y 1/HB.

*Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 5.2.*

En las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se observa una deceleración notable luego de aproximadamente 60 minutos de reacción, más remarcable en el caso de las muestras platinizadas y muy importante en todas las muestras de HB. Esa disminución de la velocidad de DFC del EDTA con el tiempo de iluminación en Pt/TiO<sub>2</sub> ha sido observada también por Furlong y col. [12], quienes lo atribuyen al aumento del pH que tiene lugar durante la oxidación del EDTA como se mencionó en el capítulo 2 y como se verá más adelante en este capítulo. El aumento del pH podría provocar que uno o más de los efectos sean los responsables de la deceleración de la reacción:

- 1) cambio en la densidad de adsorción del EDTA en la superficie del TiO<sub>2</sub>, ya que como se mencionó en los capítulos 1 y 2, ambos aumentan su carga negativa con el aumento del pH. Furlong y col. [12] observaron que la velocidad máxima de producción de H<sub>2</sub> con EDTA como donador de electrones en suspensiones irradiadas de P25/Pt, disminuyó con el transcurso del tiempo y lo atribuyeron a la desorción del EDTA inducida por el aumento de pH.
- 2) cambio en las constantes de velocidad de reacción de HO<sup>•</sup> con el EDTA.
- 3) competencia del EDTA y de sus intermediarios por los sitios de adsorción en la superficie del catalizador. Por ejemplo a pH ≥ 3, IDA y NTA se encuentran al menos con una carga negativa (y EDTA con dos cargas negativas).

- 4) según hemos visto en los mecanismos desarrollados en los capítulos 2 y 3, uno de los pasos de degradación transcurre a través de la descarboxilación. Koudelka y col. [16] proponen que el  $\text{CO}_2$  formado podría adsorberse sobre el  $\text{TiO}_2$ . De ese modo, bajo iluminación, el  $\text{CO}_2$  adsorbido actuaría como centro de recombinación de huecos y electrones, conduciendo a la supresión de otras reacciones fotoinducidas.
- 5) el aumento del pH conduce a la formación de carbonato y bicarbonato que dan radicales  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  y bicarbonato  $\text{HCO}_3^{\bullet}$ , que son atrapadores de  $\text{HO}^{\bullet}$  y menos oxidantes que el mismo, lo cual también podría contribuir a la deceleración del proceso.
- 6) cambio de la fuerza impulsora para la oxidación (dada por la diferencia entre el potencial redox de las moléculas de EDTA y el nivel redox de los huecos) la cual varía con el pH.
- 7) desorción del Pt de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Se ha observado, que cuando el pH de la suspensión aumenta de 3 a 6 ocurre la desorción del Pt [17]. Esto último ha sido atribuido a la pérdida de carga positiva en la superficie del  $\text{TiO}_2$  lo cual conduce a una disminución de la energía de unión entre el  $\text{TiO}_2$  y las partículas de Pt que a  $\text{pH} > 2$  se encuentran negativamente cargadas [17]. Más adelante en este capítulo (sección 5.3.3) detallaremos con más profundidad este aspecto.
- 8) También podrían contribuir a la deceleración del proceso luego de un tiempo de reacción que los productos de degradación del EDTA compitan con el EDTA por las especies oxidantes fotogeneradas (huecos y radicales  $\text{HO}^{\bullet}$ ).

Analizaremos primero la competencia por los huecos desde el punto de vista termodinámico. A pH 3 el EDTA posee un potencial de reducción de 1,7 V mientras que el de los huecos es de 2,7 V [12]. Los potenciales de algunos de los intermediarios tales como ácido fórmico, IDA, NTA, ácido oxálico, son 2,7 V [18], 2,5 V, 2,6 V, 2,2 V respectivamente [12]. Si se observan los valores de los potenciales de oxidación es fácil predecir que la oxidación del EDTA por huecos es termodinámicamente más favorable que la de los intermediarios mencionados. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 2, existen otros productos de degradación tales como ácido oxámico, cuyos potenciales de reducción de un electrón no se encuentran fácilmente disponibles en la literatura, de modo que nada podemos decir de ellos acerca de si pueden competir o no con EDTA para su oxidación por huecos.

Por otro lado, las constantes de velocidad de reacción del radical HO• con los productos de degradación del EDTA halladas en la literatura, se encuentran medidas a pH muy diferentes y no pueden ser tenidas en cuenta para la comparación. Sin embargo pueden resultar orientativas para evaluar este aspecto. Se observa que las constantes de velocidad de reacción del radical HO• con algunos productos de degradación poseen constantes del mismo orden ( $10^9$ ) que la constante de velocidad del radical HO• con el EDTA. Por lo anterior se deduce que los productos de degradación podrían competir con el EDTA por los radicales HO•.

Para la comparación también se extrajeron resultados cinéticos iniciales y de degradación finales, calculados y extraídos de las curvas mostradas con anterioridad. A partir de esos gráficos se calcularon las eficiencias cuánticas iniciales porcentuales ( $\zeta_0$  %) de acuerdo a la siguiente ecuación (para más detalles consultar sección 1.7).

$$\zeta \% = \frac{-d[S]/dt}{P_0} \times 100 \quad (1.57)$$

donde  $d[S]/dt$  es la velocidad de reacción y  $P_0$  el flujo fotónico incidente.

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados correspondientes a la adsorción del EDTA sobre TiO<sub>2</sub> luego de 30 minutos en oscuridad,  $\zeta_0$  % y % de degradación de EDTA a los 120 y 180 minutos. Como puede observarse, en general, la adsorción fue baja y disminuyó con el contenido de platino en el catalizador. También se advierte que el Pt no mejoró significativamente ni la  $\zeta_0$  % ni el porcentaje de degradación a los 120 y 180 minutos en ninguna de las tres muestras comerciales utilizadas. La muestra con mayor contenido de Pt resultó la menos activa en todos los casos, consistentemente con la menor adsorción observada. En la Tabla 5.2 también puede advertirse que las  $\zeta_0$  son similares para todos los catalizadores evaluados, con excepción de la muestra pura de HB que mostró la mayor eficiencia fotónica inicial, como ha ocurrido en otros sistemas fotocatalíticos [19]. Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica es, en general, levemente menor en las muestras platinizadas al 1 %, lo cual se analizará en conjunción con los resultados de NTA (sección 5.3.3). La mayor  $\zeta_0$  encontrada para HB puede atribuirse a que sólidos con grandes áreas favorecen la adsorción de algunos intermediarios disueltos en agua lo cual, como se ha mencionado, también podría justificar la dramática deceleración

de la reacción encontrada a tiempos más largos debido a que los intermediarios competirían con el EDTA por los sitios de adsorción.

Por otro lado, a tiempos de reacción largos (120 y 180 minutos) la mayor degradación de EDTA se obtuvo con P25.

Catalizador	% Adsorción	$\zeta_0$ (%)	% degradación		
			120 min.	180 min.	$\Delta_{(180-120)}$
P25	8,5	5,7	77	84	7
0,5/P25	6,0	6,3	66	67	1
1/P25	2,0	4,0	51	54	3
HB	7,8	10,0	66	69	3
0,5/HB	4,05	6,0	63	74	9
1/HB	7,0	3,2	58	60	2
PC50	6,04	5,5	36	57	21
0,5/PC50	5,8	3,0	46	44	-2
1/PC50	3,89	3,4	40	45	5

**Tabla 5.2.** Adsorción luego de 30 minutos en oscuridad, eficiencias cuánticas iniciales ( $\zeta_0$  %), y degradación de EDTA (5,0 mM) luego de 120 y 180 minutos de irradiación y diferencia entre la degradación a 120 y 180 minutos sobre muestras de  $TiO_2$ .

La Tabla 5.2 también muestra la diferencia en el porcentaje de degradación a los 180 y 120 minutos ( $\Delta_{(180-120)}$ ) de reacción para todos los catalizadores estudiados. Como se observa, para P25 y PC50 la deceleración es mayor en las muestras platinizadas que en las muestras puras, mientras que en HB permanece prácticamente igual. Como se ha mencionado, a medida que aumenta el contenido de Pt en las muestras, disminuye la adsorción del EDTA en el catalizador y al mismo tiempo aumenta la deceleración de la reacción ( $\Delta_{(180-120)}$ ), lo cual sugiere que existe una estrecha relación entre la deceleración de la reacción y el contenido de Pt en las muestras.

La comparación de las curvas de degradación de EDTA con P25 puro, 0,5/P25 y 1/P25 (Figura 5.2), muestra que al comienzo de la reacción no hay demasiadas diferencias entre los 3 catalizadores, no observándose grandes diferencias en las  $\zeta_0\%$  (Tabla 5.2). Sin

embargo, al final de la reacción (aproximadamente luego de 60 minutos de irradiación), las diferencias empiezan a hacerse notables (obsérvese en la Tabla 5.2 los porcentajes de degradación a 120 y 180 minutos de reacción). De acuerdo con estos resultados, Siemon y col. [13] también encontraron que los porcentajes de degradación obtenidos a los 120 minutos para la DFC de EDTA (bajo condiciones experimentales similares a las nuestras pero con  $[EDTA]_0 = 3 \text{ mM}$  y diferente flujo fotónico) fueron menores en 0,5/P25 que en P25, alcanzando 76 y 91 % respectivamente. Más adelante, en la sección 5.3.3 se expondrán algunas de las causas por las cuales la actividad final de los catalizadores platinizados fue menor que en los catalizadores puros. Los resultados serán explicados para NTA ya que este sustrato ha mostrado resultados más claros que el EDTA.

En contraste, la comparación de las curvas de degradación con HB, 0,5/HB y 1/HB (Figura 5.4) muestra que las mayores diferencias entre el catalizador puro y las muestras platinizadas de HB se encuentran al principio de la reacción, mientras que hacia el final de la reacción las diferencias son menores. Sin embargo debe tenerse en cuenta que en este caso los valores registran un alto grado de dispersión.

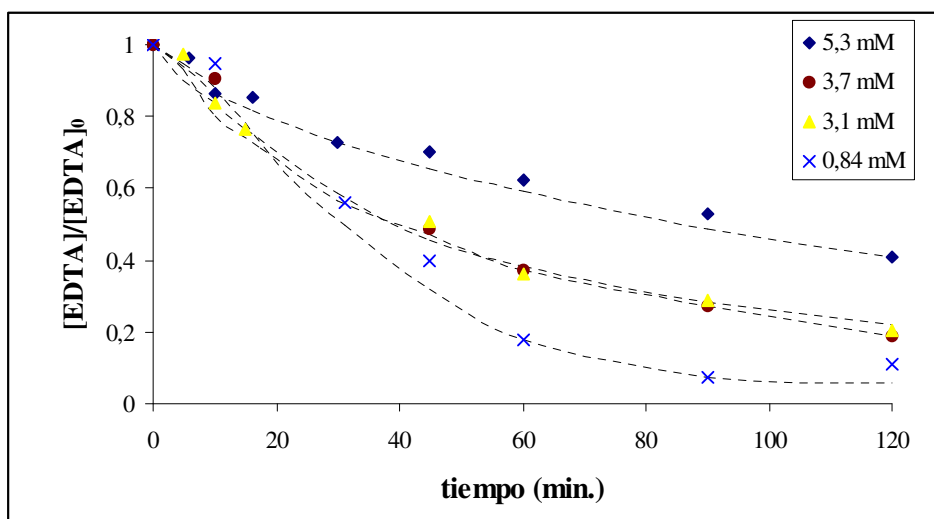
Por su parte, PC50 tanto puro como platinizado, registró las menores  $\zeta_0$  y porcentajes de degradación en comparación con las muestras de P25 y HB puras y platinizadas.

### **5.3.2. Comparación de la cinética de DFC de EDTA con P25 puro y platinizados**

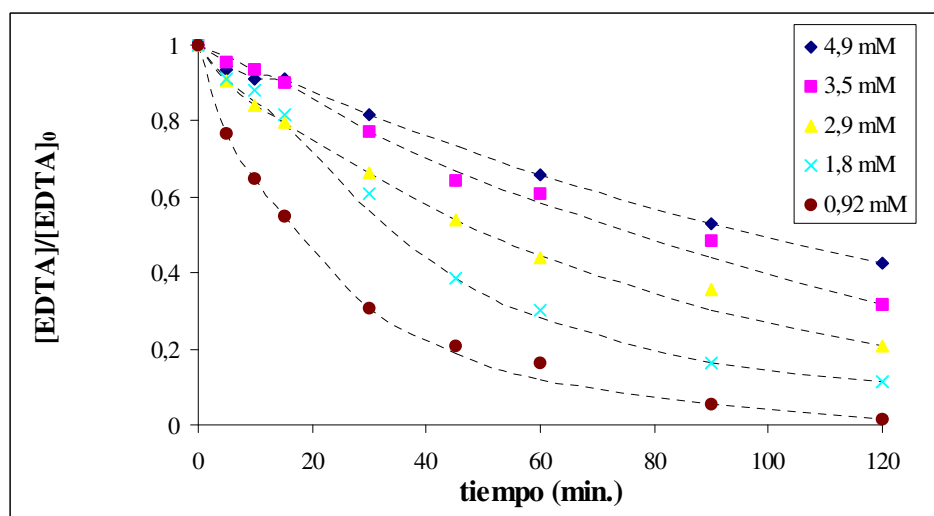
Con el objeto de evaluar el comportamiento cinético del EDTA con las muestras platinizadas, y con el fin de compararlo con el comportamiento observado para P25 puro (mostrado en el capítulo 2, sección 2.3.3), se irradiaron suspensiones acuosas de 0,5/P25 y 1/P25 conteniendo EDTA en concentraciones dentro del rango 0,5–5,0 mM y bajo idénticas condiciones experimentales. Los perfiles de degradación con el tiempo se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6 para las muestras de 0,5/P25 y 1/P25.

Para ambos catalizadores, los decaimientos de  $[EDTA]/[EDTA]_0$  se ajustaron a un primer orden en todo el rango de concentraciones probado. Sin embargo, es importante aclarar que para la mayor concentración del rango (aprox. 5,0 mM) los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos para 1/P25 fueron 0,9972 para orden uno y 0,9779 para orden cero. Los  $R^2$  obtenidos para 0,5/P25 fueron 0,9753 para orden uno y 0,9019 para el ajuste a orden cero. Dado que ambos ajustes no difieren demasiado entre sí (especialmente en el caso de 1/P25), se sugiere que a esa concentración el orden no ha cambiado netamente y

que correspondería a un orden intermedio entre 0 y 1. Recuérdese que para P25 a esa concentración de EDTA, la reacción es de orden cero.



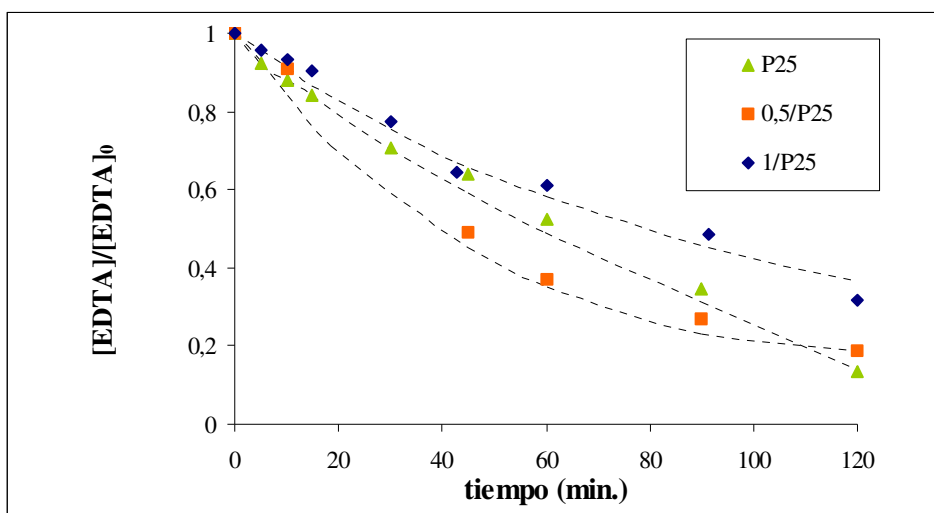
**Figura 5.5.** Perfiles de degradación e EDTA con 0,5/P25.  
Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.



**Figura 5.6.** Perfiles de degradación de EDTA con 1/P25.  
Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.

La Figura 5.7 muestra claramente el cambio de orden de las curvas de decaimiento de la concentración de EDTA a través del tiempo para 1/P25, 0,5/P25 y P25, para  $[EDTA]_0 \cong 3,7 \text{ mM}$ . Como puede observarse, a esa concentración de EDTA se observa un cambio en

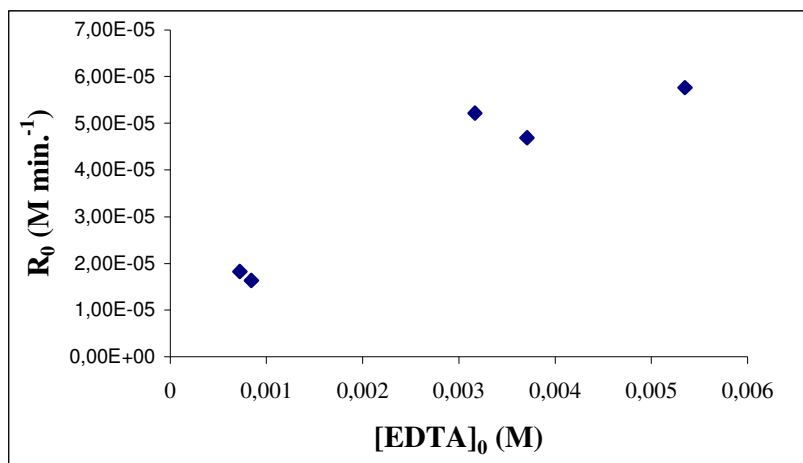
el orden de reacción siendo la cinética de decaimiento de orden cero en la muestra pura y de orden uno en las muestras platinizadas.



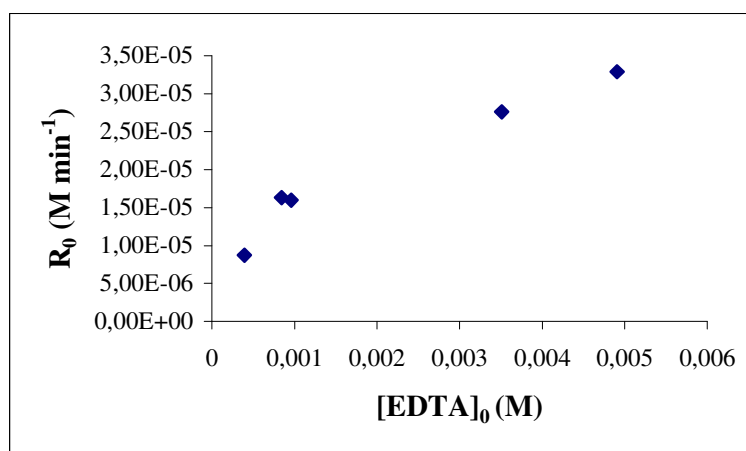
**Figura 5.7.** Curvas de decaimiento de la concentración de EDTA con P25, 0,5/P25 y 1/P25.  $[EDTA]_0 = \text{aprox. } 3,7 \text{ mM}$ .

Otras Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.

Se realizó además un gráfico de las velocidades iniciales de reacción vs. concentración inicial de EDTA, para 0,5/P25 y 1/P25 (Figuras 5.8 y 5.9). Para el rango de concentraciones utilizadas, se observa que con ninguno de los dos catalizadores se ha llegado aún a la saturación de la velocidad. Recuérdese que con P25 en idénticas condiciones experimentales, la saturación de la velocidad comenzaba a  $[EDTA]_0 \cong 2\text{mM}$  (Figura 2.9).



**Figura 5.8.** Velocidad de la DFC de EDTA vs.  $[EDTA]_0$ , con 0,5/P25.  
 Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 2.8.



**Figura 5.9.** Velocidad de la DFC de EDTA vs.  $[EDTA]_0$  con 1/P25  
 Condiciones experimentales idénticas a las de la Figura 2.8

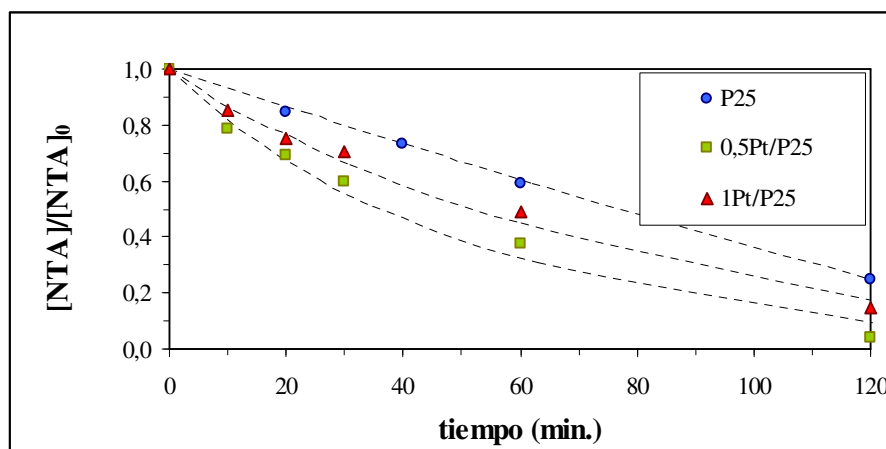
De lo anterior se deduce que, en el rango de concentraciones estudiado, no puede verificarse un comportamiento cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood para la DFC de EDTA con 0,5/P25 y 1/P25, en contraposición con lo verificado para el catalizador puro.

### 5.3.3. Comparación de la eficiencia de fotooxidación de NTA con los catalizadores puros y platinizados

En las Figuras 5.10 a 5.12 se muestran los perfiles de DFC de NTA en función del tiempo, para las muestras puras y platinizadas de las tres marcas comerciales de TiO<sub>2</sub>



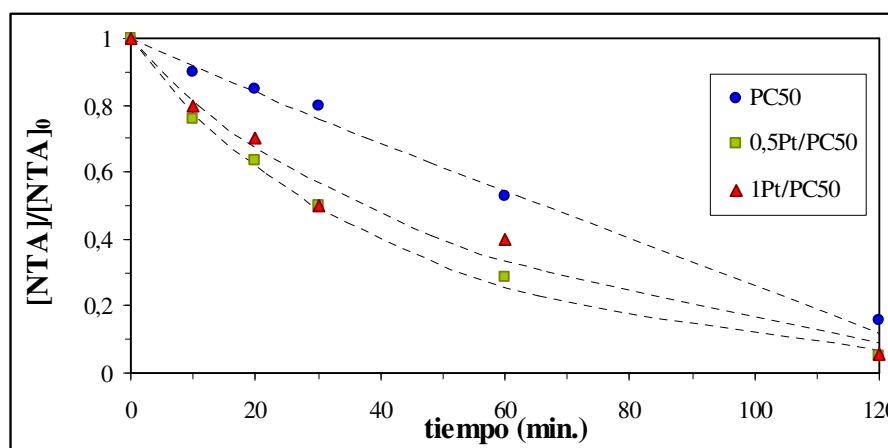
utilizadas. En este caso, los gráficos presentan un grado de dispersión apreciablemente menor que en el caso de EDTA.



**Figura 5.10.** Perfiles de DFC de NTA con P25, 0,5/P25 y 1/P25.

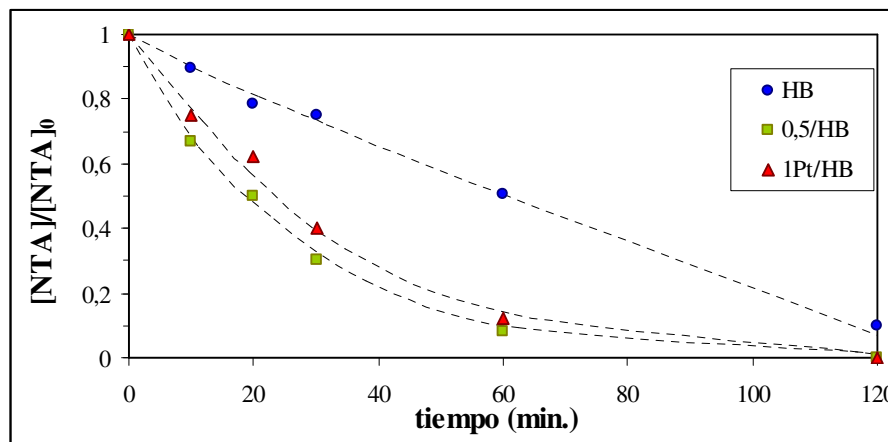
Condiciones experimentales:  $[NTA] = 5,0 \text{ mM}$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $[catalizador] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; burbujeo de  $O_2$  ( $1,4 \text{ mL s}^{-1}$ );  $P_0 = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $270 \text{ nm} < \lambda < 510 \text{ nm}$ .

Como en el caso de EDTA, los resultados de remoción del COT no se tuvieron en cuenta porque en todos los casos fue muy baja. Por ejemplo, la mayor mineralización para NTA luego de 120 minutos (20 %) se obtuvo con 1/HB, mientras que con HB sólo disminuyó un 10 %.



**Figura 5.11.** Perfiles de DFC de NTA con PC50, 0,5/PC50 y 1/PC50.

Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 5.10



**Figura. 5.12.** Perfiles de DFC de NTA con HB, 0,5/HB y 1/HB.

Condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 5.10.

En la degradación de NTA, pueden observarse dos características importantes: 1º) un notable mejoramiento de la velocidad en las muestras platinizadas en comparación con las muestras puras; 2º) un cambio en el régimen cinético desde orden cero (en los catalizadores puros) a un aparente primer orden en los platinizados, como se había observado para EDTA (Figura 5.7). En todos los casos se obtuvieron coeficientes de correlación de 0,99.

La comparación de las muestras comerciales puras mostró que HB posee mayor eficiencia para la DFC de NTA, y con ese catalizador también se obtuvieron mayores  $\zeta_0$  para la DFC de EDTA. Recuérdese que las muestras comerciales de  $\text{TiO}_2$  preparadas por diferentes métodos exhiben diferente grado de cristalinidad y propiedades superficiales (capítulo 4). La mejor respuesta de HB para la DFC (especialmente en el caso de NTA) puede atribuirse a la mayor área BET y porosidad de HB comparada con P25 y PC50. De hecho, se midió una alta adsorción después de 30 minutos agitando en la oscuridad HB en comparación con otros catalizadores. Por el contrario, la adsorción en las muestras de PC50 fue baja (ver Tablas 5.2 y 5.3). La mejor eficiencia de HB con respecto a P25 ha sido observada también con ácido dicloroacético (DCA) [20], un compuesto polar que se encuentra fuertemente adsorbido a pH ácido, al igual que los ácidos carboxílicos estudiados en esta tesis.

La buena respuesta de HB puede atribuirse también a su pequeño tamaño de partícula. Como se ha publicado [21], esto promueve una mayor velocidad de carga interfacial: aquellos catalizadores que posean un tamaño de partícula pequeño alcanzarán

constantes de velocidad de transferencia de electrones altas, obteniéndose rendimientos cuánticos altos. Para partículas grandes, la limitación en el rendimiento cuántico estaría en la constante de velocidad de remoción de los electrones por el oxígeno, mientras que en partículas pequeñas los electrones llegarían antes a la superficie sin tener tiempo de recombinarse en el volumen del semiconductor. Los resultados de DFC de NTA y  $\zeta_0$  de EDTA muestran diferencias en las tres muestras comerciales, siendo el orden HB > PC50 > P25. Estos resultados difieren de los encontrados para compuestos que no se adsorben al catalizador, tales como fenol y 4-CP. Con estos compuestos, P25 mostró la mayor eficiencia, seguido de PC50 y luego HB, cuya actividad fue realmente baja. Estos resultados sugieren que en los compuestos que son capaces de adsorberse a la superficie del catalizador, la actividad se relaciona directamente con las propiedades estructurales de la muestra, en especial el área. De modo que en los compuestos capaces de adsorberse al  $\text{TiO}_2$ , la parte *catalítica* es la que prevalece sobre la parte *foto*. Por el contrario, en aquellos compuestos que no se adsorben, la parte *foto* tendría mayor influencia y, en esos casos, las señales de TRMC podrían relacionarse directamente con la eficiencia.

Con respecto al contenido en Pt, la mayoría de los trabajos publicados (citados en 5.1), indican que los mejores catalizadores para la DFC de compuestos orgánicos contienen entre 0,5 a 1% p/p del metal. Sin embargo, cuando la adsorción o la proximidad del sustrato a los sitios de la superficie es relevante para la degradación, un contenido óptimo de Pt puede no ser el más alto por las razones antes mencionadas. Se sugiere que menores cantidades de Pt podrían mantener o mejorar la actividad para la DFC de NTA y EDTA.

Los resultados de los espectros de reflectancia difusa de las muestras de  $\text{TiO}_2$  revelan que el mejoramiento en la actividad por platinización no puede relacionarse con un mejoramiento en la absorción en el rango UV o con corrimientos del band-gap, mientras que como se ha mencionado en el capítulo 4, las señales de TRMC tampoco explican nuestros resultados. La importancia de la platinización en la degradación oxidativa sufrida por los ácidos oligocarboxílicos EDTA o NTA puede entenderse mejor si se tiene en cuenta que las islas de Pt son trampas efectivas de electrones debido a la formación de la barrera de Schottky en la interfaz metal-semiconductor, lo cual disminuye la recombinación de electrones y huecos. Además, como se ha mencionado, el Pt es un sitio más eficiente para la reducción del  $\text{O}_2$ , lo cual también contribuye al aumento de la eficiencia en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.

Las muestras de P25 y PC50 platinizadas, se comportaron entre sí en forma similar, mientras que las muestras de HB mostraron ser más eficientes, obteniéndose una mayor

degradación final de NTA, sino también una mayor velocidad en el caso de las muestras platinizadas. Nótese que aunque las muestras platinizadas son más activas que los precursores puros, en general la actividad disminuyó con el aumento de la cantidad de platino, en forma similar a lo observado para la DFC de EDTA. La comparación de las eficiencias cuánticas iniciales indica que en las tres muestras comerciales el contenido óptimo de Pt fue de 0,5 % p/p. Como se muestra en la Tabla 5.3 al igual que para EDTA, para NTA también se observó una disminución del grado de adsorción con muestras platinizadas al 1% p/p.

Catalizador	% Adsorción	Eficiencias cuánticas iniciales ( $\zeta_0$ %)	% degradación	
			60 min.	120 min.
P25	17	13,31	40	75
0,5/P25	26	31,47	63	93
1/P25	6,4	24,45	51	83
HB	33	9,64	50	93
0,5/HB	31	40,76	99	100
1/HB	11	39,59	88	99
PC50	9,8	12,05	48	86
0,5/ PC50	Muy bajo	41,67	72	94
1/PC50	Muy bajo	24,45	60	87

**Tabla 5.3.** Adsorción después de 30 minutos, constantes de velocidad, eficiencias cuánticas iniciales % y degradación de NTA después de 120 minutos de irradiación en presencia de muestras de  $TiO_2$ . Condiciones experimentales: ver sección 4.2.3.

La disminución de la adsorción encontrada en EDTA y NTA en las muestras con mayor contenido de Pt puede deberse a que, como se ha publicado, la platinización causa cambios en el pzc del  $TiO_2$  [12,9,17]. Por ejemplo Kiwi y col. [22] reportaron un pzc de 4,2 para partículas de  $TiO_2$  cuando aproximadamente un 3% de la superficie del  $TiO_2$  estaba recubierto con Pt. Furlong y col. [17] demostraron mediante estudios de electroforesis que la carga de las partículas de Pt en el  $TiO_2$  es negativa (pzc = 1) y que la interacción de las partículas de Pt con el  $TiO_2$  es de tipo electrostática. En el mismo estudio, el pzc del  $TiO_2$  varió desde 6,3 en el precursor puro a 3,4 en el platinizado.

Mills y col. [23] también reportaron que el Pt depositado en el TiO<sub>2</sub> (anatasa), produce un corrimiento en el pzc hacia pH más bajos (pH = 4) y lo atribuyen a la posible adsorción de iones Cl<sup>-</sup> provenientes del ácido cloroplátnico utilizado para la platinización. Además, con mayores contenidos de Pt en la superficie del TiO<sub>2</sub>, los *clusters* del metal bloquean un número mayor de sitios responsables de la oxidación. Esto está de acuerdo con los resultados de Blount y col. [11] quienes encontraron que la velocidad de oxidación de formaldehído disminuía con el aumento de la concentración de Pt y explican que puede deberse a que el Pt bloquea algunos sitios de la red. También Sun y col. [3] observaron que la eficiencia de DFC de fenol sobre muestras de HB platinizadas en el rango 0-3 % p/p, aumenta en el rango 0-1 % p/p, y luego disminuye, atribuyéndolo a que mayores cantidades de Pt reducen la absorción de luz por parte del semiconductor. De acuerdo con esta última propuesta, Mills y col. [23] encontraron que el contenido óptimo de Pt para obtener una buena velocidad de formación fotocatalítica de H<sub>2</sub> (R<sub>H2</sub>) a partir de H<sub>2</sub>O con TiO<sub>2</sub> platinizados fue de 0,5 % p/p. Los autores atribuyen la disminución de la velocidad con mayores contenidos de platino a la disminución de la intensidad de luz “vista por el catalizador”.

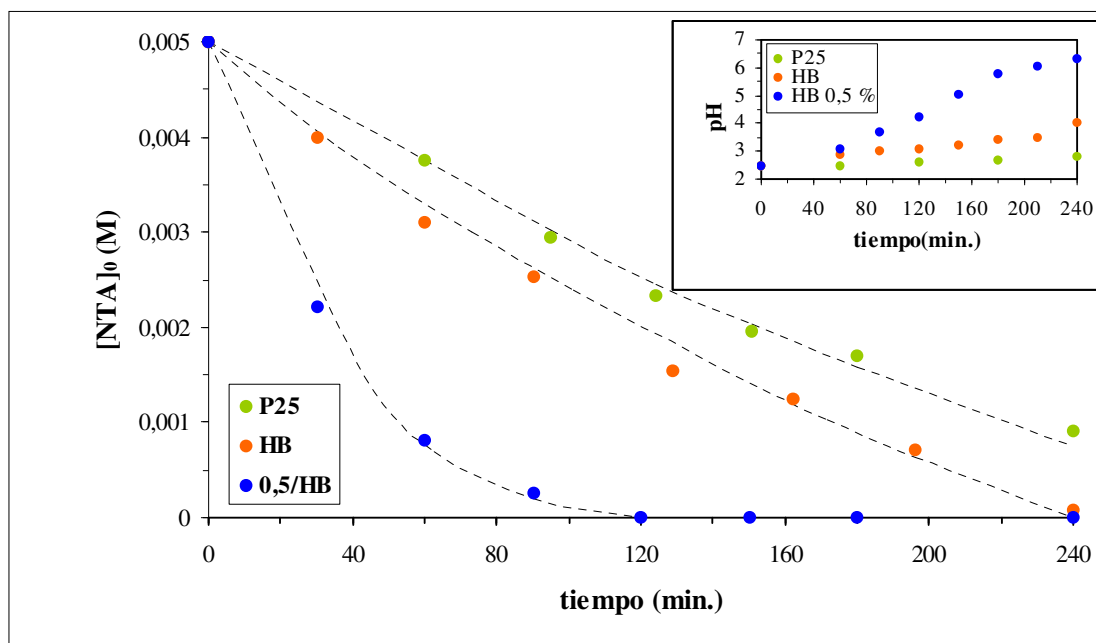
De todo lo anterior, se deduce que alguno o todos los siguientes factores serían los responsables de la menor actividad fotocatalítica encontrada para EDTA y NTA en los catalizadores platinizados con 1% de Pt: 1) aumento de la carga negativa en la superficie del TiO<sub>2</sub> debido al aumento de islas de Pt cargadas negativamente (a pH ≥3 el EDTA y NTA se encuentran negativamente cargados, de modo que el aumento de la cantidad de Pt disminuye la atracción electrostática entre el TiO<sub>2</sub> y el EDTA ó NTA; 2) bloqueo de los sitios activos donde pueden oxidarse los compuestos orgánicos; 3) reducción de la intensidad de luz “vista por el catalizador”, 4) generación de una mayor cantidad de agregados los cuales se ubicarían más próximos entre sí actuando como centros de recombinación, tal ha sido propuesto por Li y col. [24] para muestras de P25 con contenidos de Pt mayores a 0,75% p/p; 5) en menor medida, la leve disminución del área en las muestras de 1/HB (con respecto a HB puro), como se mencionó en el capítulo 4, debida a la presencia de Pt en los poros del catalizador, lo cual contribuiría a la menor adsorción de EDTA y NTA.

#### **5.3.4. Cambio en el orden cinético de NTA con 0,5HB y evolución de los intermediarios con HB y 0,5 HB**

El tipo de catalizador utilizado en las reacciones fotocatalíticas, así como la deposición de un metal en la superficie del semiconductor puede cambiar los productos de reacción. Por ejemplo, se ha reportado [6] que en la oxidación fotocatalítica de etanol la distribución de intermediarios variaba con los distintos catalizadores utilizados: bajo las mismas condiciones de reacción, la relación acetaldehído/ácido acético fue 30:1 con  $\text{TiO}_2$  y 0,23:1 con  $\text{Pt/TiO}_2$ .

Con el fin de evaluar si el cambio en el orden de reacción obtenido en la DFC de NTA con las muestras platinizadas se debía a cambios en el mecanismo de reacción, se detectaron y cuantificaron los intermediarios de reacción de NTA durante las primeras horas de irradiación para P25, HB y 0,5/HB. La muestra 0,5/HB se escogió entre las muestras platinizadas debido a su mayor eficiencia para degradar el NTA (Figura 5.12 y Tabla 5.3).

En la Figura 5.13, se muestran los experimentos realizados con muestras de HB puras y platinizadas, bajo condiciones similares a las empleadas para P25 en el capítulo 3, ( $[\text{NTA}]_0 = 5,0 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}_0 2,5$ ), durante 4 horas de irradiación. Para facilitar la comparación también se muestra la curva correspondiente a P25. Como se esperaba, la reactividad varió con el tipo de muestra. Por ejemplo, a 120 minutos la degradación siguió el orden  $\text{P25} < \text{HB} < 0,5\text{HB}$ , alcanzando 40, 60 y 100%, respectivamente. Además, se registró un cambio en el régimen cinético: de cero en HB puro a un aparente primer orden en 0,5/HB, confirmando los resultados mostrados anteriormente (Figura 5.12 y tabla 5.3), realizados a  $\text{pH}_0 3$ , con otro reactor fotocatalítico y medidos con otra técnica analítica. En la misma Figura 5.13 (inserta), se muestra la evolución del pH durante el experimento. Como puede observarse, el pH aumenta lentamente cuando se usa P25, mientras que con HB este aumento es más rápido y mucho mayor con 0,5/HB, indicando una producción más rápida de compuestos básicos.



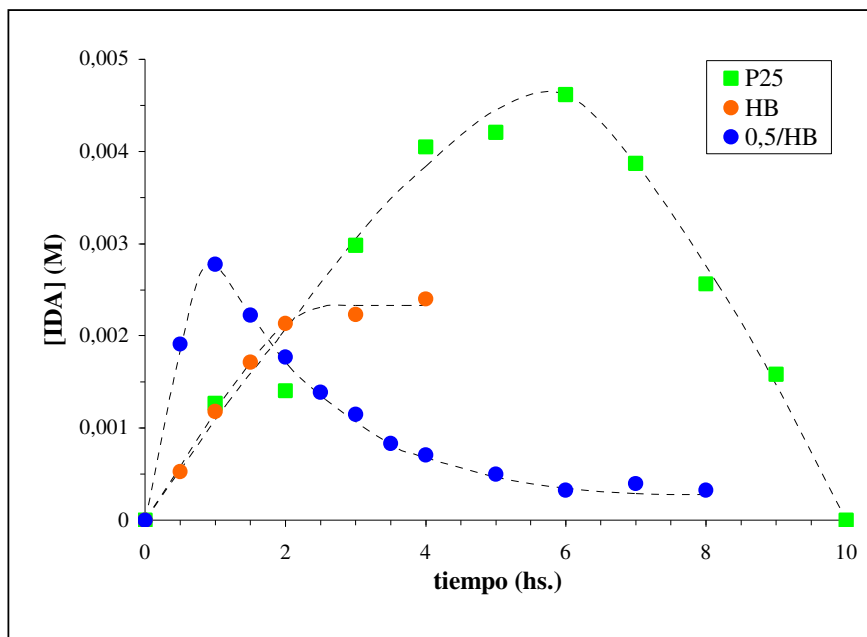
**Figura 5.13.** Comparación de la evolución de NTA durante la degradación fotocatalítica de NTA con muestras de P25, HB y 0,5HB.

Condiciones experimentales: pH 2,5,  $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$ , luz UV cercano,  $P_0 = 4,0 \mu\text{einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$ , burbujeo de oxígeno a  $0,2 \text{ mL min.}^{-1}$

El análisis de la evolución y decaimiento de los intermediarios a través del tiempo se realizó durante 4 horas con HB y por 8 horas con 0,5/HB. En los cromatogramas no se encontraron nuevos picos, indicando que los intermediarios son los mismos que los formados en el caso de P25 o, si son diferentes, el método cromatográfico usado no permite detectarlos. Como antes, se identificó IDA y Gly en ambos experimentos. Debido probablemente a la corta duración del experimento, no se detectó ácido oxámico con HB, pero sí se observó con 0,5/HB, aunque en cantidades mucho menores que las encontradas con P25 (Figura 3.7, sección 3.3.3). En forma similar, se obtuvieron bajas cantidades de ácido glicólico con 0,5/HB a 4 horas de irradiación (no mostrado). Las Figuras. 5.14 y 5.15 muestran los perfiles de IDA y Gly durante el tiempo de irradiación para P25, HB y 0,5/HB.

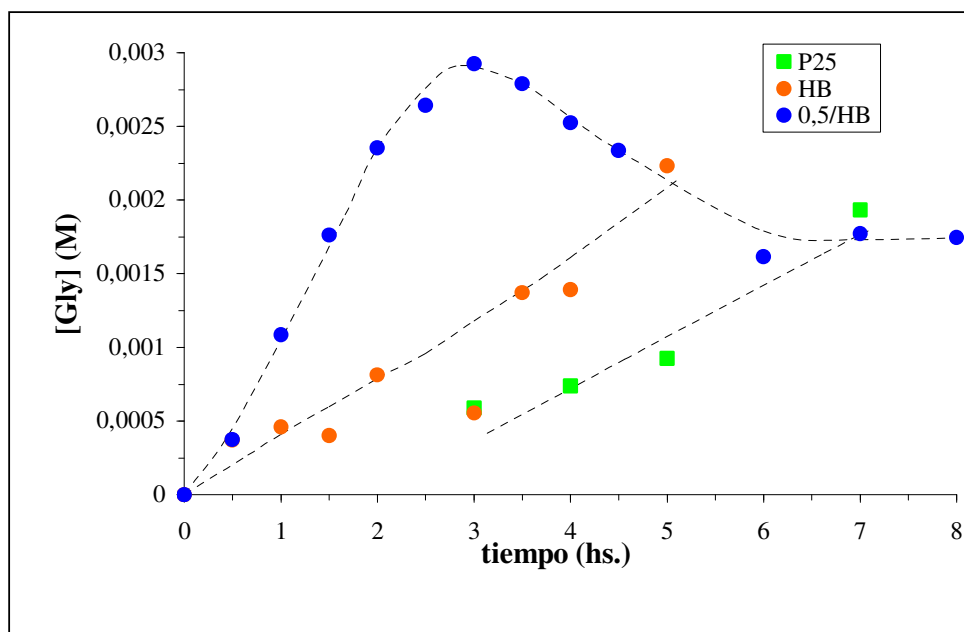
La comparación entre HB y P25 muestra que IDA se forma a velocidades similares con ambos catalizadores, pero en HB la formación de este compuesto aumenta hasta las 2 hs. de reacción permaneciendo constante hasta por lo menos las 4 horas (Figura 5.14). Sin embargo, como puede observarse en la Figura 3.7, la producción de Gly comienza en P25 después de las 2 horas, mientras que con HB se produce a partir del comienzo. Esto parece

indicar que con HB, en ese período de tiempo, una parte del IDA producido se degrada a Gly, lo que no ocurre con P25.



**Figura 5.14.** Comparación de la evolución de IDA durante la DFC de NTA con las muestras de P25, HB y 0,5/HB.

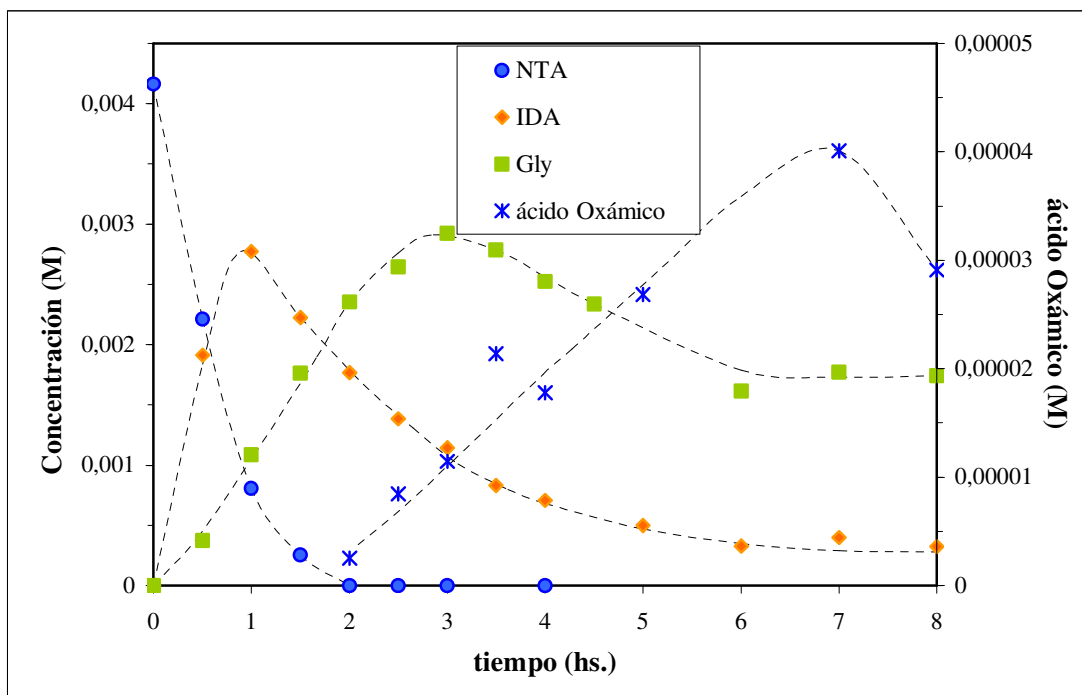
Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 3.7.



**Figura 5.15.** Comparación de la evolución de Gly durante la DFC de NTA con las muestras de P25, HB y 0,5/HB.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 3.7.





**Figura 5.16.** Evolución y decaimiento de los intermediarios durante la degradación fotocatalítica de NTA con 0,5/HB.

Otras condiciones experimentales: idénticas a las de la Figura 3.7.

La Figura 5.16 muestra la degradación de NTA y la evolución de intermediarios con 0,5/HB. La comparación de las Figuras 3.7 y 5.16 indica que la mejor eficiencia para la degradación de los intermediarios de NTA se obtuvo con 0,5/HB y que el proceso ocurre en forma similar en P25 y 0,5/HB con algunas diferencias que se detallan a continuación: 1) con 0,5/HB se registró primer orden en el decaimiento de NTA y IDA (no se puede decir nada acerca de Gly debido a que no se conoce cómo evoluciona este compuesto a tiempos de irradiación más largos); 2) a diferencia de P25, Gly se produce en 0,5/HB (y, como se dijo antes, también en HB puro) desde el comienzo de la reacción; 3) como en el caso de P25, el ácido oxámico se produce linealmente en bajas concentraciones, comenzando a las 2 horas, con un valor máximo a 7 horas (alrededor de 0,04 mM), pero sin el período de inducción observado en ese caso. No se midió amonio en el sistema, pero seguramente debe formarse, así como otros compuestos no detectados o evaluados. Aunque los intermediarios son los mismos, sugiriendo un mecanismo similar para los tres catalizadores, procediendo predominantemente a través de la ruta I y/ó IIIa del esquema 3.1, el grado de formación y degradación durante la reacción fotocatalítica de éstos es

dependiente del catalizador empleado. Theurich y col. [25] publicaron un comportamiento similar en la DFC de 4-CP con HB y P25.

#### **5.3.4.1. Resultados de COT**

Luego de 24 horas de irradiación, el COT se redujo en un 84 % con P25, mostrando un grado de mineralización razonable para este compuesto. Comparativamente, los datos de COT obtenidos con los tres catalizadores en las primeras 4 horas de irradiación indican que la mineralización es muy difícil en todos los casos, alcanzando valores similares para los tres catalizadores (30, 40 y 43 % para P25, HB y 0,5HB, respectivamente).

#### **5.4. CONCLUSIONES**

Se estudió la actividad fotocatalítica de las muestras platinizadas de TiO<sub>2</sub>. Como se observa generalmente, la actividad fotocatalítica no puede relacionarse con el cambio de las propiedades fisicoquímicas; por el contrario, esto es fuertemente dependiente del tipo de sustrato a ser transformado. Como regla general, el Pt en bajas cantidades en la superficie del fotocatalizador promueve un aumento de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>; sin embargo, hay una concentración óptima para un mejor comportamiento del catalizador, también fuertemente dependiente de la naturaleza química del sustrato. Es importante entonces que antes de utilizar Pt-TiO<sub>2</sub> para un tratamiento fotocatalítico, se realice una prueba de tratabilidad para evaluar si existe un mejoramiento real de la eficiencia que justifique el uso de un metal de tan alto valor.

La comparación de las muestras comerciales P25, HB y PC50 indica que la degradación de NTA y las eficiencias cuánticas iniciales obtenidas para EDTA fueron siempre mayores sobre HB. Esto puede atribuirse a la mayor superficie de este catalizador, lo cual permitiría que una mayor cantidad de moléculas de EDTA y NTA se adsorban a la superficie de HB y posiblemente también se produzca una mayor fotogeneración de especies oxidantes. Para ambos sustratos se encontró que los catalizadores con un contenido de Pt de 0,5 % (p/p) fueron más activos que aquellos con 1% (p/p) de ese metal. Para NTA, la muestra 0,5/HB fue la más activa y la platinización mejoró la actividad en todos los casos. Se observó, además, un cambio en el régimen cinético, de orden cero en HB puro a un primer orden en 0,5/HB para la degradación de NTA e IDA. Sin embargo, a partir de los intermediarios identificados, se sugiere que el mecanismo de DFC de NTA es el mismo con los tres catalizadores. No se logró comprobar un comportamiento cinético de tipo Langmuirino para EDTA con 0,5/P25 y 1/P25 en el rango de concentraciones

estudiado, debido a que en ese rango todas las DFC fueron de orden uno o intermedio y, probablemente, no se alcance la saturación de la velocidad de degradación. La DFC de EDTA 3,7 mM fue de orden cero en P25 puro mientras que en 0,5/P25 y 1/P25 fue de 1° orden, lo cual demuestra un cambio en el orden de reacción en las muestras platinizadas como se observó para la DFC de NTA 5 mM con TiO<sub>2</sub> platinizados.

### 5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] Pichat, P.; Mozzanega, M. N.; Disdier, J.; Herrmann, J. M. *Nouv. J. Chim.*, **6**, 559-64 (1982).
- [2] D. Bockelmann, M. Lindner, D. Bahnemann, in: E. Pelizzetti (Ed.), *Fine Particles Science and Technology, NATO-ASI Series 3, High Technology*, Vol. 12, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 675, (1996).
- [3] B. Sun, A.V: Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir* **19**, 3151-3156, (2003).
- [4] M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, E. Gulari, *Chem. Engineering Journal* **97**, 241, (2004).
- [5] Herrmann, W. Mu, P. Pichat, M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, R. Manuel, (Eds.). *Heterogeneous Catalysts and Fine Chemicals II*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [6] J. Chen, D.F.Ollis, W.H. Rulkens, H.Bruning, *Wat. Res.* **33** N°3, 661, (1999).
- [7] Ch. Mou Wang, A. Heller, H. Gerischer; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5230, (1992).
- [8] J. Yang, Y. Kim, Y. Shul, C. Shin, T. Lee; *Appl. Surf. Science* 121/122, 525, (1997).
- [9] Y. Li, G. Lu, S. Li; *Appl. Cat. A: General* **214**, 179, (2001).
- [10] Moonsiri, M.; Rangsunvigit, P.; Chavadej, S.; Gulari, E. *Chemical Engineering Journal*, **97**, 241, (2004).
- [11] M. Blount, J. Buchholz, J. Falconer; *J. of Catal.* **197**, 303, (2001).
- [12] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse; *Aust. J. Chem.* **39**, 757, (1986).
- [13] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 247, (2002).
- [14] S. L Andrianirinaharivelo, J.-F. Pilichowski, M. Bolte, *Transition Met. Chem.*, **18**, 37, (1993).
- [15] C. A. Emilio, R.T. Gettar, M.I. Litter, *Journal of Applied Electrochemistry* **35**, 733, (2005).
- [16] M. Koudelka, J. Sánchez, J. Augustynski; *J. of Phys. Chem.*, **86** N°22, (1982).

- 
- [17] D. N. Furlong, D. Wells, W. H. F. Sasse, *J. of Phys. Chem.*, **89** N°4, 626, (1985).
- [18] E. Pellizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta*, **38**, 47, (1993).
- [19] J.-M. Herrmann, C. Guillard, J. Disdier, C. Lehaut, S. Malato, J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environ.* **35**, 281, (2002).
- [20] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, **C. A. Emilio**, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, **148**/1-3, 225-233 (2002).
- [21] H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **38** No. 1, 3, (1993).
- [22] J. Kiwi, M. Grätzel; *J. Phys. Chem.*, **88**, 1302, (1984).
- [23] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78, 3659, (1982).
- [24] F.B. Li, X.Z. Li, *Chemosphere* **48**, 1103, (2002).
- [25] J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann, *Langmuir* **12**, 6368, (1996).

## ———— Capítulo 6

---

# Uso de Técnicas Quimiométricas para el Modelado y la Optimización Experimental de la Degradación Fotocatalítica de EDTA y NTA

### 6.1. INTRODUCCIÓN

En sistemas complejos como las TAOs, en los que intervienen muchas variables experimentales (tales como concentraciones de cada componente químico, temperatura, longitud de onda de irradiación, múltiples caminos de degradación, etc.), y para los cuales no existen aún teorías derivadas de leyes fundamentales que expliquen su comportamiento, las técnicas quimiométricas pueden resultar de suma utilidad. Estas técnicas permiten diseñar apropiadamente los experimentos (ver sección 6.2) y reducir su número. Además, son una herramienta para la interpretación de fenómenos multivariados pudiendo dar una interpretación y describir modelos estadísticos a partir de los resultados obtenidos [1,2,3,4,5].

Generalmente, la optimización de los parámetros de un proceso dado se realiza variando sistemáticamente un parámetro a la vez, (procedimiento conocido como *ovatt* ('one variable at time'), mientras que los demás se mantienen constantes. Debido a que generalmente los sistemas multivariados tienen variables asociadas, la optimización de los parámetros de un proceso dado no se puede realizar variando sistemáticamente un parámetro a

la vez mientras que los demás se mantienen fijos. Esa metodología es inapropiada para predecir las mejores condiciones de un proceso pues la interacción entre las variables impide acercarse eficientemente al óptimo verdadero. Una alternativa es el uso de diseños experimentales fundamentados en métodos quimiométricos que permiten la optimización de sistemas fotocatalíticos [6,7,8,9] y contribuyen a mejorar las condiciones de trabajo para posteriores aplicaciones tecnológicas.

Respecto del análisis de los resultados de un diseño, los métodos clásicos como el ANOVA (*analysis of the variance*) y MANOVA (*multiple-way analysis of the variance*) permiten señalar las variables que tienen importancia estadística en la descripción del fenómeno estudiado, y pueden encontrarse las asociaciones y correlaciones que sean de importancia. El objetivo principal (no siempre alcanzable) es lograr el modelado del sistema en estudio. Sin embargo, estas técnicas permiten estudiar sólo modelos estadísticamente lineales, por lo cual en este trabajo se ha empleado también otra técnica muy difundida hoy en día para elaborar modelados empíricos: las Redes Neuronales Artificiales (ANNs). Aunque el resultado final de las ANNs no es una ecuación que describe el modelo, se pueden obtener relaciones gráficas (superficies de respuestas) que permiten estudiar la dependencia del sistema según el comportamiento de sus variables [10].

El objetivo de nuestro trabajo no fue modelar el sistema a través de ecuaciones, porque las mismas sólo serían estrictamente válidas bajo condiciones de trabajo idénticas a las nuestras (especialmente, diseño del reactor y flujo fotónico). De modo que, en nuestro caso, las ANNs fueron una herramienta para comprender mediante relaciones gráficas la relación entre las variables estudiadas y su influencia sobre la eficiencia del sistema.

En esta tesis se utilizó el análisis por MANOVA para un entendimiento preliminar del sistema (DFC de EDTA y NTA), mientras que para un estudio más detallado y para obtener un modelado empírico, se utilizaron redes neuronales artificiales. Para ello, los diseños experimentales que se emplearon fueron *full factorial* y *Doehlert* respectivamente. Dado que un número alto de factores aumenta significativamente el número de experimentos a ser realizados, para el análisis se descartaron las variables no significativas. Así, e

n ambos casos, las variables de estudio (factores), se redujeron a tres por ser las de influencia estadísticamente más significativas en la DFC.

## **6.2. CONCEPTOS TEÓRICOS**

A continuación se explicarán los conceptos quimiométricos utilizados en esta tesis.

### **6.2.1. Diseño de experimentos**

**Objetivo:** El diseño experimental propone obtener la optimización de un proceso con un mínimo de experimentos.

**Alcances:**

- 1- Describir la serie de experimentos que será llevada a cabo con la intención de desarrollar un modelo.
- 2- En la optimización de procesos, se aplica para determinar las condiciones que son requeridas para obtener un resultado óptimo.

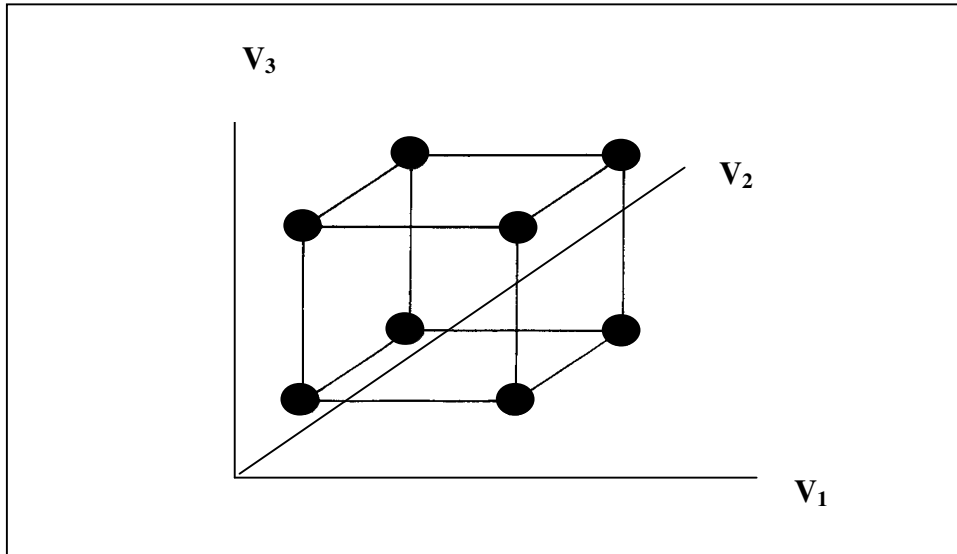
#### **6.2.1.1. Diseño experimental full factorial de dos niveles [1,2]**

Este diseño permite calcular un modelo para probar si ciertos factores (variables de estudio) o interacciones entre dos o más factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la respuesta (el resultado que se desea probar) y estimar la magnitud del efecto. La ventaja de este diseño es que el mismo es ortogonal<sup>1</sup> por lo cual los coeficientes del modelo desarrollado son independientes. Es decir, el diseño para k factores con n niveles (n valores para cada una de las variables) consiste en realizar todas las combinaciones posibles de los niveles de cada uno de los factores considerados.

El diseño para tres factores con dos niveles cada uno, por ejemplo, puede ser representado como se muestra en la Figura 6.1.

---

<sup>1</sup> significa que la matriz de diseño es matemáticamente ortogonal y se puede probar que un diseño de este tipo es óptimo.



**Figura 6.1.** *Diseño full factorial de dos niveles para tres factores.*

Si todos los factores poseen dos niveles, el número de experimentos requeridos ( $N$ ) está dado por la ecuación 6.1

$$N = 2^k \tag{6.1}$$

donde  $k$  es el número de factores.

Sin embargo, puede ocurrir que se desee estudiar los distintos factores con distintos niveles, de modo que en ese caso el número de experimentos viene dado por:

$$N = a^n b^k \dots c^x \tag{6.2}$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los distintos niveles y  $n$ ,  $k$ ,  $x$  son los números de factores estudiados a ese nivel. En este último caso, el diseño ya no será de dos niveles y se volverá muy ineficiente a menos que el número de variables sea muy bajo.

La limitación del diseño *full factorial de dos niveles* es que el mismo prevé un número muy alto de experimentos cuando se desean estudiar más de 4 ó 5 factores.

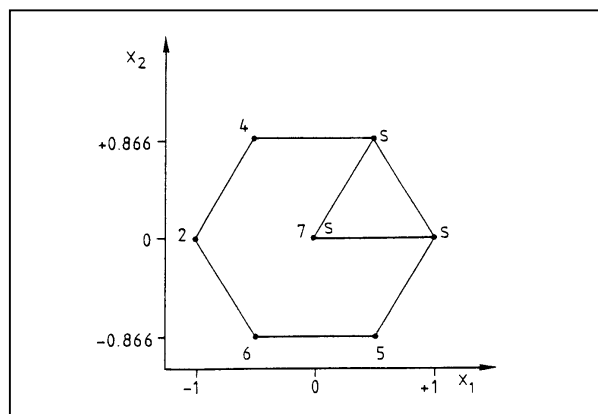


### 6.2.1.2. Diseño experimental Doehlert o diseño de celda uniforme [1,2]

Cuando es necesario trabajar con más de 2 niveles para describir relaciones no lineales entre variables, el diseño *full factorial* prevé valores muy altos para el número de experimentos y, por lo tanto, se pueden usar otros diseños como el *Doehlert* el cual es mucho más eficiente.

Las ventajas del diseño *Doehlert* con respecto a *full factorial*, son: a) economía en la cantidad de experimentos a realizar (por ejemplo, para 3 variables con 3, 5 y 7 niveles son necesarios solamente 13 experimentos); b) asegura que la región experimental a muestrear sea homogénea ya que los puntos del diseño están uniformemente espaciados en la región de interés; c) los niveles de cada factor no son iguales para todas las variables; d) permite extender el ámbito de una nueva variable simplemente realizando medidas adicionales y aprovechando medidas previas, lo cual no es posible con otros diseños (por ejemplo, con *full factorial*).

Para dos factores ( $x_1$  y  $x_2$  en la Figura 6.2), este método genera el diseño a partir de tres puntos que forman un triángulo equilátero (este triángulo equilátero se denomina *simplex*). Sustrayendo cada punto de otro, se obtiene un conjunto de siete puntos que forman un hexágono regular con un punto central como el que se muestra en la Figura. En este caso el factor  $x_1$  tendrá 5 niveles y el  $x_2$  3.



**Figura 6.2.** Representación esquemática del diseño Doehlert para dos factores (hexágono).

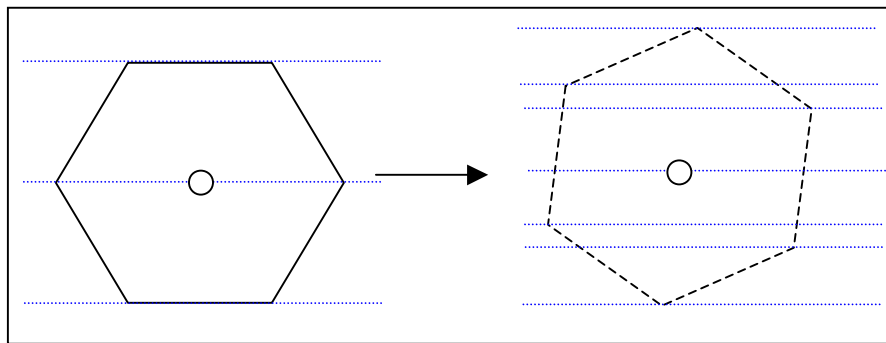
*Los puntos que generan el simplex están marcados con S.*

En este diseño, el número de experimentos (N) está dado por la ecuación 6.3:

$$N = d^2 + d + 1 \tag{6.3}$$

donde  $d$  = número de factores (que también determina las dimensiones del diseño).

Para más de tres factores, el número de niveles que prevé este diseño es: 3 para uno de ellos, 5 para otro y 7 para todos los restantes. De modo que, como se ha mencionado anteriormente, permite asignar un mayor número de niveles a las variables que necesitan más descripción o asignar menor número de niveles a las variables dificultosas de cambiar. Sin embargo, si se necesitan más de tres niveles en una variable particular, se puede “rotar” ligeramente el sistema y obtener hasta un máximo de 7 niveles, como se muestra en la Figura 6.3.



**Figura 6.3.** Rotación del sistema para obtener más niveles en el diseño Doehlert.

*Las líneas punteadas en azul representan los niveles antes y después de una rotación de 45°.*

## 6.2.2. Análisis de la Varianza

### 6.2.2.1. Conceptos básicos de MANOVA [1,2,11].

Un resultado estadísticamente significativo es una medida estimada del grado de representatividad del mismo dentro de una población de datos. La variabilidad de un conjunto de datos es debida parcialmente a errores al azar, pero si un factor introduce alguna influencia en las medidas, esta influencia aparecerá como un error sistemático. El análisis de la varianza (ANOVA) permite encontrar la influencia de los factores significativos en las medidas analizadas así como la interacción entre las variables estudiadas. Existe interacción (o asociación) entre dos o más factores, cuando el efecto de un factor sobre la respuesta depende

del nivel de otro. Las interacciones pueden ocurrir entre más de dos factores y esto introduce una fuente adicional de varianza [11]. De acuerdo a Scheffe [11], ANOVA se define como una técnica estadística para analizar medidas que dependen de muchos tipos de efectos operando simultáneamente y revelar la significación estadística de los factores estudiados. Cuando solamente se estudia un efecto simple, el procedimiento es llamado *one-way* ANOVA, pero si se están analizando muchos factores al mismo tiempo, el proceso es llamado *multiple-way*, ANOVA múltiple o MANOVA.

### 6.2.2.2. Regresión múltiple [12]

El análisis de una regresión es el proceso mediante el cual se determina cómo una variable “y” (variable dependiente), está relacionada con una o más variables  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (variables independientes).

El modelo de regresión más comúnmente utilizado es el modelo de regresión lineal:

$$y_j = \beta_0 + \beta_1 x_{1j} + \beta_2 x_{2j} + \dots + \beta_n x_{nj} + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, m; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6.4)$$

donde m es el número observaciones (datos) y n es el número de parámetros. Los  $\varepsilon_j$ 's son los errores de predicción del modelo los cuales son independientes e idénticamente distribuidos como una distribución normal.

Una de las mayores cualidades de las regresiones múltiples es que posibilitan determinar las propiedades estadísticas de los parámetros estudiados y conformar un modelo.

### 6.2.2.3. Varianza [1,2,11,12]

El análisis de la varianza o (ANOVA) es primariamente un método para identificar cuales de los  $\beta$ 's en un modelo lineal no son cero, lo cual equivale a preguntar ¿la presencia de alguno de los factores tiene algún efecto en la respuesta? Las estimaciones de los  $\beta$ 's se encuentran por estimación de cálculos de cuadrados mínimos.

Por otro lado, los valores ajustados ( $\hat{y}$ ) son aquellos que, en un modelo calculado, representan el valor de la respuesta acorde a los mínimos cuadrados con respecto a los valores

observados. Las diferencias entre los valores de la variable dependiente observados (o medidos) ( $y_j$ ) y los valores ajustados se denominan residuos ( $r_j$ ):

$$r_j = y_j - \hat{y}_j \quad (6.5)$$

Siendo:

$$\hat{y}_j = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^n \hat{\beta}_i x_{ij} \quad (6.6)$$

$\hat{\beta}_i$  son los valores estimados de los  $\beta_i$  de 6.4.

Los residuos se relacionan con  $\sigma^2$ , la varianza de los  $\epsilon_j$ 's, de modo que podemos estimar  $\sigma^2$  a través de los datos por medio de los cuadrados medios ( $S^2$ ) que en este caso particular estimará la varianza del error:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (y_j - \hat{y}_j)^2}{m - (n + 1)} = \frac{\text{RSS}}{v} \quad (6.7)$$

donde  $m$  es el número total de datos u observaciones y  $n$  es el número de parámetros del modelo el numerador se denomina comúnmente suma de cuadrados de los residuos (RSS) y el denominador son los grados de libertad de los residuos ( $v$ ).

Supongamos que para un determinado conjunto de datos ajustamos un modelo lineal particular, que llamaremos  $\Omega_1$ . La varianza de los  $\epsilon_j$ 's,  $\sigma^2$ , puede estimarse de acuerdo a:

$$S_1^2 = \frac{\text{RSS}_1}{v_1} \quad (6.8)$$

donde  $\text{RSS}_1$  y  $v_1$  son la suma de cuadrados de los residuos y los grados de libertad de los residuos, respectivamente. Esta es una estimación válida aun si algunos o todos los  $\beta_i$ 's son cero.

Si queremos investigar cuales  $\beta$ 's son cero, debemos ajustar otro modelo  $\Omega_0$ , en el cual esos  $\beta$ 's y sus correspondientes variables independientes están ausentes. De modo que podemos obtener otra estimación de la varianza para ese modelo  $\Omega_0$ , de acuerdo a:

$$S_0^2 = \frac{RSS_0}{v_0} \quad (6.9)$$

donde  $RSS_0$  y  $v_0$  son la suma de cuadrados de los residuos y los grados de libertad de los residuos respectivamente para el modelo  $\Omega_0$ .

Si los  $\beta$ 's que están ausentes en  $\Omega_0$  son realmente cero, entonces ambas estimaciones de  $\sigma^2$ ,  $S_0^2$  y  $S_1^2$ , son válidas y deben ser aproximadamente iguales. En otro caso, si algunos de los  $\beta$ 's que están ausentes en  $\Omega_0$  no son realmente cero, entonces  $S_1^2$  es aún válida para estimar  $\sigma^2$  pero  $S_0^2$  tenderá a ser mayor que  $\sigma^2$ . En principio entonces, podemos comparar  $S_0^2$  con  $S_1^2$ . Si  $S_0^2$  es relativamente mayor que  $S_1^2$ , entonces algunos de los  $\beta$ 's ausentes no son cero y  $\Omega_0$  es un modelo insatisfactorio. Si  $S_0^2$  y  $S_1^2$  son similares, esto sugiere que  $\Omega_0$  es un modelo satisfactorio.

Una comparación mucho mejor se realiza calculando una tercera estimación de  $\sigma^2$  de acuerdo a:

$$S_E^2 = \frac{ESS}{v_E} \quad (6.10)$$

donde  $ESS$  es la suma extra de los cuadrados y  $v_E$  los grados extra de libertad calculados como  $ESS = RSS_0 - RSS_1$  y  $v_E = v_0 - v_1$  respectivamente.

La ventaja de  $S_E^2$  sobre  $S_0^2$  es que la primera es más sensible a los  $\beta$ 's ausentes que no son cero debido a que la diferencia es más sensible.

Las varianzas pueden compararse utilizando una prueba de hipótesis nula ("test de hipótesis", en este caso, el "F test") para analizar si un factor tiene algún efecto en el comportamiento del modelo (o sea, en las respuestas). El "F test" es uno de los posibles ensayos de hipótesis, definido como  $F = S_1^2/S_2^2$ , siendo  $S_1$  y  $S_2$  las desviaciones estándar

comparadas (con  $S_1 > S_2$ ). Realizamos ahora el test de hipótesis. Queremos evaluar si:  $\Omega_0$  es adecuado o no (o sea  $\Omega_0 = \Omega_1$  ó  $\Omega_0 \neq \Omega_1$ ). Si el test de hipótesis indica que  $\Omega_0$  no es el adecuado, entonces se utiliza  $\Omega_1$ .

$$F = \frac{S_E^2}{S_1^2} = \frac{ESS/v_E}{RSS_1/v_1} \quad (6.11)$$

Si  $\Omega_0$  es un modelo adecuado, F debe ser aproximadamente 1 mientras que si  $\Omega_0$  no lo es, F será mayor que el valor crítico de F para una confiabilidad  $\alpha$  y  $v_E$  y  $v_1$  grados de libertad.

El F test permite comparar un efecto determinado con el residuo y determinar si las distribuciones son similares entre sí o no. Si las distribuciones son similares, entonces el efecto no es significativo, por el contrario si las distribuciones no son similares el efecto es significativo.

#### 6.2.2.4. Tabla

Los resultados del análisis de la Varianza se resumen frecuentemente en una tabla típica ANOVA (o MANOVA) similar a la Tabla 6.1, en la cual se resumen los cálculos para dos tratamientos (o factores) distintos (1 y 2), con niveles l y k respectivamente, y donde  $v_r$  representa los grados de libertad de los residuos y  $v_t$  los grados de libertad totales. En esa tabla se muestran principalmente los parámetros que se describirán a continuación. Algunas de las ecuaciones utilizadas para calcularlos se han mostrado en esta sección con anterioridad y se muestran para un caso particular.

**Efecto df:** grados de libertad (v);

**RSS:** suma de cuadrados debida al efecto estudiado;

**Efecto MS:** cuadrados medios ( $S^2$ );

**F test:** test que compara las varianzas;

**Nivel p:** valor experimental de  $\alpha$ . En general y en nuestro caso particular el valor de referencia crítico es  $p < \alpha = 0,05$ .

Efecto	Efecto $df$	Efecto MS	Test F	Nivel p
Factor 1	$v_1=l-1$	$S_1^2=RSS_1/(l-1)$	$S_1^2/S_R^2$	
Factor 2	$v_2=k-1$	$S_2^2=RSS_2/(k-1)$	$S_2^2/S_R^2$	
Residuos	$v_t= t-[(k-1)+(l-1)]$	$S_R^2=RSS_R/r$	$S_R^2/r$	
Total	$v_t=nkl-1$	$RSS_T$		

**Tabla 6.1.** Tabla MANOVA para dos o factores (1 y 2), con niveles  $l$  y  $k$  respectivamente.

El *software* descrito en la sección experimental realiza los cálculos y los resume en una tabla de este tipo, con lo cual la tarea se simplifica reduciéndose al análisis de los resultados mostrados en la tabla.

### 6.2.3. Redes Neuronales Artificiales (ANNs) [4]

El análisis de los datos por MANOVA permite estimar solamente una relación estadísticamente lineal para las variables, esto es, lineal en los coeficientes  $\beta_i$  del modelo. Si el sistema no es lineal y no se puede linealizar, una descripción más detallada requiere más niveles y otras herramientas analíticas.

Las ANNs imitan el funcionamiento de una red neuronal natural, y usan un esquema compuesto de neuronas y canales para propagar la información (ver Figura 6.4). El número de capas, la cantidad de neuronas en cada capa, y la forma en que se conectará cada capa y cada neurona entre sí se denomina arquitectura de la red. La arquitectura de la red “*back propagation of errors*” (BPE), utilizada en esta tesis para la DFC de EDTA y NTA, puede ser construida con múltiples capas de neuronas, pero la combinación de tres capas, una de entrada (*input*), una oculta (*hidden*) y una de salida (*output*) son suficientes para resolver gran variedad de problemas. El número de neuronas en la capa *input* está determinado por el número de variables *input*, y, análogamente, el número de neuronas de la capa de salida está determinada por el número de variables *output*. La arquitectura completa, con el número de capas *hidden* y su correspondiente número de neuronas en cada una, se determina usualmente por prueba y error. Las conexiones en la red están establecidas solamente entre diferentes capas y nunca entre neuronas de una misma capa.

El “entrenamiento” de la red consiste en disminuir el error medio cuadrático entre la predicción de la ANNs y la medición experimental para un conjunto de experimentos dados.

Durante el mismo, la información es introducida en la capa *input*, desde donde se distribuye a todas las neuronas de la capa *hidden*.

La suma “pesada” (*Net*) de las señales que llegan a cada neurona se describe por la Ec. 6.12:

$$\text{Net}_j^l = \sum_{i=1}^m w_i^l x_i^l \quad (6.12)$$

donde  $w$  son los pesos de partida,  $x_i$  son las señales (expresadas como un vector multidimensional  $X$ ),  $l$  es el número de capas,  $j$  el número de neurona,  $i$  identifica la variable de entrada (*input*) y  $m$  es el número total de variables (*inputs*) del modelo estudiado.

En el presente caso, los pesos de partida “ $w$ ” para la etapa de entrenamiento fueron establecidos al azar en el rango  $-1 < w < 1$ . Los valores *Net* son modificados luego por una función matemática de transferencia. Como esta función puede ser lineal o no lineal, la ANNs tiene la capacidad de responder también a fenómenos no lineales. En nuestro caso, usamos la función de transferencia sigmoidea dada por la Ec. 6.13:

$$\text{OUT}(\text{NET}) = [1 + \exp(\alpha(a - \text{Net}))]^{-1} \quad (6.13)$$

donde  $\alpha$  y  $a$  son constantes relacionadas con la función de transferencia [4] y *OUT* es la señal de salida.

La derivada de la función de transferencia (Ec. 6.13), de la cual dependen los cálculos subsiguientes, tiene una expresión general de la forma  $f'(x)=f(x).(1-f(x))$  que permite un cálculo muy rápido (ver más abajo). Subsecuentemente, la información es transferida a la siguiente capa, donde un proceso similar produce un nuevo *output*, el cual puede ser el *input* para otra capa o el resultado final.

En la etapa de entrenamiento, el valor de salida de la red es comparado con el valor verdadero (medido) de un conjunto de experimentos con los cuales se entrena la red (conjunto de aprendizaje o *learning set*) y los pesos  $w$  son corregidos hasta mejorar el *output* con el objeto de alcanzar la convergencia. Durante el entrenamiento, la matriz de datos es pasada a través de la red muchas veces; cada ciclo de pasaje de los datos es llamado “época”.



El ajuste de los pesos  $w_i$  se realiza utilizando un algoritmo ‘*gradient descent*’ del cual la forma más general está dada por la Ec. 6.10.

$$\Delta w_{ji}^l = \eta \delta_j^l \text{out}_i^{l-1} + \mu \Delta w_{ji}^{l(\text{previo})} \quad (6.14)$$

donde:  $\Delta w$  es el cambio del peso para una determinada neurona,  $j$  el número de neurona,  $l$  es el número de capa, e  $i$  es una de las entradas de la neurona.  $\delta_j^l$  es el error introducido por la correspondiente neurona. El parámetro  $\eta$ , llamado velocidad de aprendizaje, determina la velocidad de cambio de los pesos, mientras que el *momento* ( $\mu$ ) amortigua la corrección más reciente para evitar cambios súbitos de un objeto a otro. Los valores de  $\eta$  y  $\mu$  deben ser ajustados empíricamente para optimizar la eficiencia del cálculo.

El concepto “convergencia” significa que, luego de muchas épocas (usualmente miles), la red se aproxima progresivamente al valor de referencia medido con un error razonable de desviación. Durante el entrenamiento, puede no alcanzarse la convergencia, lo cual depende de la configuración de la red y de la estructura del lote de datos.

El error de la convergencia durante el proceso de entrenamiento es comprobado por una función de evaluación (*cost function*), la que, en nuestro caso, está dada por la Ec. 6.15, que es la suma de las diferencias cuadráticas entre los valores de la capa de salida, y los resultados experimentales ‘ $y$ ’, donde  $n$  es el número de objetos. Este error depende también de  $\eta$  y  $\mu$  (aunque no figura en forma explícita en la Ec. 6.15).

$$\text{RMSE} = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n (y_i - \text{Out}_i)^2} \quad (6.15)$$

Una vez que la red ha sido entrenada, los pesos ‘ $w$ ’ permanecen inalterados, y su capacidad para la predicción se prueba contra un nuevo conjunto de experimentos independientes (‘*test set*’). Usualmente, las aproximaciones (errores) durante el entrenamiento, descienden continuamente a través de sucesivas épocas. Sin embargo, los errores de

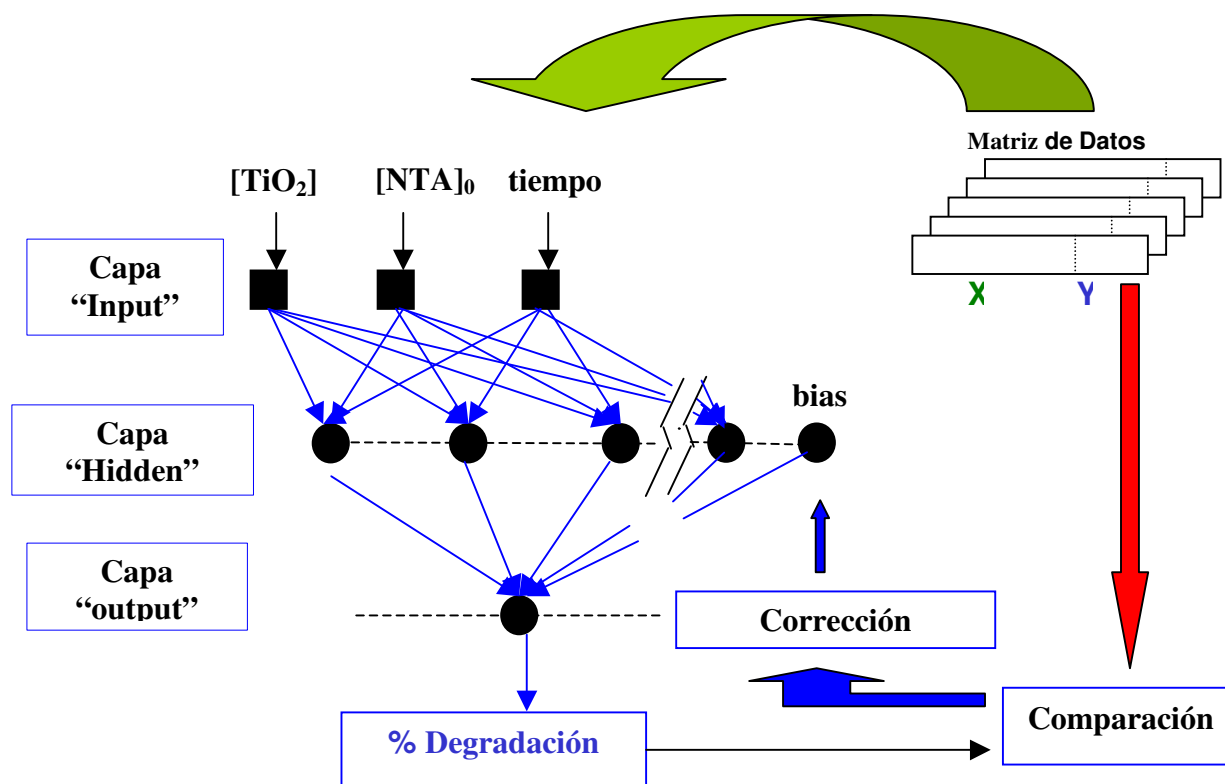
predicción, después de una disminución inicial, tienden a aumentar progresivamente con el número de épocas utilizadas durante el entrenamiento.

El número apropiado de épocas para culminar el entrenamiento se encuentra a través de un compromiso entre esos dos tipos de errores. El RMSE (error medio cuadrático) calculado a partir de datos del *'test set'* sirve para evaluar la capacidad de predicción de la ANNs y su exactitud.

La descripción completa de los cálculos y programado de la red neuronal pueden encontrarse en los artículos [4,5,13].

Luego del entrenamiento de la red y habiéndose alcanzado una exactitud aceptable, es posible obtener un gran número de predicciones simulando resultados a través de valores de entrada que se encuentren dentro del dominio experimental del conjunto de datos utilizados para el entrenamiento. De este modo, es posible estudiar el comportamiento del sistema y su dependencia con cada una de las variables y realizar el modelado empírico de los sistemas estudiados.

El siguiente es un esquema de una ANNs del tipo *"back propagation of errors"* utilizada en el modelado empírico de la DFC de NTA, como se verá después.



**Figura 6.4.** Arquitectura de una ANNs del tipo “back propagation of errors” con tres neuronas de entrada y una de salida utilizada para la DFC de NTA. Para EDTA la arquitectura fue similar pero con 4 neuronas de salida. Etapa de entrenamiento.

### 6.3. TRABAJOS PUBLICADOS EN TAOs UTILIZANDO HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS

Las herramientas quimiométricas mencionadas en la sección anterior no han sido aplicadas frecuentemente para entender el comportamiento de sistemas TAOs y para la optimización de las condiciones experimentales. En años recientes, unas pocas publicaciones reportan su uso en estos sistemas. Por ejemplo, Paterlini y col. [6] utilizaron análisis multivariado para optimizar las condiciones experimentales de la degradación de tres herbicidas por medio de la reacción de ferrioxalato/ $H_2O_2$ . Se utilizó una metodología de superficies de respuesta para evaluar el rol de las distintas concentraciones de  $FeOx$  y  $H_2O_2$  y, en particular, para definir el rango de concentraciones más eficiente para la degradación de los herbicidas. Para ello, los autores utilizaron un diseño experimental del tipo “central compuesto” (que no se explicará aquí), que generó 12 experimentos para cada herbicida.

Similarmente, Fernández y col. [8] estudiaron la decoloración y mineralización por FH con  $\text{TiO}_2$  del colorante azoico Orange II. Para ello, evaluaron el efecto de la variación del pH y agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando un diseño experimental multivariado. El estudio permitió encontrar las condiciones óptimas de pH y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la DFC del colorante, utilizando un diseño factorial de dos niveles para cada variable, que generó 11 experimentos. Danion y col. [7] describieron matemáticamente la actividad fotocatalítica de un reactor de fibra óptica con  $\text{TiO}_2$  fijado en sus paredes. Utilizando un diseño experimental del tipo “compuesto” (que tampoco se explicará) con dos variables (longitud y espesor del filme de  $\text{TiO}_2$ ), determinaron los valores óptimos de esos dos parámetros mediante la realización de superficies de respuesta luego de realizar 11 experimentos. Amat y col. [9] estudiaron la DFC homogénea y heterogénea de 2,4-xilidina fotosensibilizada con 2,4,6-trifenilpirilio. Para ello, realizaron un diseño experimental del tipo Doehlert en el que las variables de estudio fueron la concentración de xilidina (3 niveles) y el fotocatalizador (5 niveles), con un total de 7 experimentos. Bessa y col. [14] evaluaron la reducción del COT en contaminantes presentes en aguas provenientes de la industria del petróleo por medio de UV/ $\text{TiO}_2$ . Se investigó el efecto de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de la concentración de COT inicial mediante un diseño experimental del tipo *full factorial* de tres factores con tres niveles cada uno. Pérez y col. [15] estudiaron la degradación de un efluente de celulosa usando un diseño experimental tipo factorial que resultó en la realización de 15 experimentos. Se variaron simultáneamente el pH, la cantidad de catalizador y la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (todas con dos niveles) para establecer la influencia de cada variable en la remoción de COT. Kunz y col. [16] estudiaron la eficiencia de degradación de EDTA (1 mM) con un reactor fotoquímico activado por microondas en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando un diseño experimental de tipo factorial con dos variables: pH y relación  $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{EDTA}$ . En ese diseño, cada variable constó de tres niveles lo cual significó la realización de 6 experimentos en total.

Por su parte, Toma y col. [17] analizaron la transformación de óxidos de nitrógeno sobre  $\text{TiO}_2$  mediante el análisis con ANNs. Construyeron una ANNs (del tipo llamado *feed forward*) con el objeto de encontrar la masa, la superficie expuesta y el tiempo de exposición del catalizador óptimos para la reacción mencionada. En ese estudio fueron necesarios 488 experimentos. Se verá que en nuestro caso, dado que se realizó un diseño experimental previo,

el número de experimentos para el análisis quimiométrico fue mucho menor (ver tablas de diseños experimentales 6.4, 6.6, 6.7 y 6.8).

#### **6.4. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EDTA Y NTA**

Para diseñar el tipo y la cantidad de experimentos a ser realizados, se utilizaron algunas propiedades bien conocidas de la FH en general y del conocimiento previo del sistema EDTA/TiO<sub>2</sub> [18,19,20,21]. Algunos de esos resultados son de nuestro grupo de investigación y forman parte de esta tesis. Dado que al iniciar el análisis quimiométrico, el sistema de NTA no había sido estudiado aún fotocatalíticamente, se supuso que este compuesto podría comportarse en forma similar al EDTA; sin embargo, para un mejor análisis, se ampliaron los rangos de las variables a estudiar, como se verá a continuación.

Como se mencionó en el capítulo 1, las variables de mayor influencia en la velocidad de reacción fotocatalítica son, en general, la concentración inicial de sustrato ( $[EDTA]_0$  o  $[NTA]_0$ ), el pH inicial ( $pH_0$ ), la cantidad de fotocatalizador [TiO<sub>2</sub>] y el tiempo de irradiación. Por ello se escogieron esas variables en este estudio. Otras variables tales como longitud de onda, intensidad de irradiación, temperatura, o cantidad de oxidantes, que puedan modificar la velocidad fotocatalítica, se mantuvieron constantes.

Nuestros experimentos previos habían demostrado que la cinética de la fotocatalisis para la degradación del EDTA sigue un comportamiento Langmuir-Hinshelwood con una saturación de la velocidad a concentraciones superiores a 3 mM de EDTA. De este modo, para EDTA, el intervalo de concentraciones elegidas ( $[EDTA]_0$ ) cubrió el rango 1-5 mM, con el propósito de abarcar las diferentes regiones del comportamiento tipo Langmuir. Para NTA en cambio, nada se conocía del sistema y, sabiendo que los resultados obtenidos con las técnicas quimiométricas utilizadas para EDTA estuvieron en buen acuerdo con resultados preliminares, se decidió estudiar la DFC de NTA con esas herramientas. En base a los resultados encontrados para EDTA y suponiendo que el sistema podía comportarse en forma similar al anterior, el rango de  $[NTA]_0$  utilizado (0,5-5,0 mM) fue prácticamente el mismo que para EDTA.

El rol del pH en la DFC ya se ha discutido ampliamente en los capítulos anteriores. Para EDTA los experimentos se realizaron sin control de pH (excepto el inicial), pero algunas interacciones resultaron dudosas en el análisis por MANOVA como se verá más adelante. Por

esa razón, en el caso del NTA se decidió mantener el pH fijo durante el transcurso de toda la reacción. Para ello se utilizó una solución diluida de ácido nítrico ya que en estudios de DFC de NTA realizados previamente (sección 5.2.), se había utilizado ese ácido. Dado que se ha sugerido que la capacidad de adsorción del EDTA (sobre  $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25) no varía demasiado en el rango de pH 3-5 [22], el  $\text{pH}_0$  fue variado entre 3,5 y 5,5 para el caso de EDTA. Para NTA se escogieron su primer  $\text{pK}_a$  (2,5) y 6 (un valor cercano al pzc del  $\text{TiO}_2$ ), debido a que, a pH mayores que el pzc se evitaría la adsorción del NTA sobre  $\text{TiO}_2$  porque ambos se encontrarían negativamente cargados. En este caso, el pH fue variado en un rango levemente más amplio para tener mayor información.

Con respecto a los tiempos de reacción, en ambos casos sólo se consideraron para el análisis medidas entre 20 y 120 min. El límite inferior se escogió suficientemente largo como para descartar las grandes desviaciones que se encuentran frecuentemente en los sistemas de FH a tiempos cortos. El límite superior se eligió de acuerdo a estudios previos en condiciones similares (mostrados oportunamente en esta tesis), que habían indicado una importante degradación de EDTA a ese tiempo.

Los experimentos para EDTA se realizaron variando la concentración de  $\text{TiO}_2$  entre 0,5 y 2,0  $\text{g L}^{-1}$ ; se tuvo en cuenta que valores más bajos pueden ser perjudiciales debido a la incompleta absorción de luz, mientras que altas concentraciones pueden causar una gran dispersión de luz y una inapropiada penetración de la misma [23]. Sin embargo, los resultados quimiométricos de EDTA mostraron que, en ese caso, su degradación óptima se obtenía con 2,0  $\text{g L}^{-1}$ . Por este motivo, se decidió ampliar levemente el límite superior para el NTA con el objeto de observar si mayores concentraciones favorecían su DFC. De este modo, el rango de  $[\text{TiO}_2]$  para NTA fue 0,5-3,0  $\text{g L}^{-1}$ .

#### ***6.4.1. Factores y niveles utilizados en la DFC de EDTA y NTA para los diseños experimentales full factorial y Doehlert***

En esta tesis, los diseños *full factorial* y *Doehlert* utilizados para la DFC de EDTA, constaron de 3 factores:  $[\text{EDTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$  y pH. En el caso de NTA, los factores estudiados fueron  $[\text{NTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$ ,  $\text{pH}_0$  y tiempo en el diseño *full factorial* y en el diseño *Doehlert* se eliminó la variable  $\text{pH}_0$ . Como se muestra en la Tabla 6.2, en el caso de EDTA se escogieron 3

niveles para  $[\text{EDTA}]_0$  y dos niveles para  $[\text{TiO}_2]$  y pH. Para NTA, las variables mencionadas tuvieron 2 niveles cada una excepto el tiempo que constó de 3 niveles (Tabla 6.3).

Téngase en cuenta que la respuesta analizada en ambos casos fue el grado de degradación de sustrato “C” donde C es  $[\text{EDTA}]$  ó  $[\text{NTA}]$ , expresado como  $[\text{C}]/[\text{C}]_0$  (de esta forma, la degradación aumenta a medida que nos acercamos a cero) ó  $([\text{C}]_0 - [\text{C}])/[\text{C}]_0$  (en cuyo caso la degradación aumenta a medida que nos acercamos a 1).

Factores	Niveles		
	alto	medio	bajo
$\text{TiO}_2$ (g L <sup>-1</sup> )	2,0	-	0,5
$[\text{EDTA}]_0$ (mM)	5,0	3,0	1,0
pH <sub>0</sub>	5,5	-	3,5

**Tabla 6.2.** Factores e intervalos de estudio de los factores utilizados en la DFC de NTA para los diseños experimentales full factorial y Doehlert.

Todos los experimentos se realizaron con burbujeo constante de O<sub>2</sub> a saturación. En el caso de EDTA el reactor utilizado se describe en la Figura 2.3, (sección 2.2, capítulo 2). Todas las demás condiciones experimentales utilizadas para EDTA y NTA se encuentran descriptas en los capítulos 2 y 3 respectivamente.

Factores	Niveles		
	alto	medio	bajo
$\text{TiO}_2$ (g L <sup>-1</sup> )	3,0	-	0,5
C <sub>0</sub> (mM)	5,0	-	0,5
pH <sub>0</sub>	6,0	-	2,5
tiempo (min.) <sup>a)</sup>	20	30	60

**Tabla 6.3.** Factores e intervalos de estudio de los factores utilizados en la DFC de NTA para los diseños experimentales full factorial y Doehlert.

<sup>a)</sup> en el diseño Doehlert se eliminó la variable pH<sub>0</sub>.

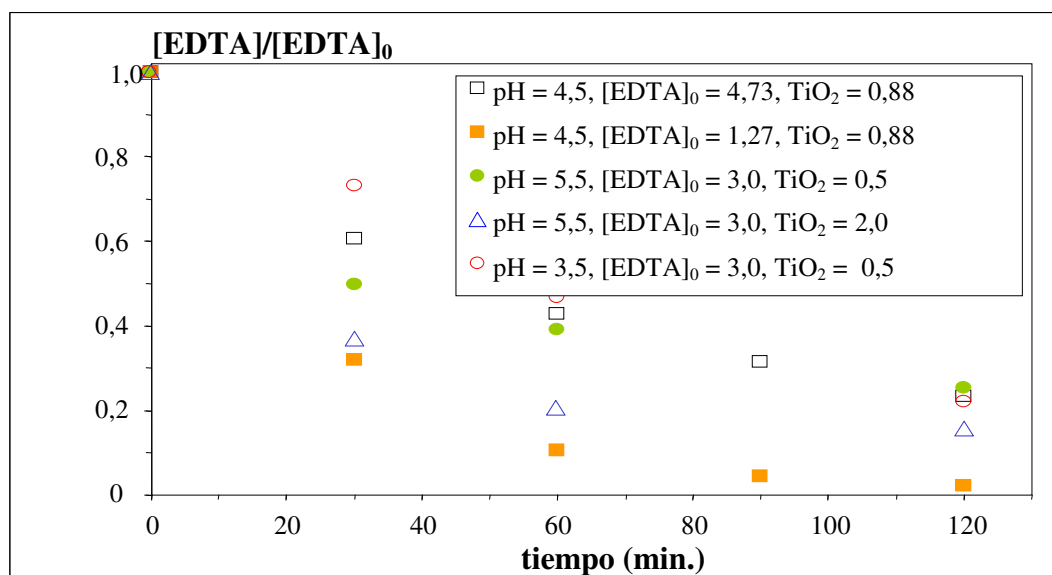
Los cálculos para ANNs se realizaron con un programa publicado previamente [24] mientras que el análisis de datos por MANOVA así como también los gráficos mostrados en este capítulo se realizaron con el programa *STATISTICA* versión 7.1.

### 6.5. RESULTADOS DE LA DFC DE EDTA

En la Figura 6.5 se muestran los promedios de algunos perfiles de degradación de EDTA seleccionados a partir de un conjunto de experimentos usados más tarde para el análisis multivariado.

Los resultados son representativos de cómo afectan los niveles de  $[\text{EDTA}]_0$ , concentración de  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{pH}_0$  en la cinética de DFC del EDTA.

Los errores experimentales se estimaron en alrededor del 9, 7, 4, y 2% para 30, 60, 90, y 120 minutos de irradiación respectivamente, consecuentemente con lo mencionado en la sección 6.5 con respecto a una mayor dispersión de datos para tiempos de irradiación cortos.



**Figura 6.5.** *Perfiles seleccionados para la DFC de EDTA.*

*Condiciones experimentales: ver tablas de diseños experimentales full factorial y Doehlert (tablas 6.4 y 6.6 respectivamente).*



### 6.5.1. MANOVA

El primer análisis se realizó por MANOVA de tres vías realizando previamente un diseño experimental del tipo *full factorial* con los niveles y variables mostrados en la Tabla 6.2. De este modo, el número de experimentos realizados para el estudio de la DFC de EDTA fue  $N = 3 \times 2^2 = 12$  experimentos, que se realizaron por duplicado (en total, 24 experimentos). La Tabla 6.4 muestra las condiciones experimentales del diseño experimental *full factorial* y las respuestas para la DFC del EDTA.

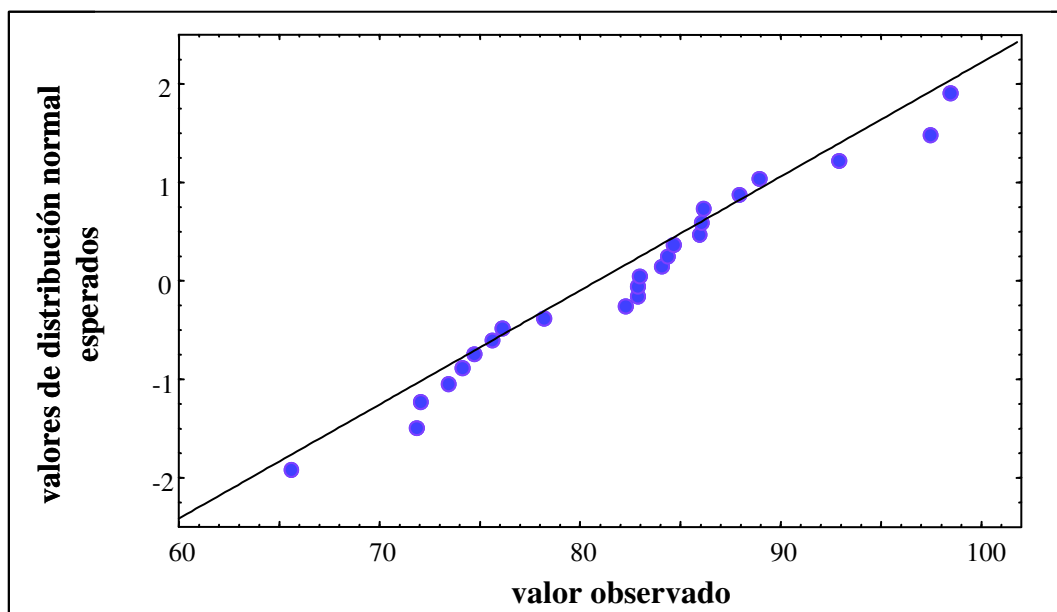
Exp.	[EDTA] <sub>0</sub> (mM)	[TiO <sub>2</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	pH <sub>0</sub>	DFC de EDTA a 120 minutos <sup>b)</sup>
1	1,0	0,5	3,5	0,88
2	1,0	0,5	3,5	0,89
3	3,0	0,5	3,5	0,78
4	3,0	0,5	3,5	0,76
5	5,0	0,5	3,5	0,72
6	5,0	0,5	3,5	0,72
7	3,0	2,0	3,5	0,83
8	3,0	2,0	3,5	0,86
9	5,0	2,0	3,5	0,83
10	5,0	2,0	3,5	0,82
11	1,0	2,0	3,5	0,86
12	1,0	2,0	3,5	0,84
13	3,0	0,5	5,5	0,75
14	3,0	0,5	5,5	0,83
15	5,0	0,5	5,5	0,74
16	5,0	0,5	5,5	0,66
17	1,0	0,5	5,5	0,93
18	1,0	0,5	5,5	0,86
19	3,0	2,0	5,5	0,84
20	3,0	2,0	5,5	0,85
21	5,0	2,0	5,5	0,76
22	5,0	2,0	5,5	0,73
23	1,0	2,0	5,5	0,97
24	1,0	2,0	5,5	0,98

<sup>a)</sup> Condiciones experimentales constantes: irradiación en el UV cercano (300 nm < λ < 500 nm; máxima transmisión a 360 nm), I<sub>0</sub> = 1,1 × 10<sup>-5</sup> einstein L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, T 25°C; <sup>b)</sup> DFC de EDTA definida como ([EDTA]<sub>0</sub> - [EDTA])/[EDTA]<sub>0</sub>.

**Tabla.6.4.** Diseño experimental *full factorial* de dos niveles para [TiO<sub>2</sub>] y pH y tres niveles para [EDTA]<sub>0</sub>. Se muestran las respuestas a 120 minutos utilizadas para el análisis con MANOVA.

Las primeras inspecciones de las respuestas verificaron un comportamiento típico de una función de frecuencia de distribución normal de la población de datos para los 24 experimentos con respecto a la degradación de EDTA (Figura 6.6). Esta verificación de los datos es necesaria para satisfacer las suposiciones teóricas inherentes en MANOVA.

Se obtuvo una gran dispersión de los datos para los resultados de COT como también para los datos de degradación de EDTA a los 30 minutos. Por esto, esos datos fueron descartados para el análisis por MANOVA, y sólo se tuvieron en cuenta los datos de degradación de EDTA a 60 y 120 minutos.



**Figura 6.6.** % Degradación, gráfico de distribución normal para los datos utilizados en MANOVA para la DFC de EDTA a 120 minutos.

Los resultados del análisis por MANOVA se muestran en la Tabla 6.5. Teniendo en cuenta el nivel de significación  $p < 0,05$ , puede concluirse que  $[EDTA]_0$  y  $[TiO_2]$  tienen una fuerte influencia en la respuesta, pero el  $pH_0$  tiene un efecto estadísticamente no significativo. Sin embargo, los resultados de la Tabla 6.5 muestran una interacción entre  $[EDTA]_0$  y  $pH_0$  (mostrada en la Figura 6.7). La interacción entre las variables puede visualizarse en un gráfico observando el cambio de pendiente (o relación funcional con la respuesta) para una variable cuando cambia el nivel de la otra. La Figura 6.7 muestra que el efecto del pH en la degradación es fuertemente dependiente de la concentración de EDTA: a  $[EDTA]_0$  bajas la degradación es favorecida a pH alto (5,5); a  $[EDTA]_0$  intermedias, prácticamente no hay

diferencias en la DFC entre ambos pH, siendo ligeramente más eficiente a pH alto, mientras que a  $[EDTA]_0$  altas, la DFC es más eficiente a pH bajos. Lo anterior será discutido más detalladamente en la sección 6.6.2.

Un análisis similar para la degradación de EDTA después de 60 min. muestra que existe interacción entre  $[EDTA]_0$  y  $[TiO_2]$  pero, debido a la gran dispersión de los datos, esto será también examinado con posterioridad durante el análisis con ANNS. La interacción triple, mostrada en la Tabla 6.5, tampoco se tomó en cuenta debido a que éstas no tienen un nivel p muy significativo y además, en estos casos, su interpretación suele ser confusa.

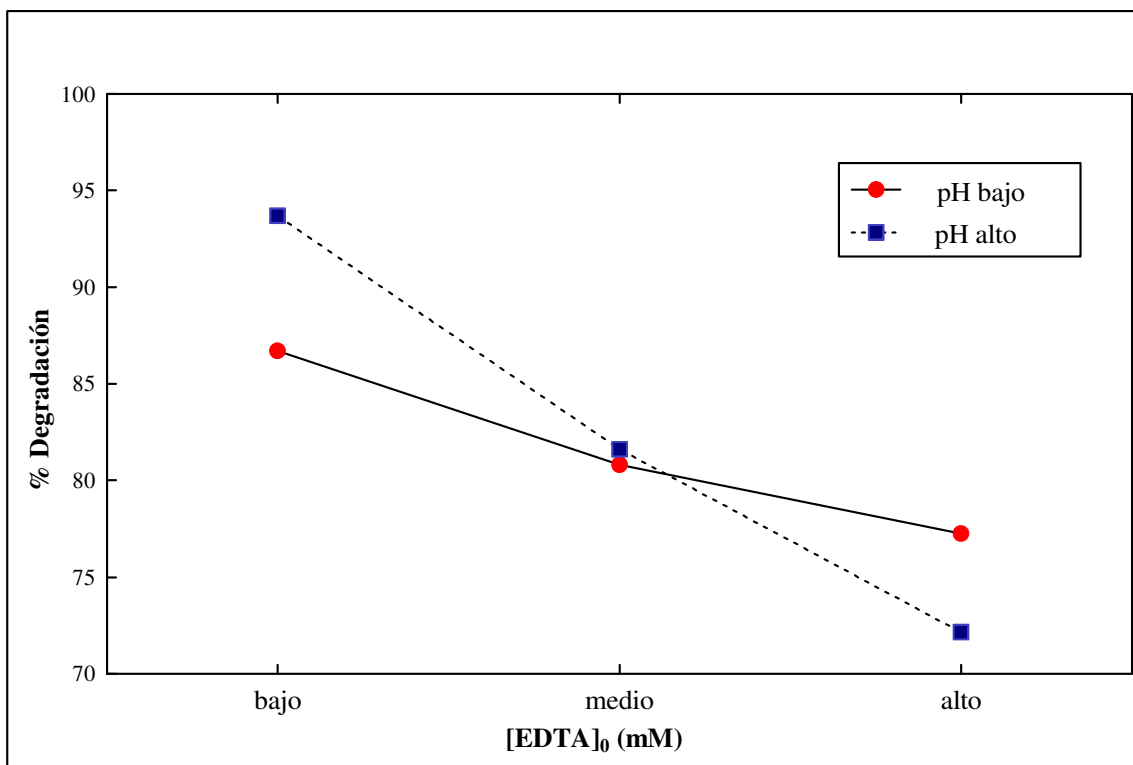
Efecto <sup>a)</sup>	Efecto <i>df</i>	Efecto MS	<i>Test F</i>	<i>Nivel p</i>
1	1	4,7838	0,53423	0,478862
2*	1	188,1005	21,00629	0,000629*
3*	2	484,292	54,08375	0,000001*
12	1	3,0225	0,33754	0,572006
13*	2	72,5442	8,10144	0,005934*
23	2	14,3448	1,60196	0,241742
123*	2	43,2769	4,83299	0,028868*

<sup>a)</sup> Variables: 1-pH<sub>0</sub>, 2-[TiO<sub>2</sub>], 3- [EDTA]<sub>0</sub>

Los asteriscos (\*) indican los efectos estadísticamente significativos a un nivel de significación  $p < 0,05$ .

**Tabla 6.5.** Resultados del análisis por MANOVA para la DFC de EDTA a los 120 minutos de irradiación. Resumen de todos los efectos.

Se realizó además un MANOVA de cuatro vías el cual incluyó el tiempo como una nueva variable independiente, con niveles de 60 y 120 minutos. Los resultados mostraron una significativa interacción entre  $[EDTA]_0$  y el tiempo.



**Figura 6.7.** Interacción  $[EDTA]_0$ - $pH_0$  encontrada por MANOVA para la DFC de EDTA.

*Datos experimentales: ver Tabla 6.5.*

### 6.5.2. Resultados de ANNs

Por tratamiento con ANNs, se pudo confirmar y discutir con más detalle la interpretación de los resultados de MANOVA (como por ejemplo la interacción  $pH_0$ - $[EDTA]_0$ ).

La colección de datos experimentales para la etapa de entrenamiento de la red se realizó con un diseño *Doehlert*. En este caso, se necesitaron 13 experimentos con sus duplicados para cubrir el rango (Tabla 6.6), y se asignaron 7 niveles para  $[EDTA]_0$ , 5 niveles para  $[TiO_2]$  y 3 para  $pH_0$ . Para la etapa de predicción de la red se utilizaron los experimentos generados por el diseño *full factorial* que se habían utilizado previamente para el análisis por MANOVA (Tabla 6.4).

Exp.	[EDTA] <sub>0</sub>	[TiO <sub>2</sub> ]	pH <sub>0</sub>	DFC <sup>a)</sup>	
	(mM)	(g L <sup>-1</sup> )		Serie 1	Serie 2
1	3,58	1,63	5,3	0,86	0,85
2	1,27	1,63	4,5	0,96	0,96
3	3,00	1,25	4,5	0,95	0,96
4	1,85	1,25	5,3	1,00	1,00
5	3,00	0,50	4,5	0,80	0,82
6	2,42	1,63	3,7	0,97	0,97
7	1,27	0,88	4,5	0,96	0,98
8	4,73	0,88	4,5	0,77	0,77
9	3,00	2,00	4,5	0,95	0,97
10	4,73	1,63	4,5	0,75	0,89
11	2,42	0,88	3,7	0,97	0,98
12	3,58	0,88	5,3	0,85	0,85
13	4,15	1,25	3,7	0,90	0,90

*Condiciones experimentales constantes: irradiación en el UV cercano (300 nm <math>\lambda < 500\text{ nm}</math>; máxima transmisión a 360 nm),  $I_0 = 1,1 \times 10^{-5}$  einstein L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, T 25°C; <sup>a)</sup> DFC de EDTA definida como  $([EDTA]_0 - [EDTA])/[EDTA]_0$*

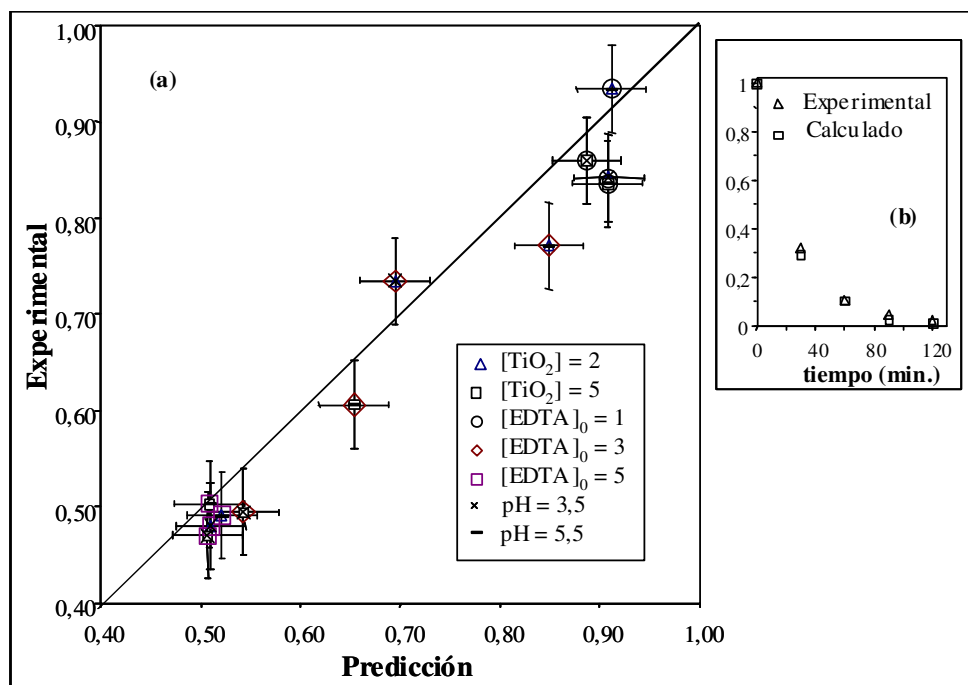
**Tabla 6.6.** *Diseño experimental Doehlert para la DFC de EDTA utilizado como conjunto de datos para el entrenamiento de ANNs.*

La arquitectura de la red BPE más eficiente se obtuvo con 3 capas: 3 neuronas de entrada ([TiO<sub>2</sub>], pH<sub>0</sub> y [EDTA]<sub>0</sub>), una capa intermedia de 4 neuronas y 4 neuronas en la capa de salida (los cuatro tiempos a los cuales se tomaron las muestras: 30, 60, 90 y 120 representando la degradación).

El entrenamiento óptimo se obtuvo con aproximadamente 50 épocas. Esto significa que la convergencia se alcanzó rápidamente, lo cual se debe a la buena eficiencia del diseño experimental. Cuando se alcanzó la convergencia, un gráfico del error en la predicción vs. el número de épocas (no mostrado), reveló una meseta alrededor de las 200 épocas, lo que facilitó la selección final del número de épocas.

El RMSE calculado fue del 6% para el entrenamiento y del 7% para el estadio de predicción, respectivamente. Nótese que, como se mencionó antes, los resultados experimentales estaban afectados de un error entre 2-9 %, dependiendo del tiempo de irradiación. Todas las predicciones simuladas se realizaron dentro del rango experimental del conjunto de datos utilizados para el entrenamiento (Tabla 6.2), y no se obtuvieron resultados extrapolados ya que no es conveniente hacer predicciones extrapoladas fuera de los límites del diseño experimental [24].

En la Figura 6.8 se muestra la comparación de los resultados experimentales con los resultados predichos por las ANNs para todas las combinaciones diferentes de las condiciones de operación, encontrándose una excelente coincidencia entre los datos predichos por la ANNs y los datos de degradación reales a 30 minutos, los cuales tienen errores máximos para los experimentos y las predicciones. Cada punto experimental es una combinación de los niveles de las variables.



**Figura 6.8.** Correlación entre los valores de  $([\text{EDTA}]_0 - [\text{EDTA}]) / [\text{EDTA}]_0$  experimentales y simulados por ANNs a 30 min. (las barras de error están tomadas a 9% para los datos experimentales y 7 % para los predichos) b) Puntos experimentales y calculados para el experimento 7 de la Tabla 6.5.

Considerando que la ANN tiende a promediar la dispersión de los resultados experimentales, puede notarse que los puntos están distribuidos alrededor de ambos lados de la línea recta de pendiente 1, indicando la bondad del modelo. La Figura 6.8 b) muestra el comportamiento del modelo para el rango completo de tiempo de un experimento seleccionado donde puede observarse un excelente acuerdo entre el predicho y el experimento seleccionado.

La Figura 6.9 a), obtenida con datos generados por la ANN, muestra que la degradación es de orden cinético cercano a cero (con una ligera deceleración a altas concentraciones), pero el régimen cinético cambia progresivamente, llegando a orden uno a concentraciones más bajas. El cambio en el régimen cinético también puede observarse claramente en todas las curvas de la Figura 6.9 b); para  $[EDTA]_0 > 3$  mM la reacción es de orden cero mientras que para  $[EDTA]_0 < 3$  mM es de orden uno, de acuerdo con nuestros resultados previos, y verifican el comportamiento Langmuiriano (ver capítulo 2).

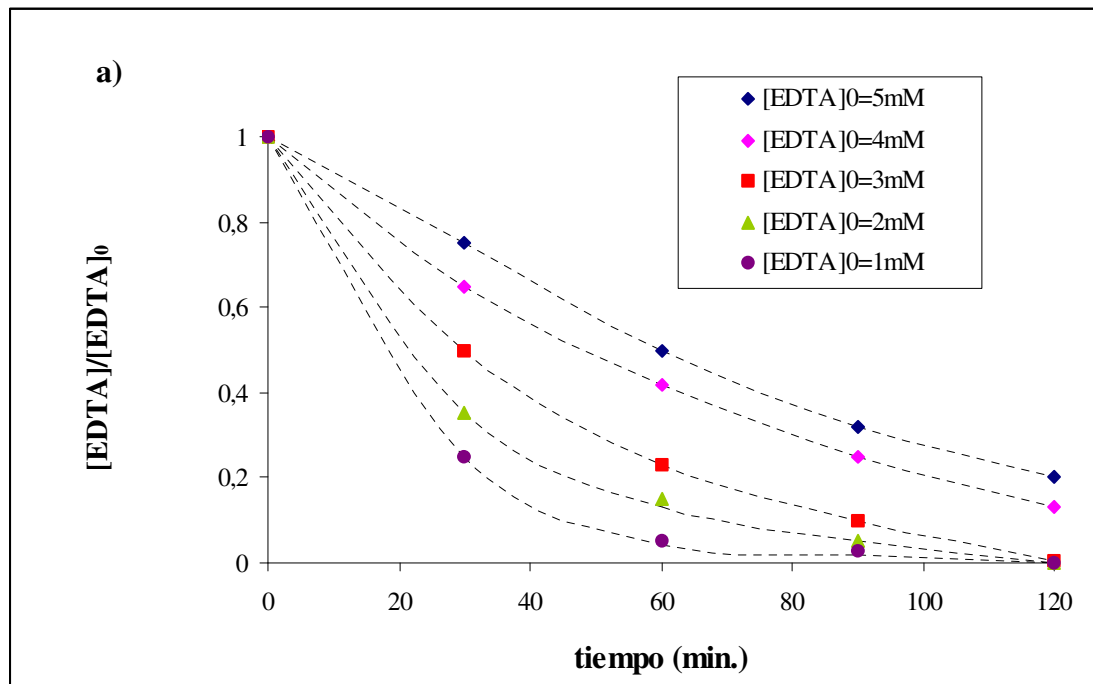
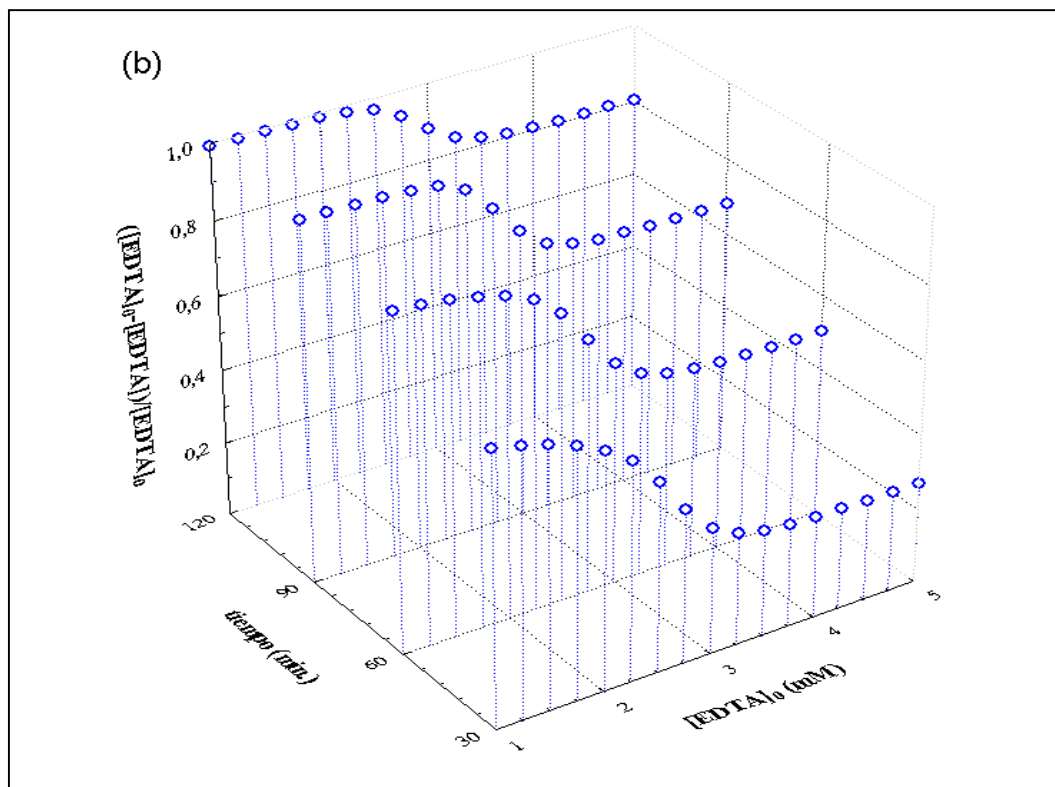
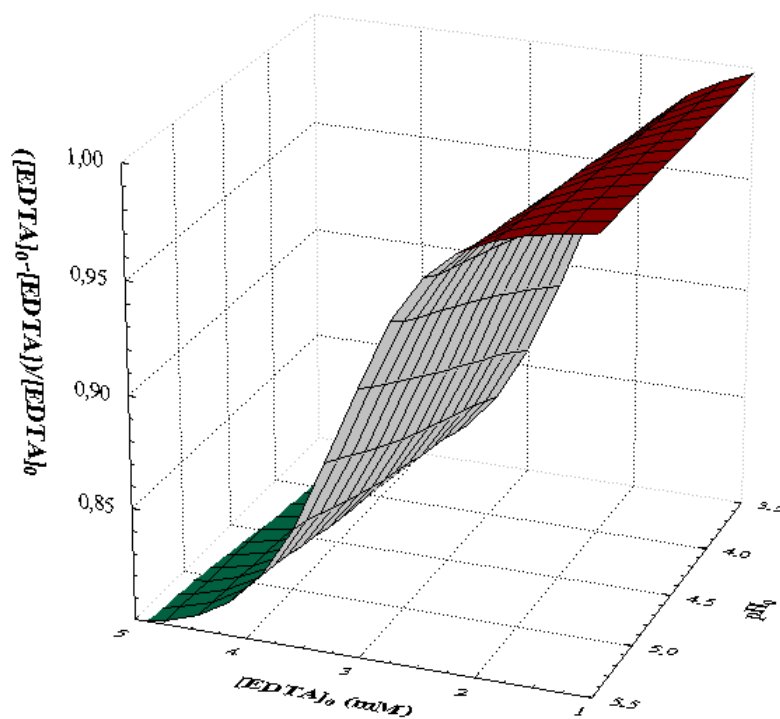


Figura 6.9 a) y b). DFC de EDTA como función de  $[EDTA]_0$  y el tiempo predicho por ANNs. Condiciones experimentales:  $[TiO_2]: 1g L^{-1}$ ,  $pH_0 4,5$ .





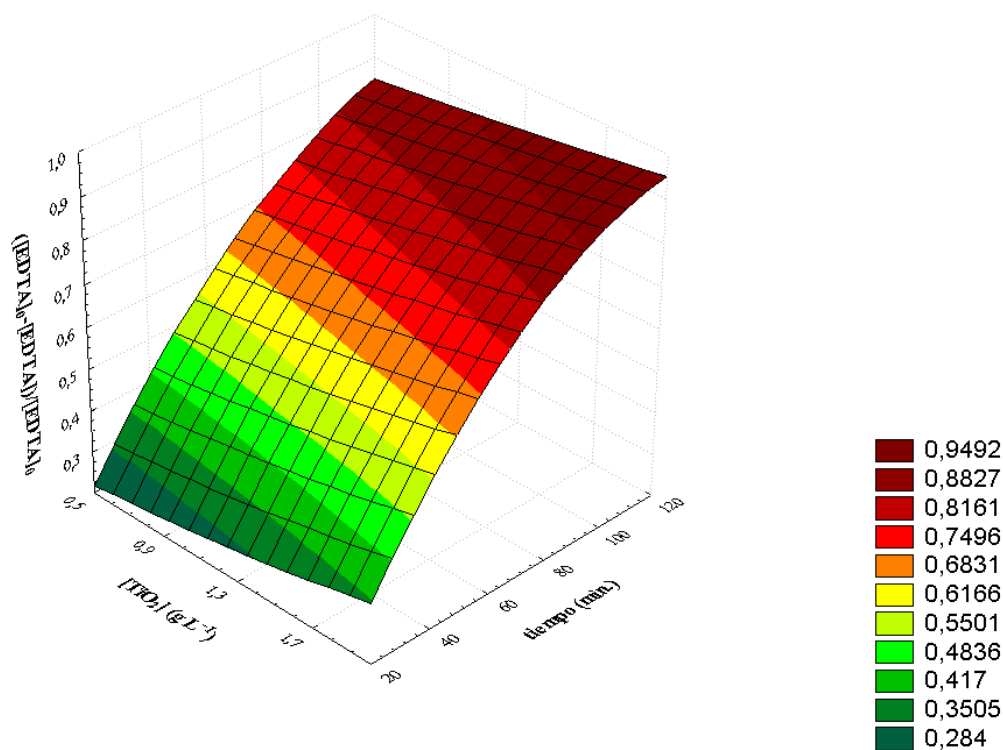
Los siguientes gráficos seleccionados (Figura 6.10 a 6.12) corresponden a diferentes análisis obtenidos por simulaciones con la ANN en condiciones particulares. En estas Figura sólo se muestran los resultados a 120 minutos, habiéndose obtenido formas similares de las superficies para otros tiempos de reacción.



**Figura 6.10.** Dependencia de la DFC de EDTA como función de  $[EDTA]_0$  y  $pH_0$  predicho por ANNs.  $[TiO_2]=1g L^{-1}$ , tiempo de irradiación 120 minutos.

La superficie de respuesta de la Figura 6.10 muestra la interacción entre  $[EDTA]_0$  y  $pH_0$ , anteriormente predicha por MANOVA (Figura 6.7) con sólo 2 niveles. En este gráfico particular, la interacción se puede visualizar fácilmente porque los perfiles de degradación vs.  $[EDTA]_0$  son sigmoideos, y se aprecian gracias a que el diseño posee un mayor número de niveles y la ANN es capaz de reproducir funciones de orden superior a uno. La interacción muestra una pendiente inicial mayor al  $pH_0$  más alto. La interacción entre  $[EDTA]_0$  y  $pH_0$  puede interpretarse por cambios protolíticos del EDTA que conducen a diferentes especies predominantes según el pH. Esta interacción no puede verse en forma obvia a concentraciones

que se encuentran en los límites del rango de estudio de  $[EDTA]_0$ : a  $[EDTA]_0$  bajas, el EDTA se consume totalmente a los 120 minutos, y a  $[EDTA]_0$  altas, la velocidad se mantiene constante debido a la saturación de la adsorción del EDTA en la superficie de  $TiO_2$ . Esto refuerza la hipótesis del comportamiento Langmuiriano demostrado en los experimentos previos del Capítulo 2. Nótese que el efecto del  $pH_0$  en el sistema (el cual aparece dudoso en el análisis por MANOVA, ver Tabla 6.5), aparece aquí más significativo a valores intermedios de  $[EDTA]_0$ .

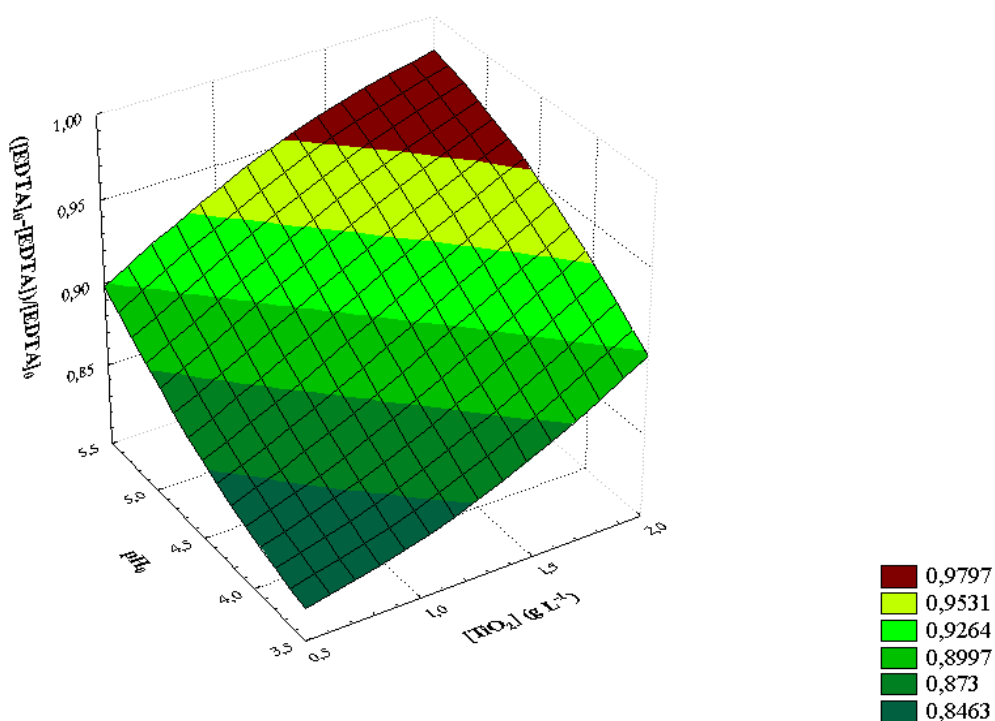


**Figura 6.11.** Dependencia de la degradación de EDTA como función de la  $[TiO_2]$  y el tiempo, predicho por ANNs. Condiciones:  $[EDTA]_0 = 3mM$ ,  $pH_0 4,5$ .

Las Figuras 6.11 y 6.12 muestran la importante influencia de la concentración de  $TiO_2$  en los resultados, como ya se había observado por MANOVA. El aumento en la conversión con la  $[TiO_2]$  es consistente con el aumento de la adsorción del EDTA sobre el catalizador. Es interesante observar que en este caso, la mayor concentración de  $TiO_2$  utilizada ( $2,0 g L^{-1}$ ) garantizó la total absorción de luz, no observándose efecto de filtro interno por parte del fotocatalizador. Ese efecto podría observarse realizando experimentos a  $[TiO_2] > 2,0 g L^{-1}$  (fuera del rango investigado). La Figura 6.11 muestra una leve (pero no despreciable)

interacción entre  $[\text{TiO}_2]$  y el tiempo, ligeramente más notable en los primeros estadios de la reacción.

La Figura 6.12, por su parte, muestra una leve interacción entre  $[\text{TiO}_2]$  y  $\text{pH}_0$ , que no se había encontrado previamente por análisis con MANOVA. Ambas interacciones, aunque pequeñas, pueden ser interpretadas por cambios protolíticos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  o en la especiación del EDTA, los cuales operan opuestamente. Cuando el pH aumenta, los óxidos se tornan progresivamente menos positivos mientras que las especies de EDTA son más negativas, lo cual explica el efecto benéfico del aumento del pH (siempre por supuesto debajo del pzc).



**Figura 6.12.** Dependencia de la degradación de EDTA como función de  $[\text{TiO}_2]$  y  $\text{pH}_0$  predicho por ANNs.  $[\text{EDTA}]_0 = 3 \text{ mM}$ , tiempo = 120 minutos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que el efecto del  $\text{pH}_0$  sobre el equilibrio protolítico del EDTA es más importante que los cambios sufridos en el  $\text{TiO}_2$ . La Figura muestra también que el comportamiento del sistema cambia progresivamente entre los dos límites de  $\text{pH}_0$ ; la saturación aparece en la parte superior de la superficie, desde  $\text{pH}_0$  4,5

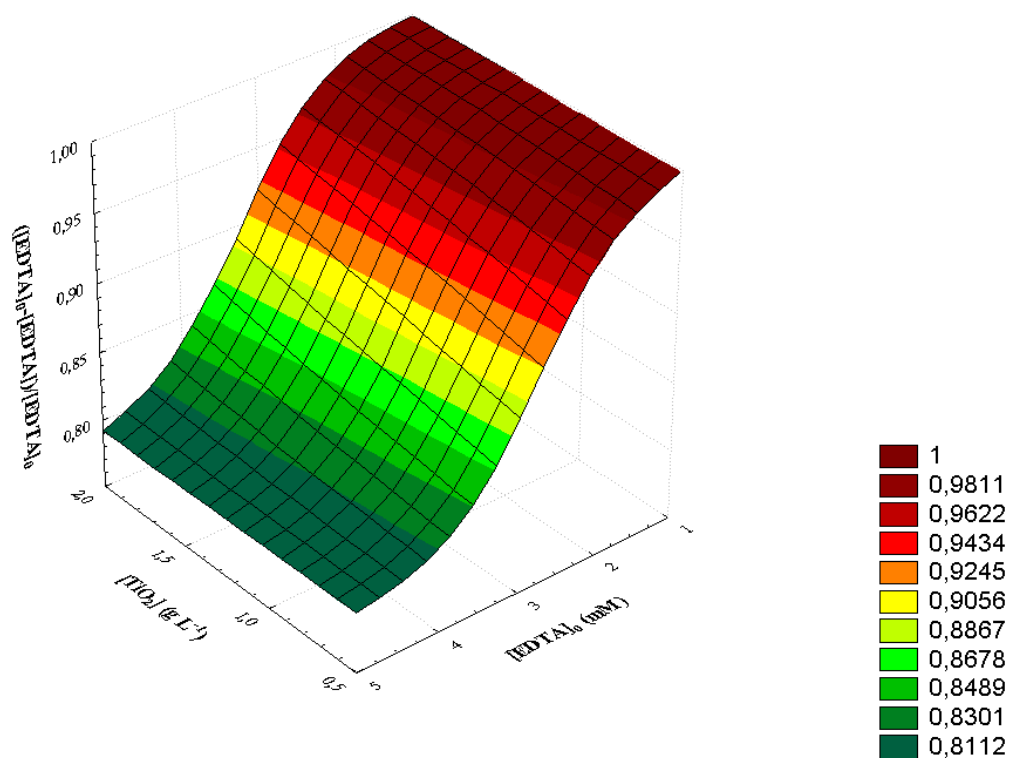
por ejemplo. A una  $[\text{TiO}_2]$  fija, y a  $[\text{EDTA}]_0 = 3$  (intermedias), se observa un 10% más de degradación a  $\text{pH}_0$  5,5 que a  $\text{pH}_0$  3,5. El análisis por MANOVA (Figura 6.7), había mostrado un leve y casi insignificante mejoramiento de la DFC del EDTA con el aumento del pH para esas condiciones de reacción. El análisis por ANNs permitió establecer que a  $[\text{EDTA}]_0$  intermedias existe una diferencia notable en la DFC entre ambos  $\text{pH}_0$  considerando que a 120 minutos los errores experimentales y de predicción son bastante bajos.

En base a los resultados de MANOVA y ANNs, la interacción entre  $\text{pH}_0$  y tiempo, predicha como significativa por MANOVA, aparece como dudosa después del análisis por ANNs (no mostrado). Esto puede atribuirse a que el pH no fue controlado durante la irradiación. Se concluye entonces que es necesario realizar experimentos fotocatalíticos a pH constante para llegar a conclusiones correctas acerca del rol del pH. Por ello, y en base a la experiencia adquirida durante el análisis de los datos de ANNs de EDTA, el modelado semiempírico de la DFC de NTA se realizó manteniendo el pH constante durante la reacción. Similarmente, el análisis por ANNs descartó la aparente interacción entre  $[\text{EDTA}]_0$  y  $[\text{TiO}_2]$ , previamente encontrada por MANOVA para las respuestas a 60 min. Estas diferencias de apreciación entre un método y otro se deben a que en el análisis con MANOVA se pueden ver sólo relaciones lineales entre las variables, mientras que con ANNs y diseño *Doehlert* se pueden ver relaciones de orden superior.

Por otra parte, debe notarse que la concentración inicial de EDTA considerada en los análisis multivariados fue la concentración inicial antes de la adición de  $\text{TiO}_2$ . Al agregar el catalizador, debido al equilibrio de adsorción, pueden existir cambios en la concentración del EDTA y el pH. Aunque los cambios no son muy notables, para obtener una conclusión más precisa de los experimentos, se deberían tener en cuenta estas variaciones.

La Figura 6.13. muestra que yendo desde  $[\text{TiO}_2]$  bajas a altas, la DFC de EDTA no cambia con la concentración de  $\text{TiO}_2$  siempre que las  $[\text{EDTA}]_0$  sean altas ó bajas, mientras que a concentraciones de EDTA intermedias el efecto de una mayor concentración de  $\text{TiO}_2$  aumenta levemente la DFC (obsérvese el cambio de pendiente a concentraciones intermedias de  $[\text{EDTA}]_0$ ). Debe tenerse en cuenta que, a concentraciones bajas de EDTA a los 120 minutos de reacción, el EDTA se ha consumido completamente, mientras que para las concentraciones altas el catalizador se encuentra saturado. Por ello, el efecto de la  $[\text{TiO}_2]$  debe evaluarse a concentraciones intermedias de EDTA. En ese caso, se observa que la DFC

aumenta con la  $[\text{TiO}_2]$ , debido probablemente a la producción de un mayor número de especies oxidantes.



**Figura 6.13.** Dependencia de la degradación de EDTA como función de  $[\text{TiO}_2]$  y  $[\text{EDTA}]_0$  predicho por ANNs.  $\text{pH} = 4,5$ ; tiempo = 120 minutos.

## 6.6. RESULTADOS DE LA DFC DE NTA

Se utilizaron procedimientos similares a los realizados para el modelado semiempírico de la DFC de EDTA, pero con algunas modificaciones leves (algunas se detallaron en la sección 6.5 y otras se irán enumerando oportunamente en esta sección), e introducidas en base a la experiencia adquirida en el uso de estas herramientas para la DFC de EDTA.

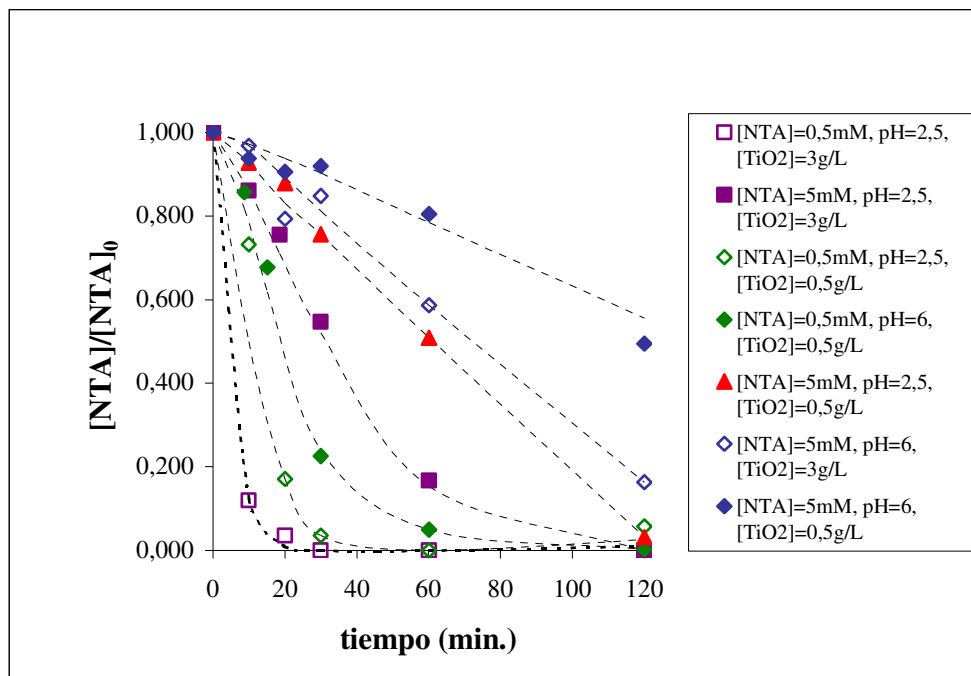
Como se mencionó, el diseño *full factorial* utilizado para NTA incluyó la variable tiempo con tres niveles en el diseño experimental. De acuerdo a la Ec. 6.2, como los factores  $[\text{NTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$  y  $\text{pH}_0$  tuvieron 2 niveles y el cuarto factor (tiempo) 3 niveles, la cantidad de experimentos a realizar hubiera debido ser  $N = 3 \times 2^3 = 24$  experimentos (48 experimentos por duplicado, serie 1 y serie 2 de la Tabla 6.7). Sin embargo, nótese en la Tabla 6.7 que una misma serie de 8 experimentos (8 condiciones experimentales diferentes) incluyó puntos del

mismo experimento a distintos tiempos (20, 30 y 60 min.), lo cual redujo finalmente el número efectivo de corridas fotocatalíticas a  $24 / 3 = 8$  (16 con sus duplicados).

Exp.	[NTA] <sub>0</sub> (mM)	pH	[TiO <sub>2</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	tiempo (min.)	Degradación ([NTA]/[NTA] <sub>0</sub> )	
					Serie 1	Serie 2
1	0,5	2,5	0,5	20	0,277	0,277
2	0,5	2,5	3	20	0,070	0
3	0,5	6	0,5	20	0,756	0,574
4	0,5	6	3	20	0,897	0,913
5	5	2,5	0,5	20	0,841	0,916
6	5	2,5	3	20	0,759	0,749
7	5	6	0,5	20	0,897	0,913
8	5	6	3	20	0,746	0,841
9	0,5	2,5	0,5	30	0,040	0,030
10	0,5	2,5	3	30	0	0
11	0,5	6	0,5	30	0,150	0,208
12	0,5	6	3	30	0	0
13	5	2,5	0,5	30	0,725	0,786
14	5	2,5	3	30	0,541	0,551
15	5	6	0,5	30	0,859	0,980
16	5	6	3	30	0,811	0,884
17	0,5	2,5	0,5	60	0	0
18	0,5	2,5	3	60	0	0
19	0,5	6	0,5	60	0	0,016
20	0,5	6	3	60	0	0
21	5	2,5	0,5	60	0,599	0,418
22	5	2,5	3	60	0	0,028
23	5	6	0,5	60	0,780	0,830
24	5	6	3	60	0,615	0,748

**Tabla. 6.7.** *Diseño experimental full factorial de dos niveles para [TiO<sub>2</sub>], pH y [NTA]<sub>0</sub> y tres para el tiempo. Se muestran también las respuestas a los distintos tiempos de reacción utilizadas para el análisis con MANOVA y ANNs.*

Algunos de los resultados de esos experimentos se graficaron para facilitar la visualización de cómo los distintos niveles afectaron la DFC de NTA, y se muestran en la Figura 6.14.



**Figura 6.14.** Perfiles seleccionados para la DFC de NTA.

Condiciones experimentales: ver Tabla 6.7.

Como se mencionó en la sección 6.5.1. las variables y los rangos de las variables escogidas para el diseño *Doehlert* fueron las mismas que se emplearon en el diseño *full factorial* (Tablas 6.3 y 6.7), excepto el pH, el cual se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción en un valor de 2,5 debido a que los resultados de MANOVA mostraron una mayor eficiencia del sistema a este pH, como se verá más adelante. Además, en la práctica, a  $[NTA]_0$  altas fue dificultoso ajustar y mantener el pH en valores próximos a 6 (diseño experimental realizado previamente y no mostrado). En esos casos, pequeños agregados de ácido o base, provocaban grandes variaciones de pH que requerían nuevos ajustes. Esto último introdujo un gran error en los resultados debido a la dilución efectuada en el sistema por ese procedimiento. Por ello, se decidió realizar un nuevo diseño *Doehlert*, donde se reemplazó la variable pH por la variable tiempo y se mantuvo el pH constante en 2,5 durante el transcurso de toda la reacción.

Por otra parte, para obtener una información más detallada del sistema, se decidió aumentar el número de niveles de las variables, pero sin modificar el número de experimentos

a realizar. Para ello, el diseño *Doehlert* se rotó 45° [25], obteniéndose los siguientes niveles para cada variable:

- ◆  $[NTA]_0$  : 0,5-5,0 mM (11 niveles),
- ◆  $[TiO_2]$ : 0,5-3,0 g L<sup>-1</sup> (11 niveles),
- ◆ **tiempo**: 0-60 min. (7 niveles)

El diseño y la respuesta obtenida luego de 60 minutos de irradiación se muestran en la Tabla 6.8.

Exper.	$[NTA]_0$ (mM)	$[TiO_2]$ (g L <sup>-1</sup> )	tiempo (min.)	Degradación ( $[NTA]/[NTA]_0$ )	
				1ª serie	2ª serie
1	2,75	1,75	30	0,649	0,687
2	4,07	2,76	30	0,857	0,753
3	3,41	2,25	55,98	0,454	0,513
4	4,89	1,65	38,67	0,759	0,808
5	1,42	0,73	30	0,686	0,675
6	2,08	1,24	4,02	0,960	0,886
7	2,08	1,24	55,98	0,523	0,495
8	3,41	2,25	4,02	0,919	0,966
9	0,60	1,84	21,33	0,380	0,408
10	3,57	0,64	38,67	0,872	0,825
11	1,92	2,85	21,33	0,811	0,767
12	4,23	1,15	12,69	0,916	0,928
13	1,26	2,34	47,31	0,359	0,307

**Tabla 6.8.** Condiciones experimentales del diseño *Doehlert* y respuesta analizada luego de una hora de irradiación.

### 6.6.1. MANOVA

En forma similar a lo realizado con EDTA, para el análisis de los datos con MANOVA se utilizaron los datos del diseño *full factorial*. La Tabla 6.9 muestra los resultados del análisis.



<b>Efecto</b>	<b>Efecto <i>df</i></b>	<b>Efecto <i>MS</i></b>	<b>Test <i>F</i></b>	<b>Nivel <i>p</i></b>
1*	1	3,061	254,15	0,0000*
2*	1	0,589	48,91	0,0000*
3*	1	0,676	56,1	0,2618*
4*	2	0,758	62,92	0,0000*
12	1	0,009	0,75	0,3935
13*	1	0,156	12,96	0,0014*
23	1	0,012	1,06	0,3119
14*	2	0,170	14,17	0,0008*
24	2	0,015	1,25	0,3030
34*	2	0,052	4,32	0,0249*
123	1	0,035	2,92	0,1002
124*	2	0,234	19,46	0,0000*
134	2	0,028	2,40	0,1116
234	2	0,102	0,84	0,4409
1234	2	0,103	0,85	0,4362

**Variables:** 1-[NTA], 2-pH, 3-[TiO<sub>2</sub>] y 4- tiempo

Los asteriscos (\*) indican los efectos estadísticamente significativos a un nivel de significación  $p < 0,05$ .

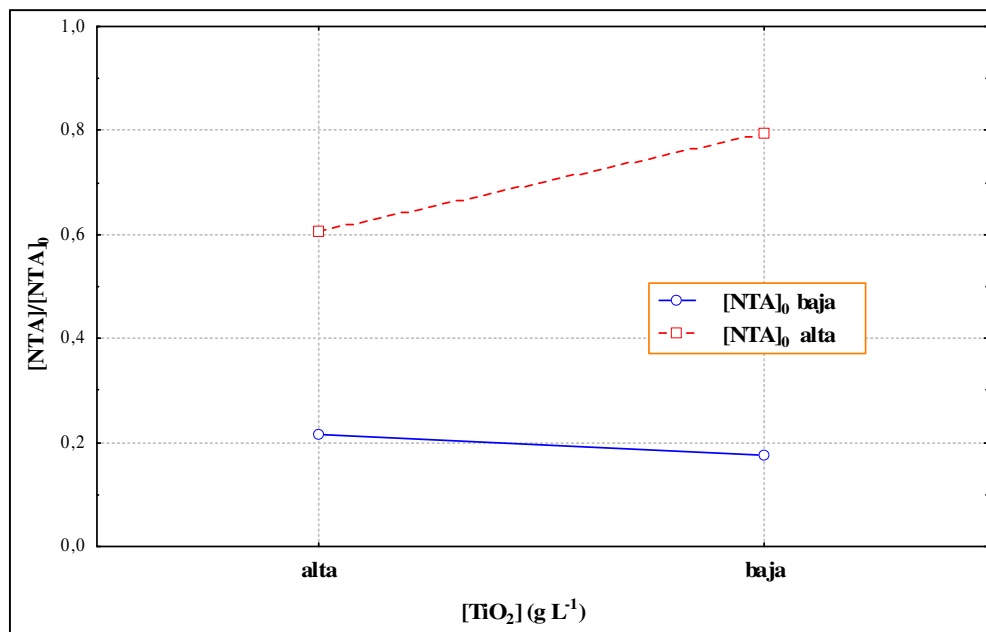
**Tabla 6.9.** Resultados del análisis por MANOVA para la DFC de NTA.

*Resumen de todos los efectos.*

Como puede observarse, las cuatro variables escogidas para el estudio, tuvieron una influencia significativa en la respuesta. Los resultados muestran además interacciones dobles entre: [NTA]<sub>0</sub>-[TiO<sub>2</sub>] (Figura 6.15), [TiO<sub>2</sub>]-tiempo (Figura 6.16), [NTA]<sub>0</sub>-tiempo y una interacción triple entre [NTA]<sub>0</sub>-pH-tiempo (Figura 6.17).

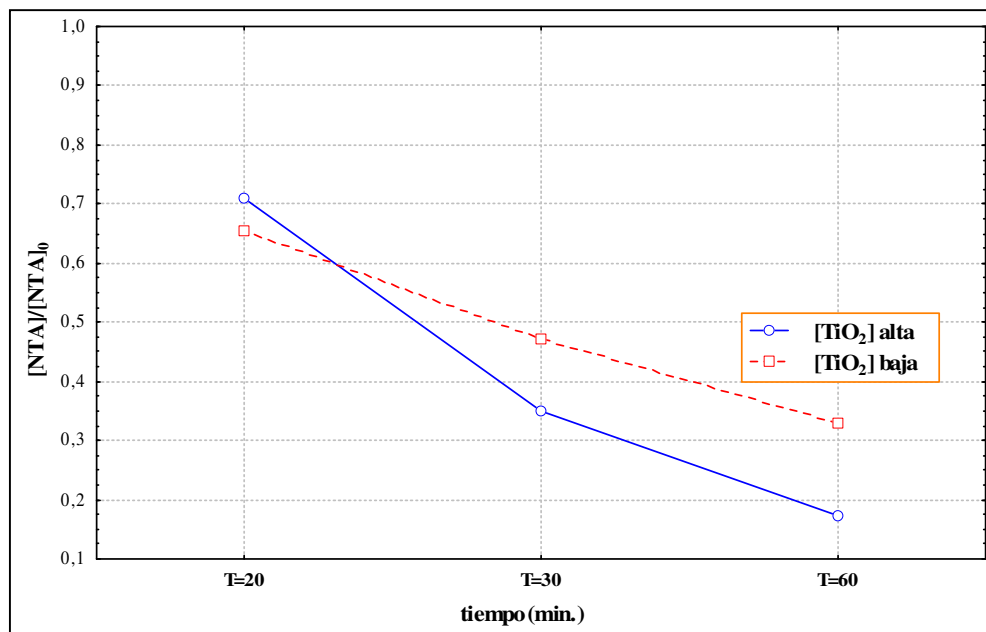
En la Figura 6.15 puede observarse que a [NTA]<sub>0</sub> bajas, la [TiO<sub>2</sub>] no afecta la DFC, pero sí a [NTA]<sub>0</sub> altas donde la DFC mejora notablemente a [TiO<sub>2</sub>] altas. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que a bajas [NTA]<sub>0</sub> la DFC requeriría una menor [TiO<sub>2</sub>] ya que la degradación de un menor número de moléculas de NTA requerirían un menor número de sitios activos para su oxidación. Además, en ese caso, altas [TiO<sub>2</sub>] no ejercen aún el efecto de

filtro interno mencionado en el capítulo 1. Similarmente, a altas  $[NTA]_0$  se requerirían mayores concentraciones de catalizador debido al mayor número de moléculas a degradar que requieren un mayor número de sitios para ser oxidadas.

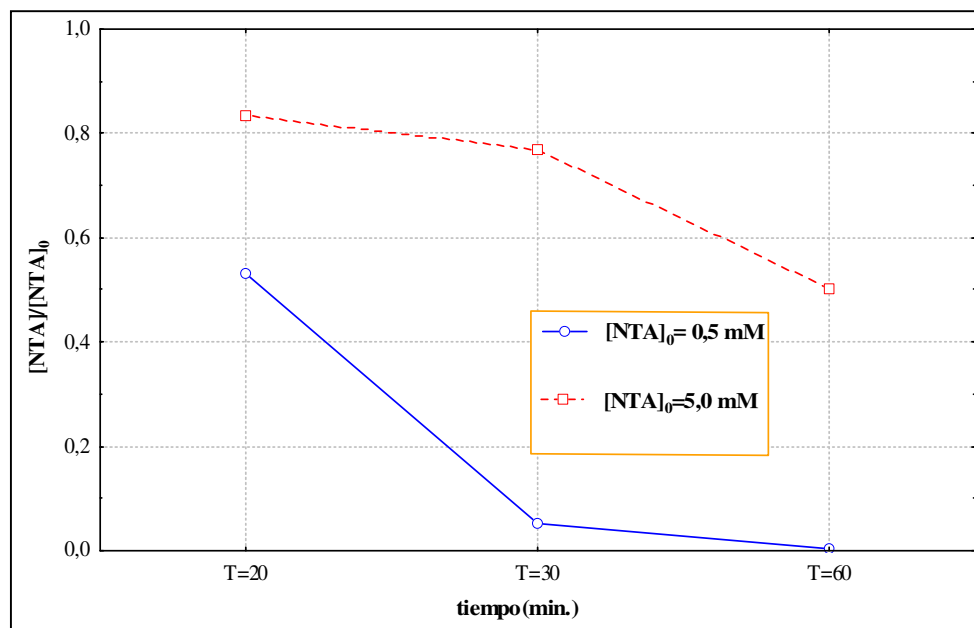


**Figura 6.15.** Gráfico de interacción doble  $[NTA]_0$ - $[TiO_2]$  para la degradación de NTA. Datos experimentales de la Tabla 6.6.

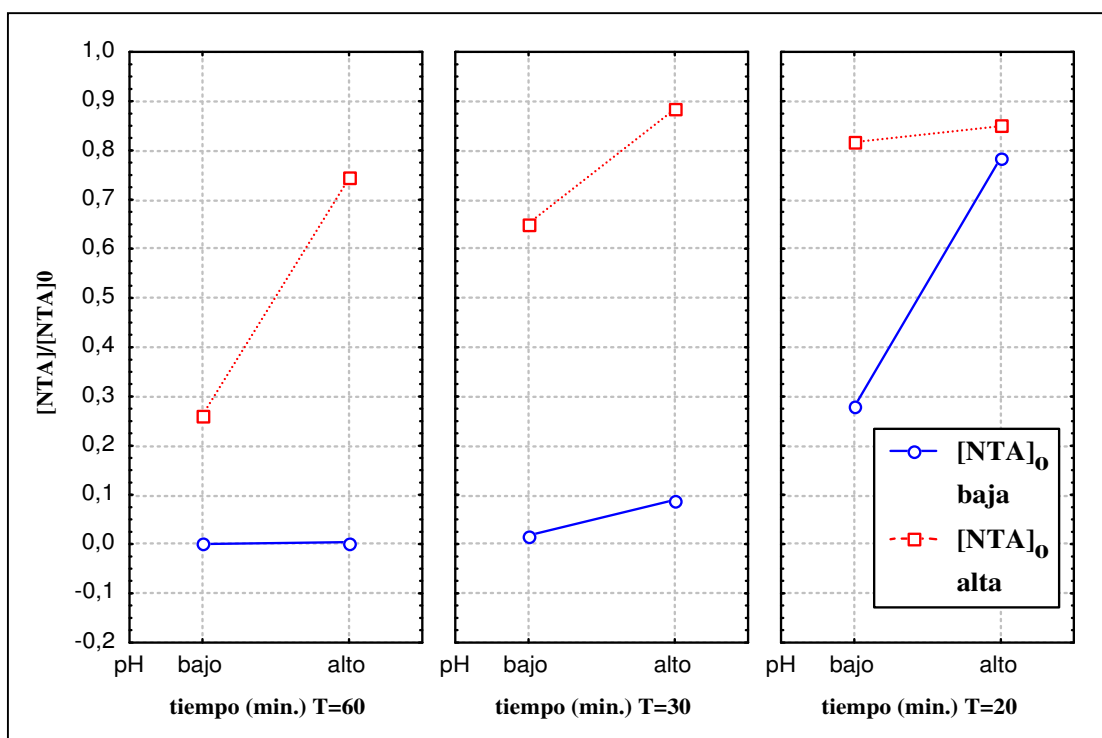
La Figura 6.16 muestra que a tiempos cortos de reacción (20 minutos), la  $[TiO_2]$  parece no afectar demasiado los resultados de DFC del NTA, pero a tiempos mayores (30 y 60 minutos), la DFC mejora a  $[TiO_2]$  altas. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que a medida que transcurre el tiempo, crece el número de moléculas en el medio debido a la formación de productos de degradación del NTA. A una  $[TiO_2]$  dada, esos intermediarios de reacción compiten con el NTA por los sitios activos para la oxidación pero si se aumenta la concentración de  $TiO_2$ , la DFC de NTA resulta más eficiente debido a un mayor número de sitios activos del catalizador. La Figura 6.17 muestra la asociación  $[NTA]_0$ -tiempo donde puede observarse el cambio en el régimen cinético yendo desde concentraciones altas de NTA (casi orden cero) a bajas concentraciones (régimen cinético mayor a 0), mostrando el comportamiento Langmuiriano corroborado más tarde por ANNs y a través de los experimentos mostrados en el capítulo 3.



**Figura 6.16.** Gráfico de interacción doble  $[TiO_2]$ -tiempo para la degradación de NTA.  
 Datos experimentales de la Tabla 6.6.



**Figura 6.17.** Gráfico de interacción doble  $[NTA]_0$ -tiempo para la degradación de NTA.  
 Datos experimentales de la Tabla 6.6.



**Figura 6.18.** Gráfico de interacción triple  $[NTA]_0$ -pH-tiempo para la DFC de NTA.

*Datos experimentales de la Tabla 6.6.*

Como se muestra en la Figura 6.18, en general la DFC fue mejor a pH bajos. Notablemente, este resultado difiere del encontrado para EDTA (Figura 6.10). Puede observarse además, que a tiempos cortos (20 minutos) y  $[NTA]_0$  altas, el pH no influye en el porcentaje de degradación, mientras que a tiempos mayores que 30 minutos y  $[NTA]_0$  altas, la degradación es más importante a pH bajos. También debe notarse que la situación para  $[NTA]_0$  altas y tiempos largos es similar a la de  $[NTA]_0$  bajas y tiempos cortos debido a que en el primer caso la  $[NTA]_0$  ha disminuido notablemente (obsérvese la similitud de las pendientes para la interacción  $[NTA]_0$ -pH; en el primer y tercer cuadro en la Figura). A  $[NTA]_0$  bajas, el pH influye en la degradación desde el comienzo de la reacción, siendo mayor a pH bajos. En este último caso a tiempos largos de reacción (30 y 60 min.), el pH parece no afectar la DFC. Sin embargo, a tiempos largos de reacción, se debe tener en cuenta que la degradación ha sido completa para ambos valores de pH (2,5 y 6,0). El efecto del pH puede explicarse teniendo en cuenta que a valores de pH entre 2,5 y 6,0 el óxido se torna progresivamente menos negativo mientras que la disociación del NTA cambia poco. Si bien a ambos pH el NTA se encuentra como dianión, de acuerdo a los valores de  $pK_a$  (capítulo 3), la concentración del dianión será

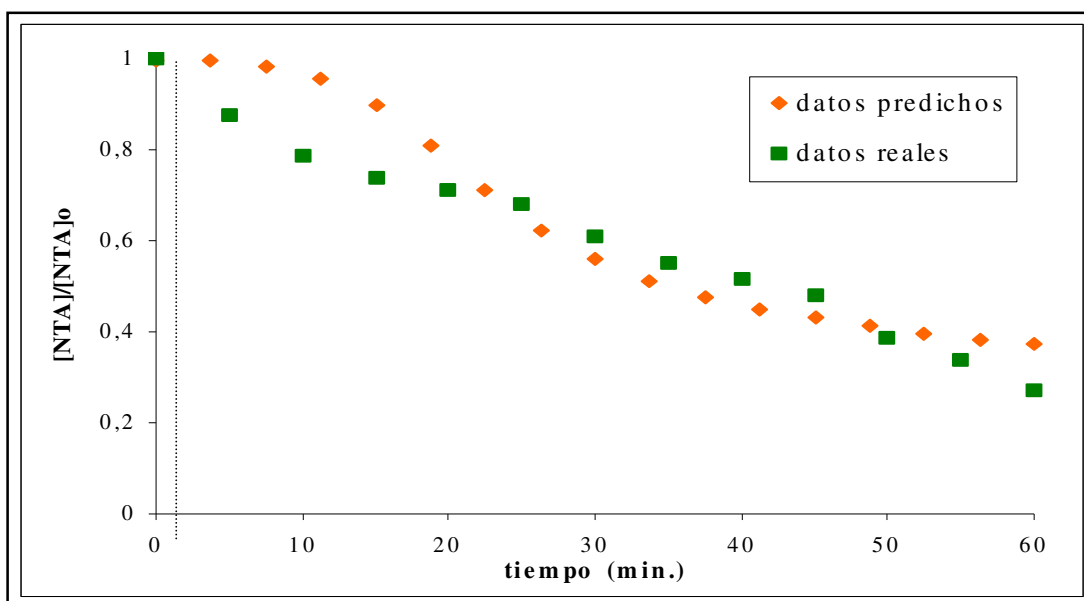
mayor al pH mayor. Como el  $\text{TiO}_2$  se está acercando a su pzc (capítulo 1) a pH 6, las interacciones electrostáticas y la adsorción serán más importantes a pH bajos.

### **6.6.2. Resultados de ANNs**

En un comienzo, se realizó un procedimiento similar al empleado para EDTA: los experimentos del diseño Doehlert (13 y sus duplicados) se usaron para la etapa de entrenamiento de la red, y los experimentos (16 y sus duplicados) del diseño full factorial para la etapa de predicción. Sin embargo, dado que con ese número de experimentos no fue posible alcanzar la convergencia rápidamente, se optó por utilizar el conjunto de los 29 experimentos tanto para la etapa de entrenamiento como para la de predicción (una serie para cada etapa). Este procedimiento es válido, pues los experimentos de las dos series corresponden a lotes de datos independientes. En el caso del NTA, la arquitectura más eficiente de la red se obtuvo también con una red de tres capas: una capa “input” con un número de neuronas igual al número de variables de entrada (3), una capa “hidden” con un número de neuronas determinadas por prueba y error (4) y una capa “output” con una sola neurona correspondiente a la variable de salida (degradación de NTA). Esta arquitectura es la mostrada en la Figura 6.4.

El entrenamiento óptimo de la red se obtuvo con un número de 5000 épocas y la convergencia se alcanzó con un error en la predicción de alrededor de 7%. Nótese que para alcanzar la convergencia se necesitó un mayor número de épocas que en el caso del EDTA. Esto se debe a diferentes arquitecturas de la red y diseños experimentales.

Luego, la habilidad de predicción de la ANN se chequeó con experimentos independientes como el que se muestra en la Figura 6.19.



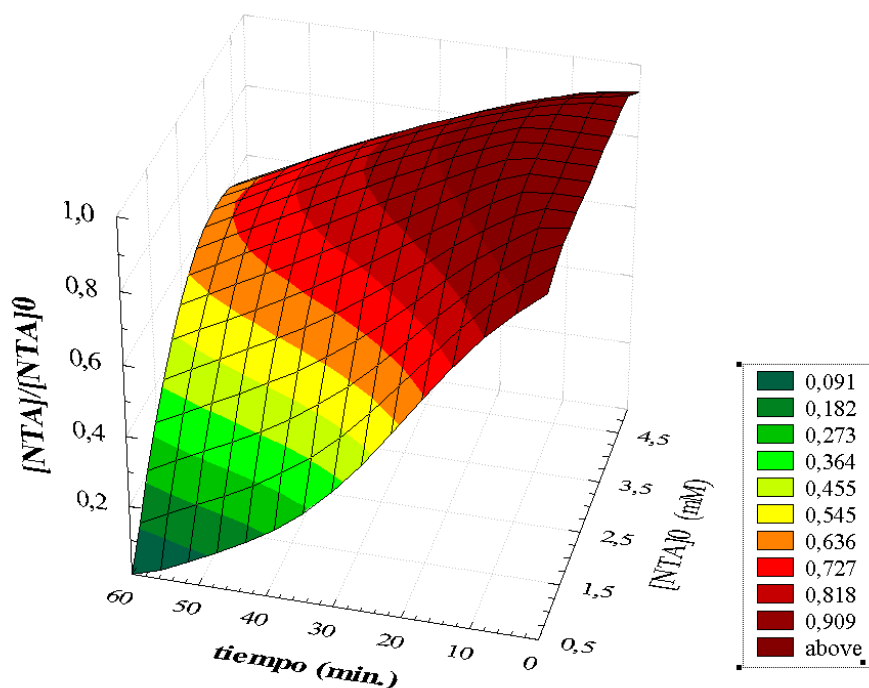
**Figura 6.19.** *Habilidad de predicción de la ANNs, resultados predichos por la ANNs vs. resultados reales. La línea punteada marca el límite inferior del rango de tiempos.*

*Condiciones experimentales:  $[NTA]_0 = 2,5 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 2,5$  y  $[\text{TiO}_2] = 3 \text{ g L}^{-1}$*

Como se observa, la precisión de predicción de la ANNs es muy buena a tiempos posteriores a los 20 minutos, pero no así a tiempos inferiores. Esto puede atribuirse a la mayor dispersión de datos ya mencionada, en las primeras etapas de la reacción.

La Figura 6.20 muestra que la DFC de NTA es de orden cero para  $[NTA]_0$  altas y de primer orden para concentraciones bajas del mismo sustrato. Este cambio en el régimen cinético se estudió posteriormente mediante la realización de una serie de experimentos (ya mostrados en el capítulo 3), que permitieron verificar el comportamiento tipo Langmuir. Con los datos predichos por las ANNs, se obtuvieron las constantes cinéticas, que se compararon con las obtenidas con los datos experimentales. La comparación de las constantes de velocidad mostró que ambas fueron del mismo orden de magnitud  $7,6 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$  (capítulo 3) y  $3,0 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$  (calculada por ANNs), mientras que la constante de absorción ( $K = 1790 \text{ M}^{-1}$  capítulo 3) fue menor en un orden de magnitud cuando se calculó utilizando los datos de ANNs ( $K = 216,9 \text{ M}^{-1}$ ). Esto último refuerza una vez más que estas herramientas

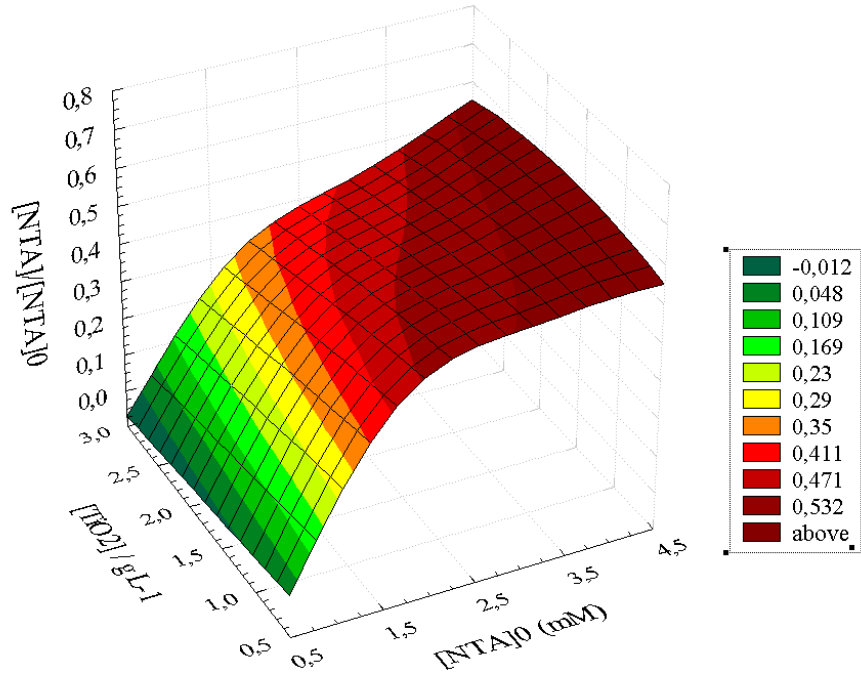
quimiométricas pueden resultar en una gran economía de experimentos y que los datos predichos por las ANNs pueden utilizarse en diversos estudios.



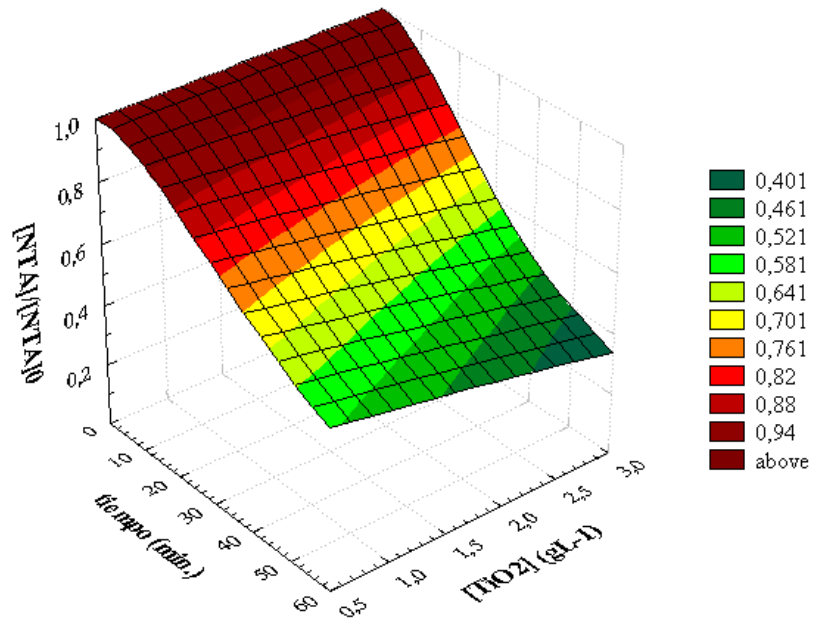
**Figura 6.20.** Degradación de NTA en función del tiempo predicha por ANNs.

Condiciones:  $[TiO_2]=1g L^{-1}$ ,  $pH = 2,5$

La Figura 6.21 muestra la influencia de la concentración de  $TiO_2$ . A bajas concentraciones de  $TiO_2$  ( $0,5 g L^{-1}$  por ejemplo), la DFC de NTA llega a un valor máximo similar cuando la  $[NTA]_0$  es  $\geq 1,5 mM$  (aproximadamente). Esto supone que a bajas concentraciones de catalizador los sitios activos del  $TiO_2$  se saturan a partir de las concentraciones de NTA mencionadas. Esta saturación no se observa a concentraciones mayores de  $TiO_2$  donde la DFC aumenta a medida que aumenta la  $[TiO_2]$ .



**Figura 6.21.** Dependencia de la degradación de NTA en función de la  $[NTA]_0$  y  $[TiO_2]$ .  
 Condiciones experimentales:  $pH = 2,5$ ; tiempo = 60 minutos.



**Figura 6.22.** Dependencia de la DFC de NTA en función de la  $[TiO_2]$  y el tiempo.  
 Condiciones experimentales:  $[NTA]_0 = 2,5$  mM.



En concordancia con los resultados encontrados por MANOVA (Figura 6.16), en la Figura 6.21 se observa nuevamente que mayores  $[\text{TiO}_2]$  mejoran la DFC del NTA. Este efecto es notable aquí también a partir de los 20 minutos de reacción.

Por último, los datos de redes confirmaron las interacciones dobles encontradas previamente por MANOVA:  $[\text{NTA}]_0$ -tiempo;  $[\text{NTA}]_0$ - $[\text{TiO}_2]$  y  $[\text{TiO}_2]$ -tiempo. Todas ellas pueden observarse claramente en las Figuras. 6.20, 6.21 y 6.22 respectivamente.

## 6.7. CONCLUSIONES

El procedimiento analítico que emplea un conjunto de experimentos para construir un modelado empírico del sistema fotocatalítico pudo utilizarse como una herramienta útil para describir y predecir el comportamiento de dos sistemas fotocatalíticos.

Las conclusiones obtenidas mediante el uso de MANOVA y ANNs para los rangos de las variables estudiadas fueron las siguientes:

### **EDTA:**

- a) Las variables  $[\text{EDTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$  y tiempo resultaron estadísticamente significativas.
- b) Se confirmó el comportamiento cinético Langmuir-Hinshelwood.
- c) La cantidad de  $\text{TiO}_2$  es estadísticamente significativa y el aumento en la DFC de EDTA es mayor a  $[\text{TiO}_2]$  máxima en el rango estudiado ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ), habiéndose comprobado la interacción  $[\text{EDTA}]_0$ - $\text{TiO}_2$ .
- d) Se observó interacción entre  $[\text{EDTA}]_0$  y  $\text{pH}_0$ .
- e) A una  $[\text{TiO}_2]$  dada, el pH menos ácido del rango 3,5–5,5, aumenta la degradación moderadamente (10%).
- f) Existe interacción débil entre  $\text{pH}_0$  y  $\text{TiO}_2$ .

### **NTA.**

- a) Todas las variables estudiadas ( $[\text{NTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$ , pH) y tiempo resultaron estadísticamente significativas.
- b) Se encontró que las interacciones significativas fueron:  $[\text{NTA}]_0$ - $[\text{TiO}_2]$ ;  $[\text{NTA}]_0$ -tiempo;  $[\text{TiO}_2]$ -tiempo y  $[\text{NTA}]_0$ -pH-tiempo.
- c) **pH.-** El análisis (por MANOVA), demostró el aumento de la eficiencia fotocatalítica con la disminución del pH:

- A tiempos cortos (menores a 20 minutos) y  $[\text{NTA}]_0$  altas, el pH no influye en el porcentaje de degradación.

- A tiempos mayores de 30 minutos y  $[NTA]_0$  altas, la degradación es más importante a pH bajos.
- A  $[NTA]_0$  bajas, el pH influye en la degradación desde el comienzo de la reacción, siendo mayor a pH bajos.

#### d) $[TiO_2]$ .-

- Para  $[NTA]_0$  altas, la eficiencia fotocatalítica aumenta con el aumento en la  $[TiO_2]$ . La Saturación del catalizador ocurre a concentraciones mayores o iguales a 1,5 mM.
- Para  $[NTA]_0$  bajas, la  $[TiO_2]$  no afecta la reacción.

#### e) $[NTA]_0$ .-

- Cambio gradual en el comportamiento cinético: primer orden a bajas  $[NTA]_0$  y orden cero a mayores  $[NTA]_0$ , tal como lo observado para EDTA. Igual que para EDTA, a bajas concentraciones del sustrato se observa comportamiento cinético Langmuir-Hinshelwood.

### **6.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 
- [1] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman. *Chemometrics: a textbook*. Elsevier, 2<sup>nd</sup>. Ed., The Netherlands, (1988).
- [2] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke. *Data Handling in Science and Technology. Vol 20A. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A*. Elsevier, The Netherlands, 1997.
- [3] Papers presentados en the International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry; Tarragona, Spain, 1996, *Analytica Chimica Acta*, 348 1-565, (1997).
- [4] J. Zupan, J. Gasteiger, *Neural Networks for Chemist*, VCH Publishers, New York, (1993).
- [5] Y. Chauvin, D. Rumelhart, Ed. Lawrence Erlbaum Associates, Publishers. Hillsdale, New Jersey USA, 1995, *Backpropagation: Theory, Architecture, and Applications*, Eds. Y. Chauvin and D. E. Rumelhart, Lawrence Erlbaum Associates, Inc., Publish, Hillsdale, New Jersey, (1994).
- [6] W.C. Paterlini, R.F. Pupo Nogueira, *Chemosphere* **58**, 1107, (2005).

- 
- [7] A. Danion, C. Bordes, J. Disdier, J-Y. Gauvrit, Ch. Guillard, P. Lantéri, N. Jaffrezic-Renault, *J. of Photochem. and Photobiol. A:Chem.* **168**, 161, (2004).
- [8] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama y H. D. Mansilla, *Applied Catal. B: Environm.* **48**, 205, (2004).
- [9] A. M. Amat, A. Arques, S. H. Bossmann, A. M. Braun, S. Göb. M.A. Miranda y E. Oliveros, *Chemosphere* **57**, 1123, (2004).
- [10] S. Göb, E. Oliveros, S.H. Bossmann, A.M. Braun, R. Guardani, C.A.O. Nascimento, *Chem. Eng. Process.*, **38**, 373, (1999).
- [11] H. Scheffe, *The Analysis of Variance*, Wiley, New York, (1959).
- [12] *The Intelligent Data Analysis: an introduction*; Editado por M. Berthold y D.J. Hand, 2nd rev., Springer, Berlín(2003).
- [13] L.-M. Fu, *Neural Networks in Computer Intelligence*, McGraw Hill, Singapore, (1994).
- [14] E. Bessa, Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Márcia Dezotti, *Applied Catalysis B: Environm.* **29** 125, (2001).
- [15] M. Pérez, F. Torrades, J. Peral, C. Lizama, C. Bravo, S. Casas, J. Freer, H. D. Mansilla, *Applied Catalysis B: Environmental* **33**, 89, (2001).
- [16] A. Kunz, P. Peralta-Zamora y N. Durán, *Adv. In Environm. Reserch* **7**, 197, (2002).
- [17] F.-L. Toma, S. Guessasma, D. Klein, G. Montavon, G. Bertrand y Ch. Coddet, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **165**, 91, (2004).
- [18] P.A. Babay, **C. A. Emilio**, R.E. Ferreyra, E.A. Gautier, R.T. Gettar, M.I. Litter, Oxidation technologies for water and wastewater treatment (II), *Water Sci. Technol.*, **44**, (5), 179–185 (2001).
- [19] P. A. Babay, **C. A. Emilio**, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, M.I. Litter, *Int. J. Photoenergy*, **3**, 193-199 (2001).
- [20] D. N. Furlong, D. Wells, W. H. F. Sasse, *J. Phys. Chem.*, **89**,626, (1985).
- [21] “Propiedades Fotocatalíticas de ZrO<sub>2</sub> y Fe/ZrO<sub>2</sub> Preparados por la Técnica Sol-Gel” Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de general San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato”, Argentina, S. Botta, (1998).

- 
- [22] D.N. Furlong, D. Wells, W.H.F. Sasse, *Aust.J.Chem.*,**39**, 757, (1986).
- [23] J. Blanco, S. Malato, '*Solar Detoxification*', Editado por Julián Blanco Gálvez y Sixto Malato Rodríguez, ISBN 92-3-103916-4, (2003).
- [24] J. Zupan, J. Gasteiger, *Neural Networks for Chemists*, VCH, New York-Weinheim, (1993).
- [25] D. H. Doehlert, *Appl. Statit.*,**19**, 231, (1970).

---

## Capítulo 7

---

# Conclusiones Generales

### *7.1. INTERÉS DE ESTE ESTUDIO<sup>1</sup>*

Este estudio es parte del proyecto “Estudios medioambientales” del Programa P-5 (P5-PID-36-4) de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Dentro de esta institución existe un gran interés en la degradación de los ácidos oligocarboxílicos etilendiaminotetraacético (EDTA) y nitrilotriacético (NTA) aquí estudiados ya que estos son extensamente utilizados en las plantas de generación nucleoelectrónica. Brevemente, estos compuestos se utilizan para solucionar problemas de corrosión que sufren los metales de las estructuras y equipos de los circuitos de transporte de calor, proceso que genera óxidos metálicos (principalmente Fe, Co, Ni y Cr) por acción del fluido de transporte de calor. Los productos de corrosión permanecen en parte en las superficies metálicas y en parte se liberan al fluido como partículas coloidales o iones disueltos. Estas especies son transportadas por el fluido y redistribuidas sobre todas las superficies, incluyendo las de los elementos combustibles en el núcleo. En este último caso, los metales se activan por el bombardeo neutrónico generando radionucleidos (entre otros  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Cr}$  y  $^{60}\text{Co}$ ). La redisolución o liberación de las partículas activadas y su transporte hacia fuera del núcleo ocasiona su diseminación e incorporación en las capas de los óxidos que cubren las superficies de los componentes del circuito de transporte de calor (por ejemplo, los generadores de vapor), generando capas de óxidos radiactivos que dan origen a campos de radiación perjudiciales para los trabajadores.

Los problemas radiológicos son específicos de los circuitos principales de transporte de calor, pero causan también otros problemas operativos que son comunes a dicho sistema

---

<sup>1</sup> Gran parte de esta sección se ha transcrito con permiso de sus autores del libro “Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”, Texto Colectivo elaborado por la Red CYTEDVIII-G, La Plata, Argentina, M.A. Blesa (Editor), (2001).

operativo principal y a otros como el circuito secundario y los circuitos auxiliares: aumento de la resistencia hidráulica, aumento a la resistencia térmica, pérdida de reactividad, corrosión localizada en zonas de altas concentraciones de depósitos etc. La remoción química de los depósitos (disolución/remoción de los óxidos) se realiza utilizando solventes que contienen ácidos orgánicos tales como EDTA, NTA, oxálico y cítrico. El juego combinado de acidez y complejación a temperaturas próximas a los 100 °C provee en algunos casos las condiciones de agresividad adecuadamente efectivas y controladas.

El solvente complejante ácido contiene casi la totalidad de los iones metálicos, incluyendo los radionucleídos removidos; el proceso aquí descrito apunta al tratamiento de estas soluciones residuales (contaminadas o no).

Por otro lado, y como se ha mencionado, existe un gran interés en la degradación de estos ácidos porque ellos se encuentran frecuentemente en ríos y lagos cercanos a asentamientos humanos o industriales. Resultados de degradación biológica de ambos ácidos muestran que NTA es rápidamente degradado mientras que el EDTA es mucho más resistente, razón por la cual continúa acumulándose en el ambiente [1,2].

## **7.2. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA TESIS**

A continuación resumiremos los experimentos y resultados encontrados en este trabajo:

Se evaluó la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea (FH) en distintas condiciones experimentales para la oxidación de EDTA y NTA utilizando TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 como fotocatalizador estándar. Para ambos sistemas, se estudió el comportamiento cinético y mecanístico mediante la determinación de los productos de reacción. Se evaluó además, el efecto del agregado de hierro(II) y/o agua oxigenada en diferentes relaciones molares con relación a EDTA o NTA. La degradación fotocatalítica (DFC) de EDTA también se estudió a pH 3 en medio homogéneo en presencia de luz solar y en la oscuridad con diferentes relaciones molares de ferrioxalato de potasio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ó Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el rango milimolar.

Los resultados de FH (UV/TiO<sub>2</sub>) de EDTA mostraron que el oxígeno es crucial para la descomposición de ese compuesto, alcanzándose una degradación casi completa a los 180 minutos de reacción. En contraste, en esa condición se observó una baja disminución del carbono orgánico total (COT), que pudo mejorarse de las siguientes formas: a) por adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b) por adición de Fe (III); c) por adición simultánea de Fe (III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se observó que la adición de Fe(III) 0,5 mM (1 orden de magnitud más bajo

que la concentración inicial de EDTA), causa un aumento muy importante en la velocidad inicial de la degradación de EDTA, además de un cambio aparente en el régimen cinético: de orden cero (sin adición de Fe(III)), a primer orden en el sistema Fe(III)/EDTA. El agregado de altas concentraciones de Fe (III) resulta perjudicial y, en presencia de Fe(III), la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorece en general la degradación, pero con cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mayores a 50 mM la tendencia no es clara y la degradación depende de la cantidad de Fe(III) adicionado al sistema. La relación óptima Fe(III)/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontrada en nuestros experimentos fue 0,5/1,0/10. Por otra parte, el proceso homogéneo con luz solar fue muy eficiente para la mineralización de EDTA en solución acuosa. En este caso, fue necesario controlar el pH para asegurar un alto porcentaje de mineralización. Se observó que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el agente limitante de la reacción, y que el grado de conversión aumenta con la concentración del mismo, aunque este efecto disminuye luego de un cierto tiempo de reacción. Cuando se utiliza ferrioxalato, debe controlarse la concentración de ácido oxálico que se agrega, ya que este compuesto compite con EDTA (o sus productos de degradación) por las especies oxidantes. La degradación de EDTA con luz solar también es posible en presencia de Fe(III), aunque es levemente más lenta que con el agregado de ácido oxálico. En ambos casos, FH y fotocatalisis homogénea, es posible que puedan utilizarse menores cantidades de Fe(III); esto es una ventaja adicional teniendo en cuenta que algunos efluentes industriales y domésticos contienen Fe(III), lo cual haría innecesario el agregado de externo de este reactivo.

El comportamiento cinético para la degradación fotocatalítica heterogénea de EDTA con TiO<sub>2</sub> (P25) a pH 3 se describió satisfactoriamente mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En base a los intermediarios de reacción identificados (glicina y amonio y ácidos iminodiacético, glicólico, oxálico y oxámico), se propusieron cuatro rutas posibles de degradación: a) fragmentación β (abstracción de H-etilénico); b) abstracción de H-α; c) abstracción de un electrón del oxígeno del carboxilato y d) abstracción de electrón del nitrógeno (a pH más altos).

Por su parte, la DFC del NTA TiO<sub>2</sub> (P25) a pH 2,5 también obedece a un régimen cinético de tipo Langmuir. Los intermediarios encontrados fueron IDA, Gly y amonio, con cantidades menores de los ácidos oxámico y glicólico. Luego de 24 horas de irradiación, el NTA se mineralizó en un 84% en nuestras condiciones de trabajo. Se proponen tres posibles mecanismos de DFC del NTA y de sus intermediarios (similares a tres de las rutas propuestas para el EDTA): a) abstracción de H-α; b) abstracción de un electrón del oxígeno del carboxilato y c) abstracción de electrón del nitrógeno (a pH más altos).

La adición de Fe(III) provocó un notable aumento en la velocidad de reacción y la relación molar óptima Fe(III)/NTA fue 0,1:1. De forma similar a lo observado para EDTA, se observó un cambio aparente en el orden de reacción, siendo de primer orden sin el agregado de Fe(III) y orden uno con el agregado del mismo. Se sugiere que en ambos sistemas (EDTA y NTA), la presencia de Fe(III) conduciría a la degradación del ácido oligocarboxílico por una ruta alternativa en la cual se transfiere un electrón desde el EDTA al Fe(III). La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó un notable aumento en la DFC del NTA (5 mM) en presencia de Fe(III) alcanzándose un 100 % de degradación en 45 min. de reacción en las condiciones de trabajo. Se estudió también, la acción del complejo Fe(III)-NTA en la degradación de un contaminante modelo, 4-clorofenol (4-CP), en presencia de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV, observándose una mejora notable de la DFC de 4-CP (2 mM) en presencia del complejo con relación a la misma reacción en su ausencia. Se observó que tanto la concentración de Fe(III)-NTA como la de TiO<sub>2</sub> influían notablemente en la reacción, siendo mayor a las concentraciones de TiO<sub>2</sub> y Fe(III)-NTA más altas (1 g L<sup>-1</sup> y 2 mM, respectivamente).

Por otra parte, se platinizaron tres TiO<sub>2</sub> de diferentes marcas comerciales: Degussa P-25 (P25), Hombikat UV 100 (HB) y Millenium PC50 (PC50) por el método de fotoimpregnación, obteniéndose muestras con 0,5 y 1 % p/p de Pt. Los catalizadores puros y platinizados se caracterizaron evaluando la eficiencia fotocatalítica y las propiedades fisicoquímicas de las muestras mediante técnicas de reflectancia difusa, determinación del área BET, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y conductividad de microondas resuelta en el tiempo (TRMC). Los resultados mostraron que las tres marcas comerciales exhiben propiedades bien diferenciadas en cuanto al área BET, tamaño de poro y cristalinidad. Comparando P25 y PC50 con HB, los resultados muestran que HB es más amorfo, posee un área BET casi seis veces mayor y menor tamaño de cristal. Las imágenes obtenidas por TEM y SEM mostraron que las muestras de P25 están constituidas por pequeños cristales (20-40 nm) dispersos. HB presentó una morfología marcadamente diferente a la de P25, exhibiendo partículas muy pequeñas (1-5 nm) formando agregados esponjosos y amorfos. En forma similar a las muestras puras, el P25 platinizado al 1% exhibió partículas pequeñas redondeadas y homogéneas con un tamaño de partícula de 50 nm, mientras que las muestras de HB platinizadas, al igual que el precursor no platinizado, forman agregados grandes y esponjosos de un tamaño entre 100-200 nm, constituidos por partículas muy pequeñas de 2-5 nm. El Pt fue fácilmente localizable en HB y PC50, indicando una mejor



dispersión del metal en esos dos catalizadores. La platinización afectó la reflectancia en el rango visible pero no en el *band gap*. Los datos de TRMC sugieren que las muestras cristalinas (PC50 y P25) producen decaimientos más lentos de la señal, lo cual se relaciona con mayores tiempos de vida de los electrones. Todas las muestras platinizadas exhibieron una disminución de la señal máxima (menor número de portadores de carga, en este caso electrones) y un aumento en el decaimiento de la misma (mayor velocidad de recombinación), por lo cual se sugiere que sería operativo uno o varios de los siguientes procesos: a) los electrones que se encuentran localizados en el Pt no generan señal medible con la técnica, b) los fotones son absorbidos por el Pt y por ello se generan menos transportadores de carga, ó c) contrariamente a lo esperado, el Pt se comporta como impureza y provoca un aumento de la recombinación entre electrones y huecos.

El estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras platinizadas de TiO<sub>2</sub> mostró que ésta no puede relacionarse directamente con el cambio de las propiedades fisicoquímicas sino que, por el contrario, es fuertemente dependiente del tipo de sustrato a ser transformado. La comparación de las muestras comerciales de P25, HB y PC50 mostró que se producía un mayor porcentaje de degradación de NTA a 120 minutos y mayor eficiencia cuántica inicial para EDTA en presencia de HB. Esos resultados pueden atribuirse a la mayor superficie de este catalizador (comparado con P25 y PC50), lo cual permitiría que una mayor cantidad de moléculas del ácido carboxílico se encuentren adsorbidas en la superficie de HB; posiblemente, originaría también una mayor fotogeneración de especies oxidantes. Para ambos sustratos, se encontró que los catalizadores con un contenido de Pt de 0,5 % son más activos que aquellos con 1%. Para NTA, la muestra de HB con 0,5 % Pt fue la más activa, y la platinización mejoró la actividad en todos los casos. En ese caso, también se observó un cambio aparente en el régimen cinético: de orden cero en HB puro a un primer orden aparente en las muestras de HB platinizadas al 0,5 % para la degradación de NTA.

Las DFC heterogéneas (UV/TiO<sub>2</sub>) de EDTA y NTA se estudiaron empleando técnicas quimiométricas. Para ello, se efectuó un diseño de los experimentos fotocatalíticos utilizando los diseños experimentales *full factorial* y *Doehlert* y se interpretaron fenómenos de variables múltiples mediante el análisis con MANOVA (*multiple-way analysis of the variance*) y redes neuronales artificiales (ANNs). Las conclusiones obtenidas para los rangos de las variables estudiadas fueron las siguientes:

**EDTA:** a) Las variables [EDTA]<sub>0</sub> y [TiO<sub>2</sub>] y tiempo resultaron estadísticamente significativas, b) se confirmó el comportamiento cinético Langmuir-Hinshelwood, c) la

cantidad de  $\text{TiO}_2$  es estadísticamente significativa y el aumento en la DFC de EDTA es mayor a la  $[\text{TiO}_2]$  más alta del rango ( $2\text{ g L}^{-1}$ ), habiéndose comprobado la interacción  $[\text{EDTA}]_0\text{-TiO}_2$ , d) se observó interacción entre  $[\text{EDTA}]_0$  y  $\text{pH}_0$ , e) a una  $[\text{TiO}_2]$  dada, la degradación aumenta moderadamente al pH más ácido del rango estudiado (3,5), f) existe interacción débil entre  $\text{pH}_0$  y  $\text{TiO}_2$ .

**NTA:** a) Todas las variables estudiadas ( $[\text{NTA}]_0$ ,  $[\text{TiO}_2]$ , pH) y tiempo resultaron estadísticamente significativas, b) se encontró que las interacciones significativas fueron:  $[\text{NTA}]_0\text{-}[\text{TiO}_2]$ ,  $[\text{NTA}]_0\text{-tiempo}$ ,  $[\text{TiO}_2\text{-tiempo}$  y  $[\text{NTA}]_0\text{-pH-tiempo}$ , c) el análisis (por MANOVA) demostró el aumento de la eficiencia fotocatalítica con la disminución del pH, d) para  $[\text{NTA}]_0$  altas, la eficiencia fotocatalítica aumenta con el aumento en la  $[\text{TiO}_2]$ , mientras que para  $[\text{NTA}]_0$  bajas, la  $[\text{TiO}_2]$  no afecta la reacción, e) se comprobó un cambio gradual en el comportamiento cinético: primer orden a bajas  $[\text{NTA}]_0$  y orden cero a mayores  $[\text{NTA}]_0$ , lo cual confirmó el comportamiento cinético Langmuir-Hinshelwood.

### **7.3. FACTIBILIDAD DE APLICACIÓN TECNOLÓGICA**

El parámetro relevante que determina si una TAOs fotoquímica resultará una alternativa efectiva a los procesos tradicionales (por ejemplo cloración o tratamiento biológico), es generalmente la concentración de contaminantes en el agua a ser tratada. En general, las TAOs son más adecuadas para el tratamiento de pequeños volúmenes y concentraciones no muy altas (contenido de carbono orgánico disuelto (COD) menor a  $5\text{ g L}^{-1}$ ) ya que altas concentraciones requieren altas concentraciones de reactivos y/o alto consumo eléctrico para ser tratados. La utilidad de estas tecnologías reside en que permiten tratar efluentes resistentes a tratamientos convencionales y que pueden ser complementarios con ellos. Sin embargo la elección de la tecnología debe basarse en el estudio de eficiencia y costos. La eficiencia depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir, y el costo está determinado por el requerimiento de equipamiento y reactivos, la cantidad de energía y la necesidad de tratamientos prolongados y/o adicionales [3].

Por otro lado, para desarrollar un sistema de tratamiento combinado fotoquímico y biológico, que sería tal vez el más atractivo, deberían tenerse en cuenta los siguientes puntos: biodegradabilidad inicial de las soluciones a tratar, modo de operación del reactor acoplado, características químicas y biológicas de las soluciones a ser tratadas, eficiencia de diferentes TAOs fotoasistidas, condiciones de ambos procesos (fotoquímico y biológico) y eficiencia del reactor acoplado. La estrategia a utilizar no es universal y el tratamiento TAO utilizado debe generar un efluente biocompatible. En todos los casos,

sería óptimo poder realizar, antes de la aplicación de un tratamiento, estudios químicos y cinéticos que informen acerca del decaimiento del sustrato, permitan establecer el paso limitante de la velocidad, el mecanismo de degradación, productos de degradación y reactivo limitante de la reacción. Por ello, esta tesis abarcó gran parte de los puntos anteriormente detallados, que pueden utilizarse a partir de ahora para una aplicación real. También deberían realizarse estudios biológicos para asegurar que el pretratamiento fotoquímico aumente la biocompatibilidad del efluente tratado. En este sentido, el uso de ensayos de toxicidad (tales como Microtox, Amphitox, etc.), permitirían evaluar si los productos formados durante la reacción son nocivos y en qué etapa puede interrumpirse el tratamiento TAO.

Con concentraciones de EDTA y NTA tan altas como las utilizadas en esta tesis (en el rango milimolar y en las que están presentes en los residuos de tratamiento de centrales nucleares), las TAOs ensayadas en este trabajo, resultarían poco eficientes y costosas si se desea llegar a mineralización completa. Sin embargo, podrían utilizarse como pretratamiento (especialmente en el caso de EDTA que no es fácilmente biodegradable), hasta que la toxicidad se reduzca hasta un cierto nivel y luego acoplar esta tecnología a un sistema de tratamiento biológico [4] (sólo si los intermediarios resultantes son fácilmente degradables). Si comparamos las diferentes tecnologías ensayadas en este trabajo, la foto-Fenton homogénea o combinada con FH resultó siempre la más eficiente tanto en la DFC de EDTA o NTA como en la reducción del COT. Debido a que el Fe(III) se encuentra frecuentemente en los efluentes a ser tratados, no sería necesario su agregado o bien podría agregarse en cantidades pequeñas. Por su parte, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta bajo costo, es fácil de manipular y no genera sustancias que deban ser removidas con posterioridad al tratamiento. Otro punto a tener en cuenta es la posibilidad de utilizar luz solar tanto en fase homogénea como heterogénea. Nuestros resultados en fase homogénea mostraron que el EDTA puede degradarse eficientemente en presencia de luz solar mediante el agregado de Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto último, reduciría considerablemente los costos, aunque deberían tenerse en cuenta las fluctuaciones de la radiación solar en el transcurso del tiempo y de las condiciones meteorológicas.

Como se ha dicho, en esta tesis no se realizaron estudios de toxicidad de los subproductos, pero los resultados de otros trabajos indican que los productos de fotodegradación y ozonización del EDTA como IDA, EDMA, EDDA-N,N, ED3A y glicina son biodegradables, mientras que los productos generados por descomposición del complejo Fe(III)-EDTA resultaron menos biodegradables. Los intermediarios generados

por fotocátalisis de EDTA y NTA en nuestras condiciones son similares entre sí y se forman en los primeros tiempos de reacción. Esto indica que sólo serían necesarias unas pocas horas de irradiación para lograr la biocompatibilidad del efluente.

Por último, nuestros datos muestran que el procedimiento analítico quimiométrico que emplea un conjunto de experimentos para construir un modelado semiempírico del sistema fotocatalítico puede utilizarse como una herramienta útil para describir y predecir el comportamiento de sistemas fotocatalíticos. Se concluye, por ello, que estas herramientas serían útiles en la optimización de parámetros durante el escalado.

### **REFERENCIAS**

---

- [1] F. Muñoz, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2029, (2000).
- [2] J.T. Egli, *Bioscience Bioeng.* **92**, 89, (2001).
- [3] M.I. Litter, *Applied Catal. B: Environm.* **23**, 89, (1999).
- [4] V. Sarria, S. Parra, N. Adler, P. Péringer, N. Benitez, C. Pulgarin, *Catal Today* **76**:301, (2002).