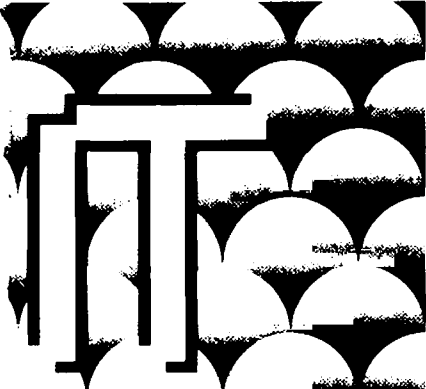




**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA**

PROF. JORGE A. SABAT

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL
DE ENERGÍA ATÓMICA**

**MAESTRÍA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGÍA
DE MATERIALES**

**PREPARACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES
DE TiO_2 SOPORTADOS PARA SU
USO EN POTABILIZACIÓN DE AGUAS**

María Laura Vera

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Preparación de fotocatalizadores de TiO_2 soportados para su uso en potabilización de aguas ^(*)

por Ing. María Laura Vera

Directora

Dra. Marta I. Litter

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2008

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas que de alguna manera colaboraron con el desarrollo del presente trabajo. GRACIAS:

A la Dra. Marta I. Litter, por su tiempo, por el interés puesto en este trabajo y por transmitir día a día su admirable dedicación a la ciencia.

A la Dra. Alicia Sarce, al Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato” y a la CNEA por haberme dado el privilegio de la beca de estudios para continuar formándome.

A la Dra. Adriana Márquez y Ariel Kleiman del Instituto de Física del Plasma (INFIP-UBA), por el material cedido para analizar y por los tan fructíferos trabajos en colaboración.

A la Dra. Gabriela Leyva, por los ensayos y análisis de DRX.

A Mariana Rosenbusch, por las observaciones en el SEM.

A la Dra. Elena Forlerer y Fernando Rodríguez, por los ensayos de rayado.

Al Grupo de Nanotecnología del Dr. Galo Soler-Illía, por haberme dejado utilizar su *dip-coater*.

Al Dr. Diego Lamas (CITEFA), por el ensayo de difracción de Rayos X de bajo ángulo.

A Martín Mirenda y Dr. Enrique San Román (INQUIMAE) por las mediciones de transmitancia.

A Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra, por la colaboración en microscopía óptica.

A Evangelina de las Heras, Dr. Manuel Iribarren y Dra. Fanny Dymet por las probetas de Ti cedidas para analizar y por la tan amable asistencia al respecto.

Al Ing. Simoncelli, por el *blasting* de los anillos.

Al personal del Taller de Vidrios (CAC), por cortar las varillas.

Al Dr. Carlos Schvezov, a la Dra. Alicia Ares, y a todo el Grupo de Materiales de la UNAM (Posadas) por haberme estimulado a realizar la Maestría, por la colaboración y paciente espera para terminarla, y por recibirme nuevamente en tan lindo grupo de trabajo.

A mis queridísimos compañeros de oficina: Luciana, Eugenia, Natalia, Martín, Verónica, Diana, Tatiana, Karina, Susana y Glenda, por la ayuda brindada y por hacer tan agradable el día a día durante el desarrollo de la tesis.

A mis queridísimos compañeros de Maestría: Agustina, Carolina, Francisco, Luis y Gabriel, por la compañía y contención durante los cursos y hasta hoy.

A Lidia y Daniel, mis tíos, que me hicieron un lugar en su familia cuando llegué a Bs. As.

A Agustina, mi querida compañera de casa, por todos los momentos compartidos.

En lo personal, este trabajo está dedicado de todo corazón:

A Ramonita y César, mis queridos padres, a mis hermanos y a toda mi gran familia, por el permanente apoyo y la confianza siempre depositada.

A Gustavo, por todo...y por estar siempre.

ÍNDICE

RESUMEN.....	9
ABSTRACT.....	10

Capítulo I. INTRODUCCIÓN TEORICA

1. Tecnologías avanzadas de descontaminación de aguas.....	13
2. Características fundamentales de los materiales semiconductores.....	14
3. Fotocatálisis Heterogénea: principios básicos.....	17
4. TiO ₂ : propiedades.....	19
4.1. TiO ₂ particulado (Degussa P-25).....	20
5. Inmovilización de TiO ₂ (ventajas y desventajas).....	21
5.1. Técnicas de inmovilización.....	22
5.1.1. Impregnación directa del soporte a partir de una suspensión de TiO ₂ particulado.....	23
5.1.2. Método sol-gel.....	24
5.1.3. Método sol-gel combinado con el agregado de P-25.....	26
5.2. Técnicas de deposición.....	27
5.2.1. <i>Dip-coating</i>	27
5.3. Sustratos.....	29
5.3.1. Interacción sustrato-TiO ₂	30
6. Técnicas de caracterización.....	31
6.1. Adherencia de los recubrimientos.....	31
6.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
6.3. Difracción de Rayos X.....	33
7. Reacciones fotocatalíticas modelo estudiadas en este trabajo.....	34
7.1. Degradación oxidativa de 4 clorofenol (4-CP).....	34
7.2. Reducción de Cr (VI).....	35
OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO.....	38
REFERENCIAS Capítulo I.....	39

Capítulo II. INMOVILIZACIÓN DE TiO₂ POR INMERSIÓN DE SOPORTES EN SUSPENSIONES DE TiO₂ PARTICULADO COMERCIAL

OBJETIVO GENERAL.....	45
INTRODUCCIÓN.....	45
ESFERAS – INMERSIÓN DIRECTA.....	46
Experimentos preliminares de fijación.....	46

A.i. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
A.i.1. Materiales y equipamiento.....	46
A.i.2. Preparación de los fotocatalizadores.....	48
A.i.2.1. Procedimiento general de impregnación.....	48
A.i.2.2. Evaluación de otros medios dispersantes.....	49
A.i.2.3. Evaluación de la influencia del tiempo de impregnación.....	49
A.i.2.4. Reproducibilidad del método de impregnación directa optimizado para esferas.....	50
A.i.3. Caracterización de los fotocatalizadores.....	50
A.i.3.1. Evaluación de la cantidad de TiO ₂ depositado.....	50
A.i.3.2. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión.....	51
A.i.3.3. Influencia del tiempo de lavado estático.....	52
A.i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial.....	52
A.i.4.1. Ensayo de fotocatálisis de 4-CP realizado a las esferas recubiertas con TiO ₂	52
A.i.4.2. Ensayo de fotocatálisis realizado con suspensiones de TiO ₂ Degussa P-25.....	52
A.i.4.3. Reutilización de “esferas” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	53
A.ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
A.ii.1. Preparación de los fotocatalizadores.....	55
A.ii.1.1. Evaluación de los medios dispersantes.....	56
A.ii.1.2. Evaluación de la influencia del tiempo de impregnación.....	58
A.ii.1.3. Resumen de los parámetros óptimos encontrados para recubrir esferas.....	60
A.ii.1.4. Reproducibilidad del método de impregnación directa optimizado para esferas.....	60
A.ii.2. Caracterización de los fotocatalizadores.....	61
A.ii.2.1. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión.....	61
A.ii.2.2. Influencia del tiempo de lavado estático.....	64
A.ii.2.3. Reutilización de “esferas” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	66
A.ii.2.4. Influencia de la cantidad de catalizador.....	69
B. ANILLOS – INMERSIÓN POR <i>DIP-COATING</i>	71
Experimentos preliminares de fijación.....	71
B.i. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	71
B.i.1. Materiales y equipamiento.....	71
B.i.2. Preparación de los fotocatalizadores.....	72
B.i.2.1. Procedimiento general de impregnación.....	72
B.i.2.2. Optimización del procedimiento de impregnación y de la concentración de la suspensión de TiO ₂	73
B.i.2.3. Optimización del número de capas.....	74

B.i.2.4. Reproducibilidad del método de impregnación por <i>dip-coating</i> optimizado para anillos.....	74
B.i.3. Caracterización de los fotocatalizadores.....	74
B.i.3.1. Evaluación de la cantidad de TiO ₂ depositado.....	74
B.i.3.2. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión.....	74
B.i.3.3. Influencia del tiempo de lavado estático.....	75
B.i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial.....	75
B.i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a anillos impregnados con TiO ₂ por <i>dip-coating</i>	75
B.i.4.2. Ensayo de fotocatálisis realizado con suspensión de TiO ₂ Degussa P-25.....	75
B.i.4.3. Reutilización de “anillos” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	75
B.ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	76
B.ii.1. Preparación de los fotocatalizadores.....	76
B.ii.1.1. Optimización del procedimiento de impregnación.....	76
B.ii.1.2. Optimización de la concentración de la suspensión de TiO ₂	77
B.ii.1.3. Optimización del número de capas.....	78
B.ii.1.4. Resumen de los parámetros óptimos encontrados para recubrir anillos.....	79
B.ii.1.5. Reproducibilidad del método de impregnación por <i>dip-coating</i> optimizado para anillos.....	79
B.ii.2. Caracterización de los fotocatalizadores.....	81
B.ii.2.1. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión.....	81
B.ii.2.2. Influencia del tiempo de lavado estático.....	83
B.ii.2.3. Reutilización de “anillos” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	84
C. Comparación de la eficiencia fotocatalítica de “esferas”, “anillos” y “anillosRe” a igual área total de soportes.....	84
CONCLUSIONES.....	87
REFERENCIAS Capítulo II.....	88

Capítulo III. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ POR TÉCNICAS SOL-GEL Y SOL-GEL COMBINADA CON EL AGREGADO DE DEGUSSA P-25

OBJETIVOS GENERALES.....	91
INTRODUCCIÓN.....	91
i. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	92
i.1. Materiales y equipamiento.....	92
i.2. Preparación de los fotocatalizadores.....	92
i.2.1. Lavado de placas de vidrio.....	92

i.2.2. Preparación de los soles y suspensiones.....	93
i.2.3. Procedimiento de impregnación.....	95
i.2.4. Tratamientos térmicos.....	95
i.3. Caracterización de los fotocatalizadores.....	95
i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial.....	96
i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a las placas recubiertas con TiO_2	96
i.4.2. Reutilización de placas recubiertas en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	97
i.4.3. Ensayo de fotocatálisis con Cr(VI) -EDTA realizado a las placas recubiertas con TiO_2	97
i.4.4. Ensayo de fotocatálisis con Cr(VI) -EDTA realizado con suspensión de TiO_2 Degussa P-25 equivalente a 2 capas de $\text{SI}+\text{P-25}(\text{pol})$	97
ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
ii.1. Consideraciones respecto de los análisis de DRX.....	99
ii.2. Listado de los resultados que se presentarán y discutirán en este capítulo.....	103
ii.2.1. Tratamientos térmicos (TT).....	104
ii.2.2. Incorporación de P-25 al SD	106
ii.2.3. Reutilización de la muestra $\text{SD}+\text{P-25}(\text{EtOH})$ en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	115
ii.2.4. Influencia del orden en que se colocan los reactivos al preparar el sol (SD vs. SI).....	115
ii.2.5. Incorporación de P-25 en polvo al SI	118
ii.2.6. Comparación entre soles compuestos: $\text{SD}+\text{P-25}(\text{EtOH})$ vs. $\text{SI}+\text{P-25}(\text{pol})$	122
ii.2.7. Tratamientos térmicos intermedios entre la aplicación de cada capa.....	124
ii.2.8. Número de capas con TT intermedio de $\text{SI} + \text{P-25}(\text{pol})$	127
ii.2.9. Reutilización de la muestra $\text{SI}+\text{P-25}(\text{pol})$ en experimentos fotocatalíticos con 4-CP.....	128
ii.2.10. Resumen de resultados fotocatalíticos con 4-CP.....	129
ii.2.11. Fotocatálisis con Cr-EDTA	130
ii.2.12. Adherencia de los recubrimientos.....	133
ii.2.13. Recubrimientos de TiO_2 SD y $\text{SD}+\text{P-25}(\text{EtOH})$ sobre Ti metálico oxidado térmicamente.....	135
CONCLUSIONES.....	140
REFERENCIAS Capítulo III.....	141

Capítulo IV. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO_2 OBTENIDAS POR ARCOS CATÓDICOS

OBJETIVOS GENERALES.....	145
INTRODUCCIÓN.....	145

i. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	148
i.1. Materiales y equipamiento.....	148
i.2. Preparación de los fotocatalizadores.....	149
i.3. Caracterización de los fotocatalizadores.....	149
i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial.....	150
i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a las placas recubiertas con TiO ₂	150
i.4.2. Ensayo de fotocatálisis con Cr(VI)-ácido cítrico realizado a las placas recubiertas con TiO ₂	151
i.4.3. Ensayo de fotocatálisis con Cr-EDTA realizado a las placas recubiertas con TiO ₂	151
i.4.4. Ensayo de fotocatálisis realizado a las suspensiones equivalentes de TiO ₂ Degussa P-25.....	151
ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	152
ii.1. Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas depositadas por descarga arco en la remoción de diferentes compuestos contaminantes.....	152
ii.1.1. Fotocatálisis con 4-CP.....	152
ii.1.2. Fotocatálisis con Cr(VI)-ácido cítrico.....	153
ii.1.3. Fotocatálisis con Cr(VI)-EDTA.....	153
ii.2. Comparación de películas de TiO ₂ sobre vidrio depositadas por tres técnicas diferentes.....	154
ii.2.1. Propiedades ópticas.....	155
ii.2.1.1. Transmitancia difusa.....	155
ii.2.1.1.1. Cálculos de <i>band-gap</i>	156
ii.2.1.1.2. Cálculo del espesor de las películas.....	158
ii.2.1.2. Cantidad de TiO ₂ adherida.....	159
ii.2.1.3. Identificación de fases cristalinas por DRX.....	160
ii.2.2. Eficiencia fotocatalítica en la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA.....	161
ii.2.3. Resumen de resultados fotocatalíticos.....	162
ii.2.4. Adherencia de los recubrimientos.....	164
CONCLUSIONES.....	166
REFERENCIAS Capítulo IV.....	167

RESUMEN

El TiO_2 es un conocido fotocatalizador para la desinfección y desintoxicación de aguas. Generalmente se lo utiliza en forma de suspensión en el agua contaminada, y al irradiarse el sistema con luz UV se forman especies reactivas que transforman los contaminantes por un proceso denominado fotocátalisis heterogénea. Sin embargo, el uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación, que puede eliminarse si se inmoviliza el TiO_2 soportándolo sobre distintos sustratos.

En este trabajo se exponen los resultados de preparación, caracterización y actividad fotocatalítica de muestras de TiO_2 inmovilizado por tres técnicas diferentes: 1) impregnación de una suspensión de TiO_2 comercial particulado (Degussa P-25) a esferas cerámicas por inmersión directa; 2) impregnación de una suspensión de P-25 por *dip-coating* a anillos de vidrio; 3) formación de películas de TiO_2 sobre placas de vidrio de borosilicato mediante un método combinado sol-gel a partir de tetraisopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, combinado con el agregado de P-25.

En todos los casos, se analizó la influencia de los parámetros de cada método de inmovilización en la actividad fotocatalítica.

Debido a que se planea usar el catalizador inmovilizado en un fotorreactor de recirculación, o de flujo continuo, se evaluó su estabilidad frente a un flujo de agua donde pueden tener lugar efectos abrasivos y erosivos del agua en circulación, que podrían remover el recubrimiento de TiO_2 con el tiempo de uso. En el caso de las placas recubiertas por sol-gel, la caracterización del material se realizó por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X y, para evaluar la adherencia del recubrimiento, se realizaron ensayos de rayado.

Adicionalmente, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de películas de TiO_2 depositadas por arcos catódicos preparadas por el grupo de Grupo de Descargas Eléctricas del Instituto de Física del Plasma (INFIP-CONICET-UBA).

Como contaminantes modelo para la evaluación de la actividad fotocatalítica se emplearon el 4-clorofenol, y el $\text{Cr}(\text{VI})$ en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

Las esferas y anillos recubiertos con P-25 presentaron muy buena eficiencia en la degradación del 4-CP, incluso al someterlos a sucesivos reusos. Por el método sol-gel combinado con el agregado de P-25, se obtuvieron películas de TiO_2 de notable adherencia y fotoactividad, sobre todo en la reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ en presencia de EDTA. Las películas de TiO_2 sintetizadas

por arcos catódicos también dieron muy buenos rendimientos de reducción fotocatalítica de Cr(VI).

Palabras claves: TiO₂, fotocátalisis heterogénea, inmovilización, descontaminación.

ABSTRACT

TiO₂ is a well-known photocatalyst for water disinfection and decontamination. Usually, it is employed as a powder suspended in the contaminated water. When the system is irradiated with UV light, very reactive species are created, able to transform pollutants in a process called Heterogeneous Photocatalysis. However, the use of particulate TiO₂ involves the need of incorporating extra stages in the purification process, such as separation and catalyst recycling. These stages can be avoided by immobilizing TiO₂ onto different supports.

In this work, results of preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ samples, immobilized by three different techniques, are presented: 1) direct impregnation of a suspension of particulate commercial TiO₂ (Degussa P-25) on ceramic beads; 2) impregnation of glass rings by dip-coating of a P-25 suspension; 3) synthesis of TiO₂ films on borosilicate glass plates by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide Ti(O-iC₃H₇)₄ combined with the addition of P-25.

In all cases, the influence of the parameters used in each method on the photocatalytic activity was analyzed.

Because it is planned to use the immobilized catalyst in a recirculation or continuous-flow photoreactor, its stability towards a recirculation water flow, where abrasive and erosive effects may take place, causing removal of the TiO₂ coating with the time of use, was evaluated. In the case of plates coated by sol-gel, the material was characterized by scanning electronic microscopy and X-ray diffraction, and scratch tests were performed for determining the coating adherence.

In addition, the photocatalytic efficiency of TiO₂ films deposited by cathodic arcs was studied. These films were prepared by the Electric Discharge Group of the Plasma Institute (CONICET-UBA).

In order to evaluate the photocatalytic activity, 4-chlorophenol (4-CP), and Cr(VI) in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) or citric acid were used as model pollutants.

Rings and beads coated with P-25 presented very good efficiency for 4-CP degradation, even after several reuses. By combining the sol-gel method with P-25 addition, TiO₂ films of notable adherence and photoactivity were obtained, especially active for Cr(VI) reduction in the presence of EDTA. TiO₂ films synthesized by cathodic arcs showed also high performance for Cr(VI) photocatalytic reduction.

Key words: TiO₂, heterogeneous photocatalysis, immobilization, decontamination.

Capítulo I.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1. Tecnologías avanzadas de descontaminación de aguas

El agua dulce es un recurso finito y vulnerable a la contaminación. Los desechos líquidos industriales traen gran cantidad de contaminación orgánica y, en general, la industria y la agricultura introducen gran cantidad de contaminantes químicos a las corrientes de agua.

La creciente demanda de la sociedad para la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación [1].

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados o insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso que se dará posteriormente al efluente tratado. En estos casos, y cada vez más frecuentemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y difundidos en los países de América Latina. Básicamente, se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . Por su elevado potencial normal de oxidación* (2,8 V, 25 °C) [2], el $\text{HO}^\bullet$ es el oxidante más energético, después del flúor. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica y para remover contaminantes metálicos. En la Tabla 1 se presenta una lista de estos procesos clasificados en fotoquímicos y no fotoquímicos, según el fundamento fisicoquímico que empleen para generar radicales.

La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Constituyen una herramienta de reciente desarrollo en la región latinoamericana para brindar soluciones a algunos problemas que van desde la desinfección de aguas en comunidades poco desarrolladas, hasta el tratamiento de efluentes de algunos procesos industriales, pudiendo ser aplicadas también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Los métodos

* El potencial dado está referido al electrodo normal de hidrógeno, pH 0.

pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. Son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [1].

Tabla 1. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación [1].

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	- Oxidación en agua sub/y supercrítica
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	- Procesos fotoquímicos
- Procesos Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) y relacionados	- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío(UVV)
- Oxidación electroquímica	- UV/peróxido de hidrógeno
- Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	- UV/ O_3
- Plasma no térmico	- Foto-Fenton y relacionadas
- Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	- Fotocatálisis heterogénea

Dado que el tema del presente trabajo de tesis se centra en la preparación de fotocatalizadores para su uso en fotocátalisis heterogénea (FH), sólo daremos aquí los fundamentos de esta tecnología.

El proceso de FH se basa fundamentalmente en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido semiconductor (el fotocatalizador heterogéneo). Por excitación de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se forman pares hueco-electrón (h^+/e^-). Estas especies son las responsables de que en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tengan lugar reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [3].

De acuerdo a esto, es conveniente recordar las características de los semiconductores como la base de los principios fundamentales de la FH.

2. Características fundamentales de los materiales semiconductores

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red. Esto resulta en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados

electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *band-gap*[†] (E_g). Las bandas de energía que limitan el *gap* son la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) [4].

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan los estados electrónicos “permitidos” (dos electrones con espines opuestos por cada estado) hasta un determinado valor de energía, denominado Energía de Fermi (E_F), quedando desocupados los estados con energía mayor que E_F .

Como puede observarse en el esquema de la Figura 1, 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 cae dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores, E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia y promoverlos a la banda de conducción [4].

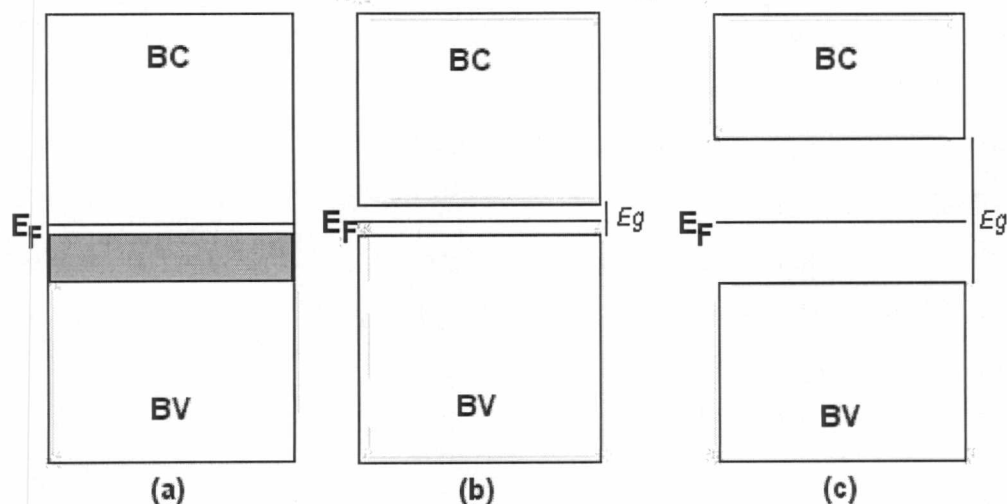


Figura 1. Esquema de la diferencia entre: (a) metales, (b) semiconductores y (c) aislantes.

Por absorción de un fotón de energía igual o mayor que la del *band-gap* (E_g), 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 (ver Figura 2).

[†] “*Band-gap*” es el nombre más comúnmente utilizado para designar el intervalo de energías prohibidas en un material. Dado que aún no existe acuerdo en la IUPAC sobre su denominación en castellano, en el presente trabajo se adoptará la expresión en inglés.

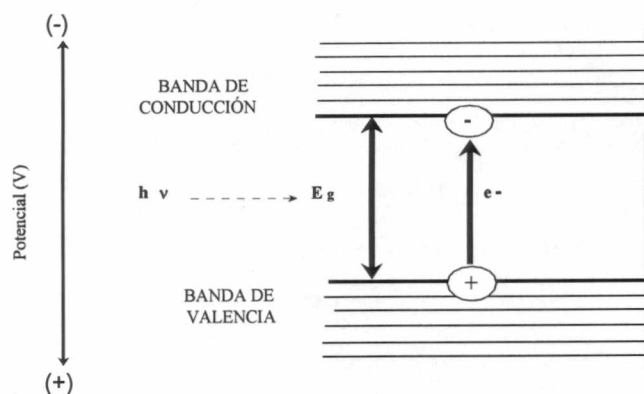


Figura 2. Generación de un par (e^-h^+) por fotoexcitación de un semiconductor.

Esta característica de los semiconductores hace posible su uso como sensibilizadores de procesos redox. El e^- en la BC y el h^+ en la BV pueden recombinarse en la superficie o en el volumen del semiconductor en unos pocos nanosegundos, y la energía almacenada en ellos se disipa entonces como calor (proceso improductivo). Por otra parte, el e^- y el h^+ pueden quedar atrapados en estados superficiales donde pueden reaccionar con especies donoras (D) oceptoras (A) de electrones, adsorbidas en la superficie de la partícula o cercanas a ella, dando lugar a reacciones redox, según se muestra en la Figura 3. Para que un fotocatalizador sea efectivo, los procesos interfaciales de transferencia que involucran a e^- y h^+ deben competir eficientemente con los procesos de desactivación que implican la recombinación de e^- y h^+ [3]. La recombinación de los pares es el proceso más perjudicial para la eficiencia de los fotocatalizadores; por ello, la mayoría de las investigaciones se ha volcado a tratar de mejorar la actividad mediante procesos que contribuyan a inhibir la recombinación.

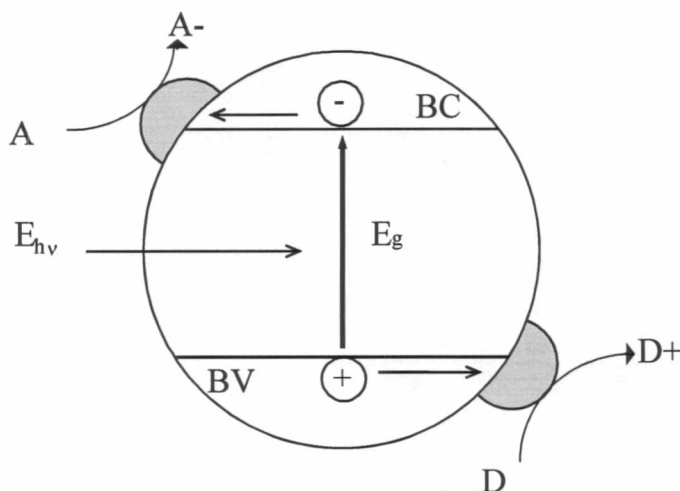


Figura 3. Procesos redox en la superficie de un semiconductor.

3. Fotocatálisis Heterogénea: principios básicos

La FH para la desinfección y desintoxicación de efluentes es uno de los procesos más estudiados entre las TAOs y se aplica ya comercialmente en países industrializados [1, 3].

Como ya se ha mencionado, el proceso de fotocatálisis se inicia por la irradiación de un semiconductor con luz de energía igual o mayor a la correspondiente a su *band-gap*. Esto genera pares h^+/e^- en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Dichos pares migran a la superficie y reaccionan con aceptores y donores presentes en el agua contaminada; en general, si hay oxígeno disuelto, los e^- serán atrapados por esta especie, generando anión radical superóxido o su ácido conjugado, el radical perhidroxilo ($O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$), mientras que los h^+ serán atrapados por los grupos superficiales -OH o por H_2O adsorbida, formando radicales hidroxilo ($HO^{\bullet}$) [5]. Estos radicales libres son muy oxidantes y provocan la degradación de gran variedad de compuestos orgánicos como herbicidas, pesticidas, polímeros, etc., convirtiéndolos en sustancias no tóxicas como el CO_2 y el H_2O ; si los contaminantes contienen N, S ó Cl, pueden convertirse en ácidos inorgánicos diluidos (HNO_3 , H_2SO_4 y HCl) [6]. Incluso iones metálicos muy tóxicos ($Cr(VI)$, $Pb(II)$, $Hg(II)$) pueden ser transformados en especies menos nocivas [7].

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

$$E_{h\nu} \geq E_g$$



La especie oxidante puede ser el h^+ o el $HO^{\bullet}$ libre o adsorbido en la superficie. Generalmente, A es el O_2 disuelto, que se transforma en superóxido y que posteriormente conduce a la formación adicional de $HO^{\bullet}$:





El radical $HO^\bullet$ ataca a los sustratos orgánicos iniciando el proceso de oxidación fotocatalítica [8].

A puede ser también un metal con potencial redox conveniente para pasar a otro estado de oxidación:



Entre las principales ventajas de esta tecnología puede mencionarse el ahorro de energía y la ausencia de productos finales contaminantes.

En la Figura 4 se presenta un esquema del proceso de fotocátalisis para la remoción de un compuesto orgánico con TiO_2 como fotocatalizador.

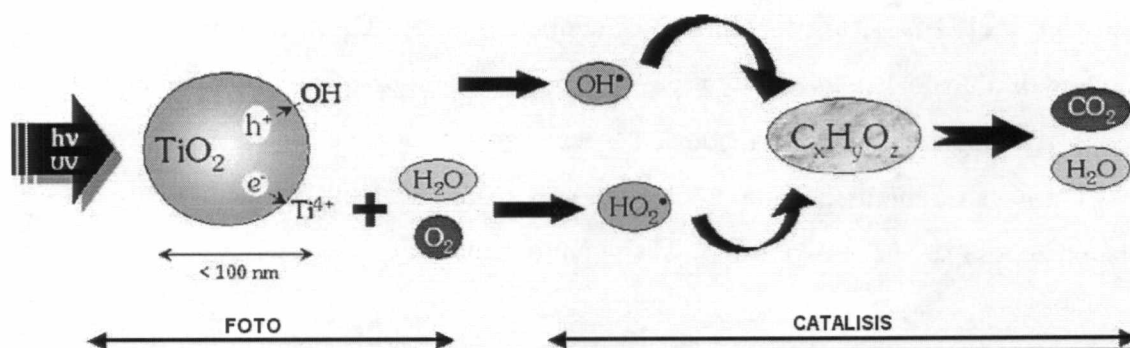


Figura 4. Esquema del proceso de Fotocátalisis Heterogénea con TiO_2 .

La fotocátalisis heterogénea es un proceso muy complejo que, como se ha mencionado, ocurre en la interfaz semiconductor-solución o en su cercanía. Por lo tanto, existen factores que afectan la velocidad de la reacción fotocatalítica; uno de ellos es el pH, que determina la carga en la superficie del semiconductor y la especiación del sustrato a ser transformado.

La acidez superficial de los óxidos proviene del tipo y concentración de grupos hidroxilo superficiales. El punto de carga cero, o pH al cual la superficie del catalizador se encuentra sin carga, tiene valores para el TiO_2 entre 6,0 [9] y 6,5 [10]. 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 h^+ fotogenerados y forman radicales $HO^\bullet$ que actúan entonces como mediadores en los procesos de fotooxidación [11]. 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 h^+ [12].

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 [13] puede variarse en algunos casos por modificación del pH.

4. TiO_2 : propiedades

El TiO_2 es un semiconductor de tipo n (TiO_{2-x}). El carácter tipo n en los óxidos metálicos está dado por la deficiencia en oxígeno. Las vacancias de oxígeno actúan como donores de electrones y esto es favorecido por los tratamientos térmicos [14].

A baja presión existen tres fases cristalinas del TiO_2 : rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), y brookita (ortorrómbica). El rutilo es la fase estable; sin embargo, la anatasa y la brookita existen en forma metaestable como pequeñas partículas (nanocristalinas) en muestras sintéticas y naturales [15]. Por medio de una transformación polimórfica, la anatasa y la brookita se convierten en rutilo; dichas transformaciones son irreversibles. A alta presión existen dos formas de no equilibrio, TiO_2 -II y TiO_2 -III, las cuales son formadas desde la anatasa o la brookita [16].

En general, se acepta que la fase más fotoactiva es la anatasa, probablemente debido a una combinación de factores tales como la menor velocidad de recombinación de pares y su mayor capacidad de adsorción superficial de compuestos orgánicos [17]. La razón fundamental de la menor actividad de la fase rutilo se basa en la baja velocidad de movimiento de los electrones, que aumenta la probabilidad de recombinación de los pares [18].

El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más utilizados debido a su bajo costo, biocompatibilidad, fotoestabilidad, disponibilidad comercial, estabilidad en agua y elevada eficiencia fotocatalítica [17].

El TiO_2 también tiene diferentes usos debido a otras de sus excelentes propiedades. Como ejemplo se mencionan los siguientes:

- 1) Por su elevada constante dieléctrica y alto índice de refracción se lo emplea como:
 - recubrimiento óptico y antirreflexivo en lentes, fibras ópticas, espejos dieléctricos para láseres, guías de onda y filtros [2],

- pigmento blanco en pinturas y cosméticos,
- catalizador en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica [19] y para la conversión de energía solar [20].
- 2) Por su biocompatibilidad y hemocompatibilidad y porque incrementa la dureza y resistencia al desgaste [21], se lo emplea como:
 - recubrimiento protector contra la corrosión,
 - película protectora de implantes médicos.
- 3) Debido a que sus propiedades eléctricas dependen de la presión parcial de oxígeno [22] se lo utiliza como:
 - material sensible en sensores de gases (CO, CH₄) y humedad.

4.1. TiO₂ particulado (Degussa P-25)

La mayoría de los estudios fotocatalíticos se realiza suspendiendo TiO₂ en polvo en una solución acuosa que contiene el contaminante de interés. La velocidad de degradación en estos sistemas puede aumentarse empleando partículas muy finas de TiO₂ en polvo con alta área superficial, de manera de incrementar la probabilidad de reacción. De esta forma, la velocidad de reacción aumenta porque hay mayor superficie disponible para los reactivos y también porque es más fácil que los electrones y huecos fotogenerados alcancen la superficie del sólido antes de recombinarse [23].

La forma comercial en polvo TiO₂ Degussa P-25 (Alemania), cuyas propiedades se detallan en la Tabla 2, es reconocida como la más eficiente en cuanto a actividad fotocatalítica.

Tabla 2. Propiedades de las partículas de TiO₂ Degussa P-25 [8].

<i>Propiedad</i>	<i>TiO₂ Degussa P-25</i>
<i>Área superficial</i>	<i>40-50 m²/g</i>
<i>Composición de fases cristalinas</i>	<i>15-30% rutilo, 85-70% anatasa</i>
<i>Diámetro medio de partículas</i>	<i>30 nm</i>

La mayor fotoeficiencia del P-25 se atribuye no sólo a su elevada área superficial sino también a su estructura polifásica: fase amorfa, anatasa y rutilo. Hay referencias que informan que la combinación de estas fases del TiO₂ presenta relativamente mayor fotoeficiencia que la fase anatasa pura [8, 24, 25]. A pesar de que, como ya se ha dicho, la fase rutilo es muy poco

activa, la unión de los dos semiconductores promueve la separación de los portadores de carga, inhibiendo la recombinación. Esto significa que los portadores generados en la fase rutilo no incrementan la actividad fotocatalítica pero en el P-25 sirven de separadores de carga (debido a la menor movilidad de los portadores en la fase rutilo), y proveen sitios para la oxidación [18, 26]. Esta particular estructura de fases del P-25 es la base de su excelente fotoactividad intrínseca [27].

Es conveniente mencionar que el área superficial no es el factor determinante de la fotoactividad en la mayoría de los casos [28]. Como ejemplo, puede compararse el Degussa P-25 con otra forma comercial, el Hombikat UV-100 (anatasa pura) que, aunque posee un área superficial de $352 \text{ m}^2/\text{g}$, es menos activo en muchas aplicaciones fotocatalíticas.

5. Inmovilización de TiO_2 (ventajas y desventajas)

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación [29] debido a que es intolerable que el agua purificada contenga partículas sólidas de catalizador, aunque éstas sean inofensivas para la salud. Por otro lado, si el objetivo es un cambio de escala para usar esta tecnología a niveles de planta, dichas etapas incrementan los costos del proceso total, sobre todo porque el pequeño tamaño de las partículas de TiO_2 fabricadas comercialmente (30-300 nm) implicaría el uso de procesos muy caros como la ultra- o nanofiltración.

Por otro lado, los sistemas en suspensión deben ser vigorosamente agitados para permitir que todo el catalizador alcance frecuentemente la zona iluminada [30, 31].

Los problemas que involucra el uso de TiO_2 en suspensión pueden eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos, y es precisamente esto lo que motivó y justificó el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Sin embargo, es conveniente mencionar que los reactores con TiO_2 inmovilizado están fundamentalmente limitados por transferencia de masa debido a la menor área disponible de transferencia comparada con los sistemas en suspensión, es decir hay una mayor dificultad de intercambio con la solución [30, 32]; además, puede haber una reducción de eficiencia fotocatalítica debido a la menor intensidad de luz que llega al catalizador, por un efecto de apantallamiento entre las partículas, que enmascaran parte de la superficie fotosensible (esto comienza a ocurrir a determinado límite de espesor de la película, que depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor) [33]. Por otro lado, existe la posibilidad de introducción de especies iónicas desde el sustrato que pueden inhibir la fotoactividad, como se

verá más adelante [34]. También puede presentar dificultad para mantener una actividad fotocatalítica constante debido a la pérdida de catalizador como resultado del desgaste inducido en la superficie por el flujo del fluido. Por lo tanto, si no se cuenta con una unidad de filtración para separar el catalizador desprendido, las partículas pueden causar turbiedad del efluente, y el reactor debe sacarse de operación para proceder al reemplazo del catalizador.

Es por esto que deben considerarse los siguientes aspectos cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados [29]:

- 1) El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades de reacción razonables.
- 2) Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe ser indiferente al medio de reacción y garantizar que su interacción con el catalizador sea benéfica, o que produzca una disminución mínima de su actividad.
- 3) Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque el agua en circulación puede provocar abrasión y erosión.
- 4) La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tengan lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.
- 5) El espesor de la capa de fotocatalizador soportado debe ser lo suficientemente pequeño para permitir que la luz llegue a todo el fotocatalizador.
- 6) Las dos condiciones para un recubrimiento ideal serían: i) buena adherencia entre catalizador y soporte; ii) que el proceso de fijación no ocasione un decaimiento severo de la eficiencia fotocatalítica.
- 7) Hasta el momento no existe un método que garantice ambas condiciones de estabilidad mecánica y fotocatalítica del recubrimiento de TiO_2 sobre el soporte. En general, el incremento de una se obtiene en detrimento de la otra.

5.1. Técnicas de inmovilización

Las películas de TiO_2 pueden sintetizarse por una amplia variedad de métodos como: CVD (depósito químico de vapor), PVD (depósito físico de vapor), electrodeposición, electroforesis, ablación láser, plasma *spray*, bombardeo (en inglés, *sputtering*), arcos catódicos,

anodización, oxidación térmica del Ti metálico, sol-gel, impregnación a partir de suspensiones de partículas prefabricadas, etc.

Se sabe que la actividad fotocatalítica de los filmes de TiO_2 depende fuertemente del método de preparación y de los tratamientos post-deposición, que tienen influencia decisiva en las propiedades físicas y químicas. De acuerdo a esto, es necesario elegir condiciones adecuadas de procesamiento para fabricar filmes delgados con elevada actividad fotocatalítica [35].

Sin embargo, no hay acuerdo sobre cuál de los métodos da películas con mejor actividad fotocatalítica, ya que esto es muy dependiente de las condiciones del sistema a tratar [36]. En general, se acepta que deben conseguirse altas áreas superficiales y que la fase más fotoactiva es la anatasa. Sin embargo, tanto el área superficial como la fase presente luego del tratamiento térmico dependen fuertemente del sustrato.

Las técnicas de deposición en fase vapor son ampliamente utilizadas, pero requieren instrumental para control de temperatura y presión, por lo que los costos iniciales son elevados y el tamaño de los sustratos que pueden recubrir es limitado [35]; para la electrodeposición se necesita una fuente de corriente continua y soluciones de ácidos como electrolitos; la oxidación térmica es restrictiva con respecto al soporte que debe ser necesariamente Ti metálico.

En el presente trabajo nos limitaremos al empleo de las técnicas de sol-gel, de impregnación a partir de una suspensión de TiO_2 Degussa P-25 y de una combinación de ambas. Se han elegido estas técnicas básicamente por el bajo costo y simplicidad de aplicación. Por otro lado, también hemos analizado y comparado muestras de TiO_2 preparadas por arcos catódicos por el Grupo de Descargas Eléctricas del Instituto de Física del Plasma (INFIP-CONICET-UBA).

5.1.1. Impregnación directa del soporte a partir de una suspensión de TiO_2 particulado

Este método consta fundamentalmente de los siguientes pasos [37]:

- 1) suspender TiO_2 particulado Degussa P-25 u otras variedades comerciales en un dispersante adecuado (agua, etanol, isopropanol, etc.),
- 2) fijar el material a un sustrato por técnicas convenientes (ver más adelante en la Sección 5.2) tratando de lograr íntimo contacto entre suspensión y soporte,
- 3) separar el sustrato ya recubierto de la suspensión por alguna operación de separación como filtración o evaporación.
- 4) secar la película evaporando el solvente por aireación o calor,

- 5) reforzar la fijación de la película con un tratamiento térmico adecuado que conduzca a la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato.

El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido. Muy probablemente, estén involucradas interacciones electrostáticas entre las partículas y las superficies cargadas [38], aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte (por ejemplo, con el vidrio).

La operación (de 1 a 5) debe repetirse varias veces para garantizar un contenido de TiO_2 suficiente para la absorción total de luz (transmitancia cercana a cero por debajo de 400 nm) o, por lo menos, que garantice una buena eficiencia fotocatalítica.

De esta técnica debe destacarse la facilidad de aplicación y la posibilidad que brinda de fijar partículas de reconocida eficiencia fotocatalítica; y como desventaja puede mencionarse que los recubrimientos presentan menor adherencia que los resultantes de aplicar técnicas de síntesis *in situ* como sol-gel.

5.1.2. Método sol-gel

Es un método de síntesis química de baja temperatura que permite producir nanopartículas, polvos, monolitos, fibras o filmes (dependiendo de las condiciones de gelación y de la viscosidad de los soles) de diversos óxidos como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , óxidos mixtos, etc. [39]. En la Figura 5 se presenta un esquema de la ruta de síntesis de películas.

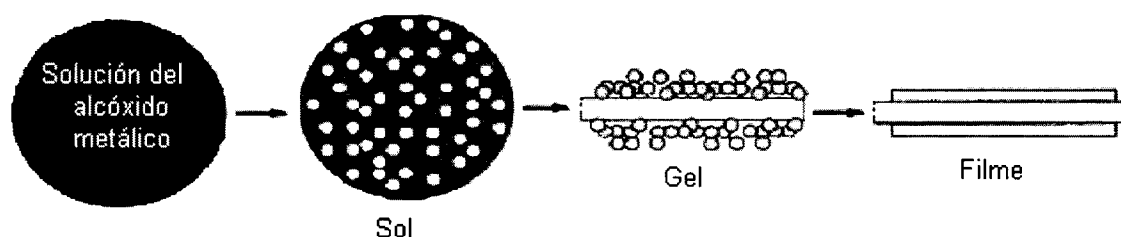


Figura 5. Esquema de la síntesis de filmes por sol-gel. Adaptado de [39].

Las partículas de TiO_2 se generan en el mismo medio dispersante a partir de precursores, principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 . El proceso de formación de las películas involucra las siguientes etapas [29, 40, 41]:

- 1) Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales:

En general la hidrólisis de alcóxidos ($\text{M}(\text{OR})_n$) consiste en la sustitución de grupos R por grupos hidroxilo (-OH) (o grupos oxo (=O) en medios muy básicos) en presencia de agua,

obteniéndose como producto un centro metálico hidrolizado. La reacción de hidrólisis completa de un alcóxido de Ti es:



Dado que el agua es un reactivo, el grado de hidrólisis puede prefijarse con la cantidad de agua inicial en el sol. Este fenómeno es fundamental para controlar la hidrólisis de alcóxidos de metales muy reactivos, como es el caso del Ti(IV).

Para este primer paso hay dos alternativas: i) la hidrólisis es provocada por la adición de alcohol con pequeñas cantidades de agua a la solución del alcóxido, formándose polímeros inorgánicos; ii) la hidrólisis se produce sólo en agua, generándose un sol particulado que seguidamente gelifica. En este último caso, si se quiere obtener una solución coloidal estable, es necesario agregar un ácido que impida la aglomeración y conserve el tamaño de las partículas

2) Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ con pérdida de agua:

Una vez que los precursores disponen de posiciones hidrolizadas, éstas pueden reaccionar entre sí para formar puentes oxo (reacción de oxolación, si se libera agua) entre centros metálicos. El control de la condensación es fuertemente dependiente del pH. Para alcóxidos de Ti(IV) y de metales de transición en general, la hidrólisis es muy rápida, por lo que debe controlarse la condensación.

- 3) Policondensación o condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
- 4) Gelificación con formación de una estructura tridimensional.
- 5) Deposición sobre un soporte apropiado (ver Sección 5.2).
- 6) Deshidratación y densificación por calentamiento.

Resumiendo, el proceso sol-gel involucra la hidrólisis y policondensación de un precursor, seguida de la formación de un gel, que resulta en una estructura de red cristalina luego de un tratamiento térmico a temperatura relativamente baja (500-1000 °C).

El tamaño de partícula y las características de las películas dependen de las condiciones de síntesis del sol [39].

El método sol-gel para preparar filmes de TiO_2 sobre sustratos presenta varias ventajas sobre los métodos convencionales debido a las siguientes características [24, 39, 42]:

- 1) no requiere ningún equipamiento especial;
- 2) no necesita vacío ni altas temperaturas;
- 3) tiene un costo relativamente bajo;

- 4) es aplicable a un amplio rango de tamaños y formas de sustratos;
- 5) si se cuenta con una solución homogénea, se pueden formar fácilmente filmes multicomponentes muy uniformes;
- 6) brinda la posibilidad de controlar determinados parámetros del producto final tales como la homogeneidad, pureza y microestructura (en particular porosidad y área superficial);
- 7) permite un buen control de las propiedades superficiales como la composición, el espesor y la topografía;
- 8) la temperatura de sinterización es relativamente baja, contrariamente a las elevadas temperaturas requeridas cuando se emplean las vías convencionales de producción;
- 9) permite controlar la estructura cristalina de fases del filme; en este caso, se puede obtener, por ejemplo, TiO_2 en fase anatasa.

Sin embargo, este proceso presenta como principales desventajas:

- 1) el elevado encogimiento del producto resultante durante el secado y el tratamiento térmico;
- 2) menor adherencia al sustrato que con las técnicas de deposición en fase vapor.

5.1.3. Método sol-gel combinado con el agregado de P-25

Combinando el proceso sol-gel con el agregado de partículas de TiO_2 P-25, se busca una relación de compromiso entre la reconocida eficiencia fotocatalítica del P-25 y la adherencia que se consigue con el proceso sol-gel [24]. Esta técnica constituye una muy buena estrategia para el desarrollo de películas de TiO_2 con alto rendimiento fotocatalítico y excelente estabilidad mecánica.

Como primer antecedente de esta novedosa combinación de técnicas puede citarse el trabajo de Balasubramanian y col., quienes informaron de la preparación de filmes de TiO_2 sobre sustratos de vidrio y de acero inoxidable, empleando el proceso sol-gel a partir de isopropóxido de Ti, isopropanol, agua y dietanolamina, modificado con la adición de P-25 en polvo. Compararon estos filmes con los preparados con el sol sin P-25 y obtuvieron con el método combinado mayores espesores y mejores propiedades mecánicas [43]. En nuestro caso, como base para esta parte del trabajo, se ha seguido una publicación de Keshmiri y col., quienes prepararon por sol-gel recubrimientos sobre vidrio y monolitos autosoportados de TiO_2 a partir de isopropóxido de Ti, etanol, HCl y agua y modificaron el proceso agregando partículas de TiO_2 comerciales (Degussa P-25 y Aremco); como resultado obtuvieron filmes de elevada área superficial, buenas propiedades mecánicas y muy efectivos en la oxidación fotocatalítica del

tricloroetileno en aire [24]; cabe mencionar que al finalizar la parte experimental de la presente tesis se ha encontrado una publicación de Chen y col. [44] de realización aparentemente simultánea a este trabajo de tesis, cuyos resultados permitieron explicar parte de los aquí obtenidos. Estos últimos autores estudiaron la influencia de la carga de P-25 agregada al sol, en las propiedades mecánicas y fotocatalíticas de los filmes de TiO_2 depositados sobre acero inoxidable. Para preparar el sol siguieron la receta de Balasubramanian y col [43], y obtuvieron filmes de buena adherencia y actividad fotocatalítica en la degradación del ácido 4-clorobenzoico en medio acuoso.

5.2. Técnicas de deposición

Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato pueden emplearse técnicas sencillas como el pincelado, la pulverización con aerógrafo, el simple deslizamiento de la suspensión, o también existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método, estos son:

- 1) *Dip-coating*: se sumerge el sustrato en el sol o suspensión durante un tiempo y se lo extrae a velocidad controlada.
- 2) *Spin-coating*: se coloca un exceso de sol sobre el sustrato adherido a una plataforma giratoria y se la hace girar a alta velocidad de manera que el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga; el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas y el exceso de líquido se remueve por evaporación.
- 3) *Slip-casting*: es un proceso similar al *dip-coating*, pero se aplica a sustratos porosos. El líquido ingresa al soporte por capilaridad, y las partículas suspendidas van generando una capa de gel sobre las superficies con las que entra en contacto.

En el presente trabajo se emplea la técnica de *dip-coating* para obtener los recubrimientos, por lo que a continuación se explicará el proceso con mayor detalle.

5.2.1. *Dip-coating*

El método [39, 45] consiste en sumergir el sustrato en la suspensión de partículas o en el sol precursor, y luego extraerlo a velocidad controlada. Las acciones de mantener inmerso el sustrato en el líquido y controlar el tiempo de contacto solamente son importantes cuando se

usan sustratos porosos cuyos poros se llenan por capilaridad (*slip-casting*). El método de deposición puede dividirse en las etapas de inmersión, deposición y drenaje, y evaporación (Figura 6). Para soluciones con solventes volátiles, la etapa de evaporación se superpone con las etapas de deposición y drenaje.

En el caso de los recubrimientos obtenidos por sol-gel y sol-gel combinado con P-25, a partir del contacto del sol con la atmósfera durante el proceso de emersión, el solvente comienza a evaporarse y aumenta la concentración del óxido precursor y el agua, las reacciones se aceleran y comienza la gelación. Durante el secado y calentamiento, se eliminan el solvente y el agua y se produce la policondensación, que concluye en la formación del recubrimiento de óxido [46], es decir que el filme delgado se forma por evaporación del solvente y gelación de las especies inorgánicas presentes en la solución.

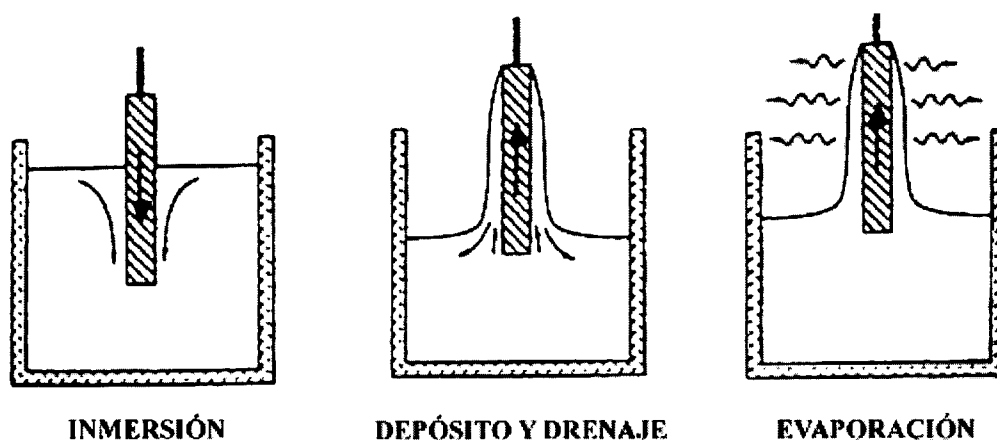


Figura 6. Esquema de las etapas del proceso *dip-coating*. Adaptado de [39].

Durante la inmersión se forma una capa de líquido asociada a la superficie del sustrato que, cuando éste emerge del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño. Es por eso que el espesor de la película resulta del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial [39]. Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato (U) y la viscosidad del líquido (μ) son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad (g). En los procesos sol-gel, μ y U no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad.

Existen ecuaciones para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, pero sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado empírico importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción U , mayor es el espesor de la película.

Muchas de estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final.

5.3. Sustratos

Existe una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . Los más estudiados son los basados en el SiO_2 , debido a su bajo costo y transparencia a la luz, tanto en forma de vidrios de distinta clase (blando, Pyrex, borosilicato, etc.) o directamente como sílice fundida o cuarzo [36]. Como ya se ha mencionado, el éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 al vidrio, que se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas y el vidrio durante el tratamiento térmico [23]. También se ha ensayado el uso de arena y gel de sílice [36].

Los primeros prototipos de fotorreactores con TiO_2 soportado se construyeron simplemente recubriendo la pared interna de tubos de vidrio con polvo de TiO_2 [19, 47]. Para contar con mayor área superficial y evitar pérdidas de carga dentro del reactor, se pueden usar anillos [48] o fibra de vidrio [23, 36 y referencias allí citadas] recubiertas con TiO_2 . Estos materiales se han usado con éxito en dispositivos comerciales para la purificación de aire [49]. Como se ha mencionado previamente, en sistemas acuosos es muy importante tener en cuenta el efecto abrasivo del agua, que remueve el recubrimiento de TiO_2 con el tiempo de uso. También suele observarse el efecto de envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación. Las fibras ópticas resultan también un soporte muy interesante y permiten realizar el tratamiento de aguas en sitios de difícil iluminación [50-53].

Otros materiales usados incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, latón, titanio) [54-57], cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiantes” [58, 59]), zeolitas [60] y plásticos [61]. Muchos son soportes atractivos debido a su bajo costo y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas.

En el presente trabajo, se emplean como sustratos esferas cerámicas y anillos de vidrio (tipo Raschig) para depositar TiO_2 por inmersión directa a partir de una suspensión de P-25. Se

eligieron estos materiales por su bajo costo y alta disponibilidad comercial y se optó por esas geometrías debido a la facilidad de manipulación para su empleo en fotorreactores.

Para los recubrimientos a partir de la técnica sol-gel y sol-gel combinado con el agregado de P-25, se emplearon placas de vidrio de borosilicato. Este material se destaca por su durabilidad y resistencia a los ataques químicos y las altas temperaturas. Además, es mucho más económico y fácil de fabricar que el cuarzo. La geometría de placa se ha elegido por la facilidad para evaluar las propiedades microestructurales y mecánicas de las películas obtenidas.

También se han depositado los soles y soles combinados sobre placas de Ti previamente sometidas a un tratamiento térmico de oxidación (cedidas por el Grupo de Difusión, UAM-CAC-CNEA).

Los recubrimientos de TiO_2 depositados por arcos catódicos también se realizaron sobre placas de vidrio.

5.3.1. Interacción sustrato- TiO_2

La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO_2 , que afectan la actividad catalítica. Por ejemplo, la temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO_2 está soportado sobre vidrio, vidrio conductor [62] o acero [54].

La interacción entre el sustrato y la película proviene de, al menos, dos fenómenos. Por un lado, si se usa cuarzo como soporte, se forman uniones Si-O-Ti que modifican las propiedades electrónicas del TiO_2 : disminuye la carga positiva sobre el Ti(IV) como consecuencia del mayor grado de covalencia de la unión, el Ti adquiere un entorno tetraédrico y se produce una disminución en la movilidad de los electrones y un aumento en la energía de banda prohibida [63]. Por otro lado, la migración de iones desde el sustrato hacia la película, durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del TiO_2 . Por ejemplo, cuando se usan sustratos de vidrio blando, el Na^+ migra hacia la película [64]. Lo mismo ocurre con el hierro y el cromo cuando se usa acero como sustrato [65]. Las especies extrañas presentes en la película pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

6. Técnicas de caracterización

6.1. Adherencia de los recubrimientos

Como ya se ha mencionado previamente, en los fotocatalizadores con TiO_2 inmovilizado se busca una combinación de adherencia y actividad fotocatalítica.

La adherencia de un recubrimiento es una propiedad especialmente importante desde el punto de vista funcional, y se refiere a la capacidad de capas o recubrimientos para permanecer unidos al sustrato en condiciones de servicio. La adherencia está asociada, básicamente, a las propiedades de la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, dependiendo fuertemente del tipo de unión que existe entre los mismos (fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico) [66].

Las propiedades de la interfase son las que determinarán la adherencia entre los materiales, pudiéndose encontrar los siguientes tipos de interfase [66]:

- abrupta: no existe afinidad química ni efectos de difusividad entre los átomos del recubrimiento y el sustrato; la interfase queda limitada a una delgada región de unas pocas dimensiones atómicas de espesor donde dominan fuerzas de unión débiles de tipo Van del Waals que dan una adherencia relativamente pobre.
- compuesta: existe reactividad química entre los átomos de ambos componentes del sistema; este tipo de interfase es usualmente frágil como resultado de las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan a las reacciones químicas. Solamente interfases muy delgadas tienen un comportamiento de adherencia satisfactorio.
- de difusión: el efecto dominante es la difusividad de las especies del recubrimiento en el material del sustrato. Se caracteriza por una transición gradual de las propiedades entre ambos materiales, por lo que tienen una alta adherencia.
- de anclaje mecánico: se forma cuando la rugosidad del sustrato es importante ($> 1 \mu\text{m}$); en este caso la adherencia está determinada por las propiedades mecánicas de los materiales del sustrato y del recubrimiento y por las características de la estructura interna del recubrimiento.

En el caso de las películas de TiO_2 depositadas por impregnación directa o por sol-gel sobre vidrio, la unión sería de tipo abrupta o compuesta ya que se atribuye a una especie de sinterizado entre las partículas y el vidrio durante el tratamiento térmico [23].

Los principales factores a tener en cuenta en relación con las propiedades estructurales son la morfología del recubrimiento y las tensiones residuales.

La estructura del recubrimiento es significativa desde el punto de vista de la cohesión: cuanto más ordenada es la estructura mejor será el comportamiento mecánico.

Una falla de la unión recubrimiento-sustrato, puede resultar tanto de fallas de adherencia a nivel interfacial como de fallas cohesivas del recubrimiento o del sustrato que den lugar a un desprendimiento del primero. Ambas se tratan usualmente en la literatura bajo la denominación general de “adherencia”.

Hasta el momento no existen técnicas universalmente aceptadas para la determinación cuantitativa de las propiedades de unión del recubrimiento-sustrato en condiciones de funcionamiento reales ya que en la práctica los modos de falla son más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de la interfase [66].

La técnica de rayado (*scratch test*) empleada en este trabajo permite vincular la carga crítica de adherencia con la tensión de corte o con el trabajo necesario para separar la película del sustrato. Un equipo estándar de rayado cuenta con una punta Rockwell C de diamante como indentador. El sustrato con su recubrimiento se fija sobre una plataforma que desliza bajo el indentador, con velocidad fija durante el rayado (dx/dt). La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie del recubrimiento está controlada por un mecanismo de palanca y aumenta linealmente con el tiempo (dL/dt). Ambos movimientos están controlados por motores eléctricos y la fuerza aplicada por el indentador sobre el sustrato se mide utilizando una celda de carga.

La detección de la carga crítica de adherencia puede ser medida con un detector de emisión acústica (cuya señal presenta oscilaciones de alta frecuencia cuando se produce la ruptura de la capa) o mediante la observación en microscopio óptico de la raya producida por el indentador; de esta manera, la carga crítica puede determinarse en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento y la velocidad de incremento de la carga aplicada.

6.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El principio de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía (alrededor de 1-50 keV) con la materia, permitiendo obtener información del material sobre el cual impacta dicho haz, tales como topografía, composición, estructura cristalográfica, potencial eléctrico, etc.

En general, se entiende por “difusión” a toda interacción entre los electrones del haz incidente con los átomos de la muestra, que originan algún cambio en la trayectoria o en la energía de los electrones. De acuerdo a esto, los procesos de interacción pueden agruparse en difusión elástica o inelástica. La primera de ellas contempla procesos en los cuales la trayectoria de los electrones es alterada pero sin modificación de su energía cinética (electrones retrodifundidos, difracción de electrones). En la difusión inelástica existe una transferencia neta de energía del haz electrónico a los átomos de la muestra (electrones secundarios, electrones Auger, radiación X característica, radiación electromagnética, vibraciones de red cristalina)

Las diferentes señales emitidas son recogidas por detectores; según el detector con que cuente el equipo, se obtendrá distinta información del material muestra. Las señales más utilizadas en microscopía electrónica de barrido son las correspondientes a los electrones retrodifundidos que permiten obtener información sobre composición y topografía de la muestra; y a los electrones secundarios que son los que permiten alcanzar la máxima resolución en las imágenes topográficas.

En esta técnica, la profundidad del foco es mayor que la del microscopio óptico, pudiéndose obtener imágenes "en foco" de todos los puntos de una superficie irregular; por otro lado, se pueden alcanzar aumentos hasta 50.000X presentando gran facilidad de pasaje de uno a otro [67]. La preparación de las muestras es sencilla, sólo se necesita que las mismas se encuentren secas y sean conductoras de la electricidad.

6.3. Difracción de Rayos X

Esta técnica permite determinar fases presentes, tensiones residuales, orientaciones cristalinas y microdeformación, en forma no destructiva.

Los átomos que componen una red cristalina se encuentran ordenados en forma periódica y con idéntico entorno de vecinos. Esto provoca que su imagen de difracción forme una red geométrica de puntos.

La emisión coherente de la radiación incidente por el átomo se conoce como difusión. Esto significa que el átomo emite con la misma longitud de onda de la radiación incidente y con una relación de fase definida entre la radiación incidente y la emitida. El elemento difusor es el electrón. Siguiendo la teoría clásica del electromagnetismo, toda carga oscilante emite radiación de la misma frecuencia; por lo tanto, al recibir la radiación, el electrón oscila en la frecuencia correspondiente y emite radiación coherente. Esto hace que los rayos X difundidos por cada punto de la red cristalina tengan una diferencia de fase definida entre sí, la cual puede ser

destructiva o constructiva según las direcciones. Las direcciones constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la ley de Bragg [68].

El arreglo ordenado de átomos en una estructura cristalina permite definir planos caracterizados por una distancia interplanar d fija. La ley de Bragg dice que se producirá difracción (correspondiente a la difusión por un plano de la red) si se cumple la relación: $\lambda = 2d \sin \theta$, donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada y θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto del haz incidente, su intensidad y su forma. Generalmente esta información se presenta en un gráfico llamado diagrama de difracción, el cual representa la intensidad de los picos y su ubicación en 2θ . La intensidad de los picos difractados depende de cada estructura cristalina, del plano difractante y de la distribución en volumen de los granos en condiciones de difractar. Mediante un difractómetro se registran las intensidades difractadas por una muestra plana. El tubo de rayos X permanece fijo y la muestra y el detector giran de forma tal que los planos paralelos a la superficie de la muestra son los que están en condiciones de difractar.

Por medio de difracción de rayos X se pueden identificar elementos y fases; esto es posible debido a que cada elemento, solo o combinado, posee una estructura cristalina única. En el caso del TiO_2 , la anatasa presenta la señal de mayor intensidad asociada a la reflexión (101) ubicada a $2\theta = 25,28^\circ$ [69] y en la fase rutilo, la mayor intensidad está asociada a la reflexión (110) ubicada a $2\theta = 27,46^\circ$ [70].

También por esta técnica se puede saber en qué proporción se encuentran las fases debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase dependen de la fracción en volumen en que se encuentra dicha fase en la muestra [68, 71]. Por otro lado, a partir del ancho de los picos de difracción se puede estimar el tamaño de cristales.

7. Reacciones fotocatalíticas modelo estudiadas en este trabajo

7.1. Degradación oxidativa de 4 clorofenol (4-CP)

El 4-CP fue elegido como contaminante modelo ya que se encuentra frecuentemente en aguas residuales debido a su extendido uso a escala industrial en síntesis de colorantes, drogas, fungicidas, etc.

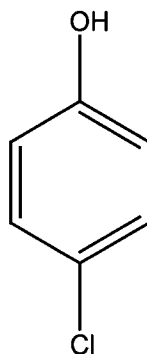


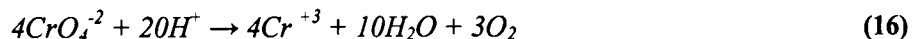
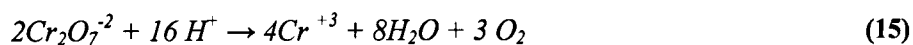
Figura 7. Estructura química del compuesto organoclorado: 4-clorofenol.

A pesar de que este compuesto modelo ha sido intensamente estudiado, el mecanismo de su degradación fotocatalítica no está todavía completamente entendido. Se ha considerado que la degradación responde a una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood, en la que el paso limitante es la adsorción del compuesto sobre la superficie de TiO_2 . Según este comportamiento cinético, a concentraciones elevadas del compuesto, su decaimiento es de orden cero, mientras que a bajas concentraciones puede considerarse como de primer orden [72 y referencias allí citadas].

El alto número de intermediarios identificados durante la fotodegradación indica que se trata de un mecanismo de reacción complejo. En uno de los mecanismos planteados, los productos de oxidación primaria serían 4-clorocatecol, hidroquinona y benzoquinona, a partir de los cuales se formarían hidroxihidroquinona e hidroxibenzoquinona. La formación de este último compuesto es el requisito para la subsiguiente ruptura del anillo que conduce a la degradación completa del 4-CP [72 y referencias allí citadas].

7.2. Reducción de Cr(VI)

El cromo(VI) es un contaminante de aguas residuales industriales (galvanoplastia, acabado de metales, procesos electrónicos, pigmentos y pinturas, tintura de cueros, etc.). Debido a su toxicidad aguda, sus efectos carcinogénicos y mutagénicos y su alta movilidad en aguas, su concentración en agua potable ha sido regulada en muchos países. La remoción del cromo hexavalente se realiza generalmente por reducción a Cr(III), que se considera no tóxico y es, además, un metal traza esencial en la nutrición humana. La reducción se lleva a cabo por lo general con agentes químicos como tiosulfato de sodio, sulfato ferroso, metabisulfito de sodio o dióxido de azufre; luego, se puede precipitar el Cr(III) alcalinizando el medio. Las reacciones netas de reducción de Cr(VI), en soluciones ácidas y neutras son, respectivamente:

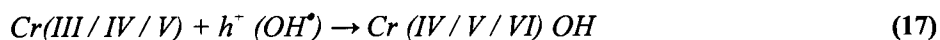


Sin embargo, estos procesos requieren el uso de reactivos químicos caros y relativamente peligrosos, por lo cual se ha investigado ampliamente la posibilidad de usar el procedimiento fotocatalítico con TiO_2 para la reducción de Cr(VI) [73-76 y referencias citadas en la última].

Se ha propuesto que el mecanismo de la reducción fotocatalítica del Cr(VI) incluye etapas sucesivas de transferencia de un electrón al cromo, con formación de especies intermediarias de Cr(V) y Cr(IV), y del producto final estable Cr(III) [11, 77-80].

La reacción fotocatalítica procede con más facilidad a pH bajo, porque la reacción neta consume protones (véanse ecuaciones (14) y (15)), pero el uso de condiciones neutras o alcalinas permite la precipitación e inmovilización del Cr(III) como hidróxido, evitando pasos de separación; de operar en estas condiciones, un tratamiento fuertemente básico después del proceso fotocatalítico permite separar fácilmente el Cr(III) del catalizador [81].

Como la oxidación conjugada del agua es muy lenta, en agua pura el Cr(III) que se forma en la reacción puede ser reoxidado por los huecos y la reacción es lenta o se detiene [80]:



Por el contrario, la reducción de Cr(VI) se acelera enormemente por adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido cítrico u otros atrapadores de huecos que puedan competir con la reoxidación (ecuación (17)), incluyendo al ion amonio [76-80, 82]. El agregado de estos compuestos suele producir un efecto sinérgico importante que permite no sólo acelerar la reducción del Cr(VI) sino también oxidar en forma simultánea al compuesto orgánico.

En el presente trabajo, los experimentos fotocatalíticos de reducción de Cr(VI) se realizaron en presencia de EDTA o de ácido cítrico. El EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, ver Figura 8) es un contaminante de aguas de desecho industrial y doméstico por su difundido uso en detergentes, fertilizantes, herbicidas, etc. Además se emplea en mezclas de descontaminación y limpieza de componentes de reactores nucleares y en calderas.

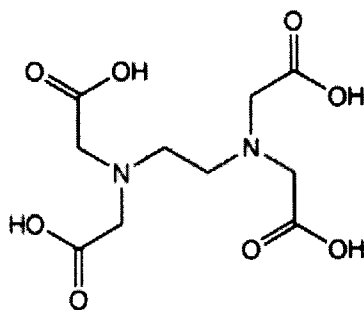


Figura 8. Estructura química del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

Por su parte, el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, ver Figura 9) está presente en plantas y suelos y es un agente quelante industrial y doméstico, utilizado frecuentemente en la industria alimenticia y de detergentes [83]. Estos sistemas mixtos Cr(VI)/EDTA y Cr(VI)/ácido cítrico pueden ser considerados como modelos de aguas residuales reales, en los que están presentes a la vez sustancias oxidantes y reductoras.

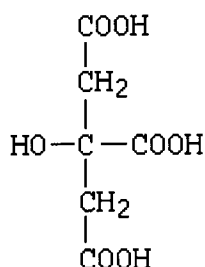


Figura 9. Estructura química del ácido cítrico.

OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO

El presente trabajo de tesis está orientado a la tecnología de materiales y su objetivo general es la inmovilización de TiO_2 sobre soportes para su uso en la descontaminación de aguas por fotocátalisis heterogénea.

Además del capítulo de Introducción teórica, cuenta con tres capítulos referidos a distintas técnicas de inmovilización:

- Capítulo II: Inmovilización de TiO_2 por inmersión de soportes en suspensiones de TiO_2 particulado comercial.
- Capítulo III: Síntesis de recubrimientos de TiO_2 por técnicas sol-gel y sol-gel combinada con el agregado de Degussa P-25.
- Capítulo IV: Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de películas de TiO_2 obtenidas por arcos catódicos.

REFERENCIAS Capítulo I

- [1] X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, págs. 3-26. ISBN: 987-43-3809-1.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun: Photochemical Processes for Water Treatment; Chemical Reviews, 1993, 93, 671-698.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis; Chemical Reviews, 1995, 95, 69-96.
- [4] R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. A. Blesa: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, págs. 79-101. ISBN: 987-43-3809-1.
- [5] S. Boujday, F. Wünsch, P. Portes, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin: Photocatalytic and Electronic Properties of TiO₂ Powders Elaborated by Sol-Gel Route and Supercritical Drying; Solar Energy Mater & Solar Cells, 2004, 83, 421-433.
- [6] A. Mills, S. Le Hunte: An Overview of Semiconductor Photocatalysis; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108, 1-35.
- [7] M. I. Litter: Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems; Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23, 89-114.
- [8] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J-M. Lainé: Evaluating the Activities of Immobilized TiO₂ Powder Films for the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water; Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47, 73-84.
- [9] D. Furlong, D. Wells, W. Sasse: Colloidal Semiconductors In Systems for the Sacrificial Photolysis of Preparation of a Pt/TiO₂, Catalyst by Heterocoagulation and Its Physical Characterization; Journal of Physical Chemistry, 1985, 89, 626-632.
- [10] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni: Surface Complexation at the TiO₂ (anatase) /Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol; Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177, 122-131.
- [11] J. A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J. J. Testa, J. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter: Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Nitrite Oxidation and Cr(VI) Reduction on Iron-Doped Titania Prepared by the Wet Impregnation Method; Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16, 187-196.
- [12] S. Botta: Propiedades Fotocatalíticas de ZrO₂ y Fe/ZrO₂ Preparados por la Técnica Sol-Gel. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Directora: Marta I. Litter. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Argentina, 1998.
- [13] P. V. Kamat: Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces; Chemical Reviews, 1993, 93, 267-300.
- [14] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jimenez: Titanium Dioxide Sol-Gel Deposited over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 165, 241-246.
- [15] U. Diebold: The Surface Science of Titanium Dioxide; Surface Science Report, 2003, 48, 53-299.
- [16] J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International, USA, 1990, pp 211-227.

- [17] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer: Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P-25 Mixed-Phase TiO_2 Using EPR; *Journal of Physical Chemistry B Materials*, 2003, 107, 4545-4549.
- [18] B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis: Role of Platinum Deposited on TiO_2 in Phenol Photocatalytic Oxidation; *Langmuir*, 2003, 19, 3151-3156.
- [19] R. W. Matthews: Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide; *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91, 3328-3333.
- [20] J. C. Crittenden, Y. Zhang, D. W. Hand, D. L. Perram, E. G. Marchand: Solar Detoxification of Fuel-Contaminated Groundwater Using Fixed-Bed Photocatalysts; *Water Environment Research*, 1996, 68, 270-278.
- [21] X. Liu, P. K. Chu, Ch. Ding: Surface Modification of Titanium Alloys and Related Materials for Biomedical Applications; *Materials Science and Engineering*, 2004, 49, 49-121.
- [22] E. György, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca: Anatase Phase TiO_2 Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition for Gas Sensing Applications; *Applied Surface Science*, 2005, 247, 429-433.
- [23] W. A. Zeltner, C. G. Hill Jr., M. A. Anderson: Supported Titania for Photodegradation; *Chemtech*, 1993, 21-28.
- [24] M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski: Development of Novel TiO_2 Sol-Gel-Derived Composite and its Photocatalytic Activities for Trichloroethylene Oxidation; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53, 209-219.
- [25] R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley: A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts; *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 92, 178-190.
- [26] Yu. V. Kolen'ko, B. R. Churangulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin: Photocatalytic Properties of Titania Powders Prepared by Hydrothermal Method; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54, 51-58.
- [27] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter: Iron-Doped Titania Powders Prepared by a Sol-Gel Method. Part II: Photocatalytic properties; *Applied Catalysis A: General*, 1999, 178, 191-203.
- [28] C. A. Emilio, J. J. Testa, D. Hufschmidt, G. Colón, J. A. Navío, D. W. Bahnemann, M. I. Litter: Features and Efficiency of Some Platinized TiO_2 Photocatalysts; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2004, 10, 129-138.
- [29] R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez González, M. A. Blesa: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, págs. 143-164. ISBN: 987-43-3809-1.
- [30] M. F. J. Dijkstra, H. Buwalda, A. W. F. de Jong, A. Michorius, J. G. M. Winkelman, A. A. C. M. Beenackers: Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification; *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 547-555.
- [31] P. L. Yue: Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment; *Water Science and Technology*, 1997, 35, 189-196.
- [32] D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J-M. Laine: Oxidation of Organic Contaminants in a Rotating Disk Photocatalytic Reactor: Reaction Kinetics in the Liquid Phase and the Role of Mass Transfer Based on the Dimensionless Damköhler Number; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38, 1-16.
- [33] J-M Herrmann: Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants; *Catalysis Today*, 1999, 53, 115-129.

- [34] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule: Comparison of Photocatalytic Efficiencies of TiO₂ in Suspended and Immobilised Form for the Photocatalytic Degradation of Nitrobenzenesulfonic Acids; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37, 301-308.
- [35] H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Kera, B. Ohtani: Immobilization of Highly Active Titanium(IV) Oxide Particles: a Novel Strategy of Preparation of Transparent Photocatalytic Coatings; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 30, 329-335.
- [36] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano: Supported Titanium Oxides as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the art; *Catalysis Today*, 1997, 39, 219-231.
- [37] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan: On the “Immobilization” of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 91, 137-144.
- [38] A. Haarstrick, O. M. Kut, E. Heinzle: TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor; *Environmental Science and Technology*, 1996, 30, 817-824.
- [39] C. J. Brinker, G. W. Scherer: *Sol-Gel Science*. Academic Press INC, USA, 1990. ISBN 0-12-134970-3.
- [40] B. E. Yoldas: Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters; *Journal of Materials Science*, 1986, 21, 1087-1092.
- [41] Q. Xu, M. A. Anderson: Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO₂ and ZrO₂ Xerogels; *Journal of American Ceramic Society*, 1994, 77, 1939-1945.
- [42] J-X Liu, D-Z Yang, F. Shi, Y-J Cai: Sol-gel Deposited TiO₂ Film on NiTi Surgical Alloy for Biocompatibility Improvement; *Thin Solid Films*, 2003, 429, 225-230.
- [43] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin, J. M. Lainé: Titania Powder Modified Sol-Gel Process for Photocatalytic Applications; *Journal of Materials Science*, 2003, 38, 823-831.
- [44] Y. Chen, D. D. Dionysiou: TiO₂ Photocatalytic Films on Stainless Steel: the Role of Degussa P-25 in Modified Sol-Gel Methods; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62, 255-264.
- [45] C. J. Brinker, A. J. Hurd: Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating; *Journal de Physique III France*, 1994, 4, 1231-1242.
- [46] C. Guillén, M. A. Martínez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero: Leveling Effect of Sol-Gel SiO₂ Coatings onto Metallic Foil Substrates; *Surface and Coatings Technology*, 2001, 138, 205-210.
- [47] J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, C. G. Hill Jr.: A Kinetic Study of the Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid over TiO₂ Membranes Supported on Glass; *Journal of Catalysis*, 1991, 127, 167-177.
- [48] A. Sirisuk, C. G. Hill Jr., M. A. Anderson: Photocatalytic Degradation of Ethylene over Thin Films of Titania Supported on Glass Rings; *Catalysis Today*, 1999, 54, 159-164.
- [49] M. E. Zorn, D. T. Tompkins, W. A. Zeltner, M. A. Anderson: Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin-Films; *Environmental Science and Technology*, 2000, 34, 5206-5210.
- [50] L. W. Miller, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson: Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water; *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, 2070-2075.
- [51] M. J. Peill, M. R. Hoffman: Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol; *Environmental Science and Technology*, 1995, 29, 2974-2981.

- [52] M. J. Peill, M. R. Hoffman: Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor; *Environmental Science and Technology*, 1995, 30, 2806-2812.
- [53] L. W. Miller, M. I. Tejedor-Tejedor, B. P. Nelson, M. A. Anderson: Mesoporous Metal Oxide Semiconductor-Clad Waveguides; *Journal of Physical Chemistry B Materials*, 1999, 103, 8490- 8492.
- [54] H. Y. Ha, M.A. Anderson: Photocatalytic Degradation of Formic Acid Via Metal-Supported Titania; *Journal of Environmental Engineering*, 1996, 122, 217-221.
- [55] R. J. Candal, W. A. Zeltner, M. A. Anderson: TiO₂-Mediated Photoelectrocatalytic Purification of Water; *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1998, 3, 270-276.
- [56] R. J. Candal, W. A. Zeltner, M. A. Anderson: Titanium-Supported Titania Photoelectrodes Made by Sol-Gel Processes; *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 125, 906-912.
- [57] A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipse, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou: Preparation and Characterization of TiO₂ Photocatalysts Supported on Various Rigid Supports (Glass, Quartz and Stainless Steel). Comparative Studies of Photocatalytic Activity in Water Purification; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7, 49-63.
- [58] T. Watanabe, A. Nakajima, A. Hashimoto, Y. Shigesato, T. Harada, N. Ohnishi, 5th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [59] A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, 5th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [60] Y. Xu, H. Langford: Enhanced Photoactivity of a Titanium(IV) Oxide Supported on ZSM5 and Zeolite A at Low Coverage; *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 11501-11507.
- [61] K. Tenakone, C. T. K. Tilakaratne, I. R. M. Kottegoda: Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water with TiO₂ Supported on Polythene Films; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 87, 177-179.
- [62] D. H. Kim, M. A. Anderson, W. A. Zeltner: Effects of Firing Temperature on Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Properties of TiO₂; *Journal of Environmental Engineering*, 1995, 121, 590-594.
- [63] G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinosa, A. R. Gonzalez-Elipse: Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO₂ Supported on Silica: Influence of Size and TiO₂-SiO₂ Interface Composition; *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 1484-1490.
- [64] Y. Paz, A. Heller: Photo-oxidatively Self-Cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Soda Lime Glass: the Deleterious Effect of Sodium Contamination and its Prevention; *Journal of Materials Research*, 1997, 12, 2759-2766.
- [65] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, P. Fernández Ibáñez, J. Cáceres Vázquez, A. Campos Rodríguez, A. Carrión Muñoz, *Informes Técnicos CIEMAT*, 923, febrero 2000.
- [66] A. Rodrigo: Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros; *Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, págs. 195-215.*
- [67] M. Ipohorski, P. Bozzano, R. Versaci: Microanálisis dispersivo en energía. IT/A – 65/98. Copyright 2000.
- [68] N. Míngolo, M. Ortiz: Caracterización de Recubrimientos y Superficies por Difracción de Rayos X; *Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, págs. 253-262.*

- [69] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 21-1272.
- [70] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 21-1276.
- [71] J. D. Hermida: *Cristalografía y Difracción*. IT/A 58/96. Copyright 2003/2004.
- [72] D. Bahnemann: Photocatalytic Detoxification of Polluted Water. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol 2, Part L: Reactions and Process. O. Hutzinger (Editor); Springer, Berlín, 1999, pp 308-315.
- [73] M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martínez: An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals; *Environmental Science and Technology*, 1993, 27, 1776-1782.
- [74] Y. Xu, X. Chen: Photocatalytic Reduction of Dichromate over Semiconductor Catalysts; *Chemistry and Industry*, 1990, 497-498.
- [75] L. B. Khalil, W. E. Mourad, M. W. Rophael: Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over some Semiconductors under UV/Visible Light Illumination; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17, 267-273.
- [76] X. Domènech, M. I. Litter, H. D. Mansilla: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; Remoción de Contaminantes Metálicos. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, págs. 121-141. ISBN: 987-43-3809-1.
- [77] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter: Iron-Doped Titania Powders Prepared by a Sol-Gel Method. Part II: Photocatalytic Properties; *Applied Catalysis A: General*, 1999, 178, 191-203.
- [78] S. Botta, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, M. I. Litter: Photocatalytic Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Semiconductors Prepared by a Sol-Gel Technique; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 129, 89-99.
- [79] E. San Román, J. A. Navío, M. I. Litter: Photocatalysis with Fe/TiO₂ Semiconductors and TiO₂ Sensitized by Phthalocyanines; *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1998, 3, 261-269.
- [80] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno, M. I. Litter: Heterogeneous Photocatalytic Reactions Comparing TiO₂ and Pt/TiO₂; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 6002, 1-9.
- [81] W. Y. Lin, C. Wei, K. Rajeshwar: Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media; *Journal of Electrochemical Society*, 1993, 140, 2477-2482.
- [82] J. M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, M. I. Litter: Heterogeneous Photocatalysis of Cr(VI) in the Presence of Citric Acid over TiO₂ Particles: Relevance of Cr(V)-Citrate Complexes; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 71, 101-107.
- [83] M. R. Prairie, L. R. Evans, S. L. Martínez: Destruction of Organics and Removal of Heavy Metals in Water Via TiO₂ Photocatalysis; *Chem. Oxid.*, 1992, 2, 428-441.

Capítulo II.

INMOVILIZACIÓN DE TiO_2 POR INMERSIÓN DE SOPORTES EN SUSPENSIONES DE TiO_2 PARTICULADO COMERCIAL

OBJETIVO GENERAL

Inmovilizar TiO_2 por impregnación de una suspensión de TiO_2 comercial particulado (Degussa P-25) a esferas cerámicas y anillos de vidrio por inmersión directa y por inmersión por *dip-coating* respectivamente.

INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores del grupo se intentó la fijación de TiO_2 particulado a dos tipos de soportes, esferas y anillos, mediante la inmersión en una suspensión acuosa del óxido seguida de un drenaje y posterior tratamiento térmico [1, 2].

Se eligieron estos soportes por su amplia disponibilidad, bajo costo y su probada eficiencia como relleno para fotorreactores [3-8].

También se probó que ambos tipos de soportes recubiertos funcionan satisfactoriamente activados por la luz UV, tanto con lámparas como bajo irradiación solar en la mineralización de contaminantes modelo como el 4-clorofenol (4-CP) y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) [2] y en reacciones de reducción de cromo hexavalente (Cr(VI)) en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) [1].

En este capítulo se analizan los resultados de los experimentos realizados para optimizar los materiales anteriores, estudiando la influencia en la actividad fotocatalítica de parámetros del mencionado proceso de impregnación, tales como:

- concentración de la suspensión,
- pH y tipo de ácido a emplear,
- método de inmersión,
- tiempo de exposición del soporte a la suspensión,
- tratamiento térmico,
- número de capas necesarias para una eficiente actividad fotocatalítica.

La evaluación de los parámetros se realizó midiendo la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-CP, buscando maximizar la eficiencia.

Cabe mencionar que en los sucesivos experimentos que se irán presentando se emplearon los materiales recubiertos con los valores de parámetros que dieron mejores resultados fotocatalíticos en los experimentos previos.

Una vez determinados los mejores parámetros de impregnación, se estudió la estabilidad del catalizador sometido a una recirculación de agua bajo un régimen turbulento y frente a lavados sin recirculación, y se evaluó la actividad fotocatalítica en el reuso de los materiales.

A. ESFERAS – INMERSIÓN DIRECTA

Experimentos preliminares de fijación

En los experimentos anteriores, se había comprobado que el TiO_2 presenta mayor adherencia a esferas de porcelana que a esferas de vidrio Pyrex. Se había determinado también que las esferas debían lavarse previamente con soluciones de HNO_3 (para limpieza del material) y KOH (para favorecer la adherencia). Los mejores resultados en fotocátalisis se obtuvieron con los siguientes valores de los parámetros [1, 9]:

- concentración de la suspensión: 10% p/v de TiO_2 Degussa P-25 en agua;
- ácido a emplear en la preparación de la suspensión: HClO_4 1 M;
- método de inmersión: impregnación directa;
- tratamiento térmico: 2 h a 450°C ;
- número de capas de recubrimiento: 6.

En este trabajo se analizaron otros parámetros: naturaleza del dispersante de la suspensión de impregnación, pH de la suspensión y tiempo de exposición del soporte a la suspensión.

A.i. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A.i.1. Materiales y equipamiento

- Esferoides de porcelana de 6 mm de diámetro, fabricados según normas DIN 40685 Grupo 100 (Del Morro S.A., Argentina). El área total de cada esfera es de aproximadamente $1,13\text{ cm}^2$. Básicamente, dicha porcelana es un sílicoaluminato que contiene vestigios de potasio.
- Dióxido de titanio Degussa P-25 (Degussa AG, Alemania). Se lo utilizó sin ningún tipo de pretratamiento.
- 4-Clorofenol (Fluka), pureza $> 98\%$.
- Ácido nítrico (Cicarelli), pureza 65% .
- Hidróxido de potasio (Anedra).

- Etanol absoluto (Merck), pureza 99,8%.
- Alcohol etílico calidad farmacopea (Iria Flavio S.A.), extra fino 96°.
- Para ajustar el pH de soluciones y suspensiones se empleó ácido perclórico (Merck), pureza 70-72 %, en concentración 1 M.
- El agua desionizada utilizada para lavados y preparación de soluciones (resistividad = 18,2 MΩ.cm) se obtuvo con un equipo E-pure Barnstead.
- Para el ultrasonido se empleó un aparato Cleanson (25 KHz), modelo CS-1109.
- El pH de las soluciones y suspensiones se determinó con un pHmetro PHM210 Meter Lab® (Radiometer Analytical) o con un pHmetro Metrohm 654.
- Para los tratamientos térmicos se usaron un horno eléctrico Indef® modelo 132, una estufa marca Jonomex y un esterilizador Faeta.
- Como fuente de luz ultravioleta se empleó una lámpara Philips HPA 400S (máxima emisión en el UV a 365 nm) alojada en una carcasa metálica reflectora, que llamaremos “reflector”. En la Figura 1 se muestra el espectro de emisión del reflector, medido con un espectrómetro marca CVI, modelo SM-240. El reflector se dejó estabilizar durante 15 min antes de cada irradiación y se ubicó a 50 cm por encima de la superficie del sistema a irradiar.

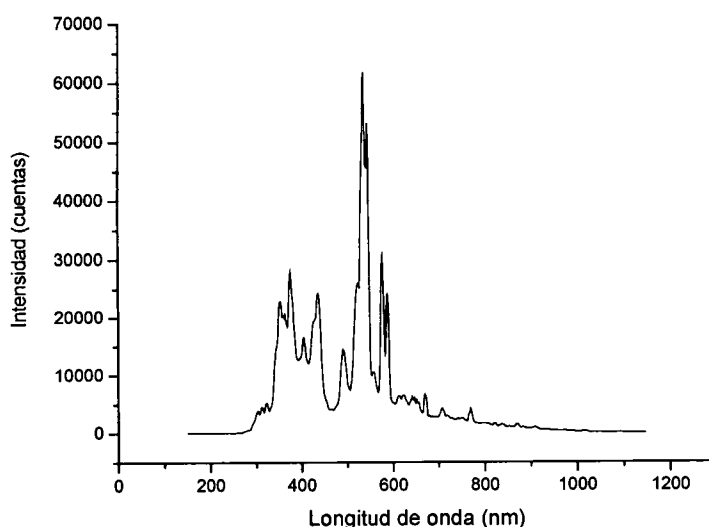


Figura 1. Espectro de emisión del reflector empleado para realizar los experimentos fotocatalíticos.

- Las mediciones de la intensidad luminosa se realizaron con un radiómetro Spectroline DM-365 XA ($\lambda = 365$ nm).

- Las mediciones de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-120-02 y con un espectrofotómetro de arreglo de diodos UV-Vis Hewlett-Packard, modelo HP 8453 A.
- Para determinar la cantidad de TiO_2 se empleó una balanza Mettler AE 163 de una precisión de 10^{-5} g.
- Las suspensiones se filtraron empleando filtros Sartorius de acetato de celulosa de 0,2 μm de diámetro de poro.
- Los experimentos con recirculación se realizaron empleando una bomba peristáltica marca Apema BS6.
- La temperatura del reservorio del agua de recirculación en el ensayo de evaluación de resistencia a la erosión-abrasión se mantuvo constante empleando un termostato Techne, RB-12, Tempunit® TU-16D.
- Las observaciones de la superficie de los catalizadores se realizaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips SEM 500, para lo cual las muestras fueron previamente metalizadas con Ag en una metalizadora Balzers Union SCD 040.

A.i.2. Preparación de los fotocatalizadores

A.i.2.1. Procedimiento general de impregnación

El proceso de impregnación incluye el lavado de los soportes, la preparación de la suspensión, la inmersión del soporte en ella y el tratamiento térmico.

A continuación se describe el procedimiento general empleado para impregnar las esferas, el cual fue variado en función de los diferentes parámetros a evaluar.

- 1) Las esferas se lavaron con agua para eliminar restos de polvo.
- 2) Se sumergieron durante 2 h en una solución de HNO_3 0,1 M y se enjuagaron 4 veces con agua destilada.
- 3) Se dejaron en una solución de KOH 1 M durante 96 h, luego de lo cual se las enjuagó nuevamente 4 veces con agua destilada.
- 4) Se secaron en estufa a 75 °C.
- 5) Una cantidad de esferas se sumergió durante un determinado tiempo en una suspensión previamente sonicada de TiO_2 en agua Milli Q u otro dispersante (etanol absoluto o etanol calidad farmacéutica) 10% p/v, acidificado con HClO_4 1,5 M, llevando las

suspensiones a valores de pH 2 ó 2,5. Todas las suspensiones de TiO_2 se prepararon en el momento de su aplicación.

- 6) Una vez cumplido el tiempo de inmersión, la suspensión remanente se drenó y las esferas se dejaron escurrir en un colador de alambre.
- 7) Las esferas impregnadas se secaron en estufa a 75 °C.
- 8) Se calcinaron a 450 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 7,5 °C/min y se dejaron enfriar en el horno (para evitar un choque térmico que provocara rotura de las esferas y del recubrimiento).
- 9) Se lavaron bajo un chorro de agua (caudal de 25,2 l/min) durante 15 min para eliminar las partículas no adheridas a la superficie, y se las dejó secar nuevamente a 75 °C.

Este procedimiento, desde el punto 5 al 9, se repitió 6 veces, excepto para la evaluación de los medios dispersantes que se repitió 4 veces.

A.i.2.2. Evaluación de otros medios dispersantes

Como se menciona en el punto 5 del procedimiento general de impregnación, las suspensiones al 10% de TiO_2 se prepararon en distintas condiciones.

En el caso de las suspensiones en agua:

- se prepararon a dos pH diferentes (2 y 2,5) ajustados con el agregado de 366 y 300 meq respectivamente de HClO_4 .

En el caso del etanol (EtOH), se usaron dos calidades del solvente:

- etanol de calidad farmacéutica al que se le agregaron 300 meq de HClO_4 obteniéndose un pH aparente* 2,
- etanol absoluto sin y con agregado de 100 meq de HClO_4 (pH aparente 4,1 y 2 respectivamente).

Las esferas se dejaron sumergidas en estas suspensiones durante 15 min, siguiendo con el procedimiento general de impregnación (puntos 5 a 9) hasta obtener 4 capas de recubrimiento.

A.i.2.3. Evaluación de la influencia del tiempo de impregnación

Tres grupos de esferas se dejaron completamente sumergidas durante diferentes tiempos: 20 seg, 15 min y 1 h en suspensiones de TiO_2 en agua Milli Q 10% p/v, llevadas a pH 2,5 con

* Debido a la dificultad que presenta la medición de "pH" en un medio alcohólico, se ha resuelto informar la cantidad de ácido agregada en cada caso y un valor de pH aparente medido con un electrodo para medio acuoso.

HClO₄. Luego se continuó con los pasos 6 a 9 del procedimiento general descripto previamente en el punto A.i.2.1.

A.i.2.4. Reproducibilidad del método de impregnación directa optimizado para esferas

Una vez determinadas las condiciones de impregnación óptimas que dieron los mejores resultados de actividad fotocatalítica (como después veremos en la Sección A.ii.1.3), se compararon dos grupos de esferas impregnadas siguiendo el mismo procedimiento, pero preparadas en experimentos diferentes y sometidas a ensayos de fotocatalisis en iguales condiciones en distintos momentos.

A las esferas recubiertas en las condiciones óptimas se las llamó “esferas”.

A.i.3. Caracterización de los fotocatalizadores

A.i.3.1. Evaluación de la cantidad de TiO₂ depositado

La cantidad de TiO₂ fijada a las esferas fue determinada gravimétricamente. El procedimiento consistió en el ultrasonicado de un determinado número de esferas (pesadas) en agua Milli Q hasta que no desprendieran más TiO₂, lo cual fue evaluado visualmente a partir del agua de lavado. Cabe mencionar que resultados anteriores indicaron que el ultrasonicado de las esferas a la frecuencia mencionada no produce ningún deterioro del material [1]. Las esferas se separaron de la suspensión y se dejaron secar por 24 h a 100 °C; la masa de TiO₂ se calculó por diferencia de peso antes y después del tratamiento.

En cada caso, el agua con la que se sonicaron las esferas, y en la que quedaron suspendidas las partículas de TiO₂ previamente adheridas, se hizo pasar a través de un filtro que luego se secó en el horno a 60 °C por 24 h y se pesó para comparar con el peso del filtro antes del uso. Ambos conjuntos de mediciones independientes (de esferas y filtros) no difirieron en más del 25%, tomándose valores promedio.

Los valores de la cantidad de TiO₂ obtenido se emplearon para calcular la concentración de TiO₂ en el sistema de irradiación de soportes y comparar su actividad fotocatalítica con suspensiones de TiO₂ en polvo en igual concentración.

A.i.3.2. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión

Se empleó un reactor de recirculación consistente en un tubo de vidrio de 3,2 cm de diámetro interno (3 mm de espesor) y 13 cm de largo, que se llenó con 440 “esferas” previamente pesadas. Se recirculó continuamente agua desde un reservorio de 500 ml durante 100 h usando una bomba peristáltica a un caudal de 0,38 l/min (ver esquema de la Figura 2). Esta recirculación correspondía a un régimen turbulento (como se verá en la Sección A.ii.2.1), al cual correspondía un número de Reynolds (Re) 50 [10]. Periódicamente se tomaron muestras del reservorio de agua para medir el posible aumento de absorbancia en el espectro UV provocado por un desprendimiento de partículas de TiO_2 al agua de recirculación.

Una vez cumplidas las 100 h de recirculación, se filtró el agua recirculada y se evaluó gravimétricamente por diferencia de peso entre el filtro seco y usado la posible presencia de residuos sólidos.

Por otra parte, las “esferas” usadas se secaron a 100 °C y se pesaron. Además, se determinó la cantidad de TiO_2 adherida al soporte siguiendo el procedimiento descrito en el punto A.i.3.1.

El mismo ensayo, también durante 100 h, se llevó a cabo sólo con agua (sin las “esferas”) para descartar la posibilidad de que los residuos sólidos provinieran de mangueras, tapones u otros componentes del sistema.

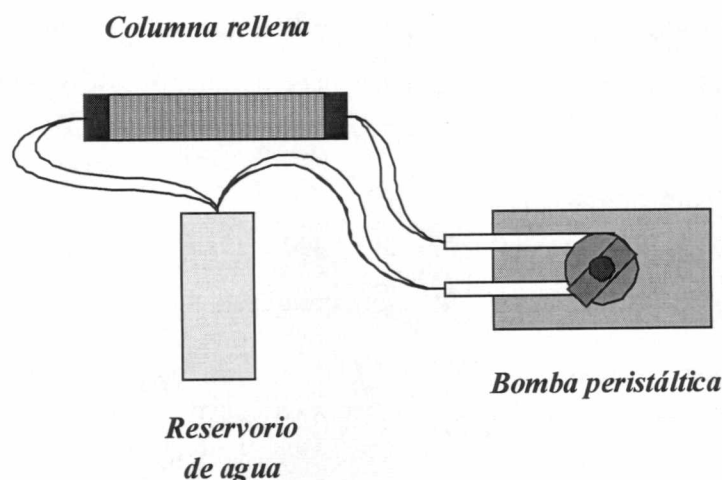


Figura 2. Esquema del arreglo empleado para el tratamiento de las esferas con un régimen de recirculación turbulento.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

A.i.3.3. Influencia del tiempo de lavado estático

Se sumergieron “esferas” en agua durante dos tiempos diferentes (100 y 336 h). Luego de un secado en estufa a 75 °C, se midió su actividad fotocatalítica en uso y reusos (ver más adelante, A.i.4.1 y A.i.4.3).

A.i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial

A.i.4.1. Ensayo de fotocatálisis de 4-CP realizado a las esferas recubiertas con TiO₂

Se colocaron 21 esferas recubiertas con TiO₂ [1] en una placa de Petri de vidrio de borosilicato de 8,7 cm de diámetro, y se cubrieron con 25 ml de una solución de 4-CP $2 \cdot 10^{-4}$ M en agua Milli Q, llevada a pH 3 con HClO₄ 1,5 M. Previamente a la irradiación, el sistema se agitó en la oscuridad mediante un agitador magnético durante 30 min para asegurar el equilibrio sólido-líquido (adsorción, etc.) del 4-CP sobre el TiO₂. La misma placa de Petri funcionaba como filtro de corte, impidiendo que llegara a la solución radiación de longitud de onda menor que 300 nm. La intensidad de radiación promedio fue de 5300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. El sistema fue agitado magnéticamente sin burbujeo de aire para que el factor limitante en la velocidad de degradación del compuesto orgánico fuera la distinta eficiencia de las películas fijadas y no el transporte de masa del contaminante desde el seno del líquido a la superficie fotocatalítica. Se utilizó un ventilador para evitar el aumento de la temperatura del sistema. Se tomaron 0,5 ml de muestra cada hora de irradiación durante 3 h. Solamente fue necesario filtrar la solución en los casos en los que se observaron partículas de TiO₂ por desprendimiento del recubrimiento (en los resultados se especifican esos casos).

La variación de la concentración de 4-CP se siguió a través de los cambios en absorbancia a 225 nm de la muestra diluida 1/20, como se verá en la Sección A.ii.

A.i.4.2. Ensayo de fotocatálisis realizado con suspensiones de TiO₂ Degussa P-25

Las suspensiones de P-25 empleadas para comparar la eficiencia fotocatalítica de las muestras de TiO₂ soportado se prepararon suspendiendo las cantidades correspondientes de TiO₂ en agua Milli Q, agregando algunas gotas de HClO₄ para reducir la aglomeración, seguido de un sonicado durante 5 min, y agregando la cantidad correspondiente de 4-CP para obtener una concentración $2 \cdot 10^{-4}$ M. Finalmente, se ajustó el pH a 3 con HClO₄ 1,5 M. La concentración de

TiO₂ en la suspensión conteniendo 4-CP se calculó a partir de la determinación de la cantidad de TiO₂ fijada a los soportes y teniendo en cuenta el volumen de solución irradiado. Se colocaron 25 ml de la suspensión en la placa de Petri y se irradiaron en las mismas condiciones que los soportes, previa estabilización por 30 min en oscuridad. Periódicamente se tomaron muestras de 0,5 ml, que se filtraron por filtros de 0,2 μ m, lavando el filtro con agua Milli Q hasta llegar a una dilución 1/20 de la muestra tomada. Se midió la absorbancia a 225 nm.

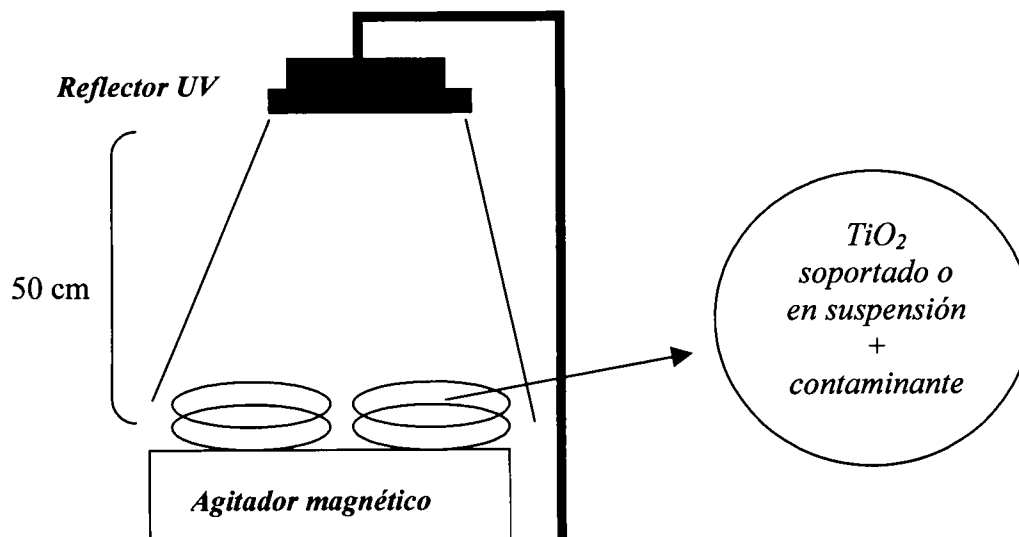


Figura 3. Esquema del sistema *batch* empleado en los experimentos fotocatalíticos.

A.i.4.3. Reutilización de “esferas” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

Las 21 “esferas” usadas en el experimento de fotocátalisis de 4-CP (Sección A.i.4.1.) fueron reutilizadas hasta 4 veces en ensayos en las mismas condiciones. Luego de cada uso, las “esferas” se lavaron con abundante agua y se secaron en estufa a 75 °C.

A.ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dado que en el presente capítulo la evaluación de los fotocatalizadores se realiza fundamentalmente a través de su eficiencia fotocatalítica para la degradación del 4-CP, se presenta un espectro UV típico de este compuesto (Figura 4), en el cual se observan dos picos de absorbancia, a 225 nm y a 280 nm, no absorbiendo el compuesto a longitudes de onda mayores que 310 nm.

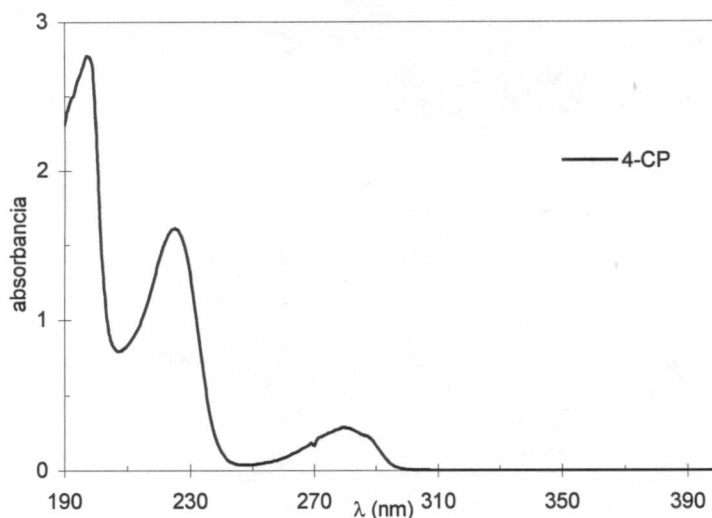


Figura 4. Espectro de absorción del 4-CP (63,2 mM, pH 5,6).

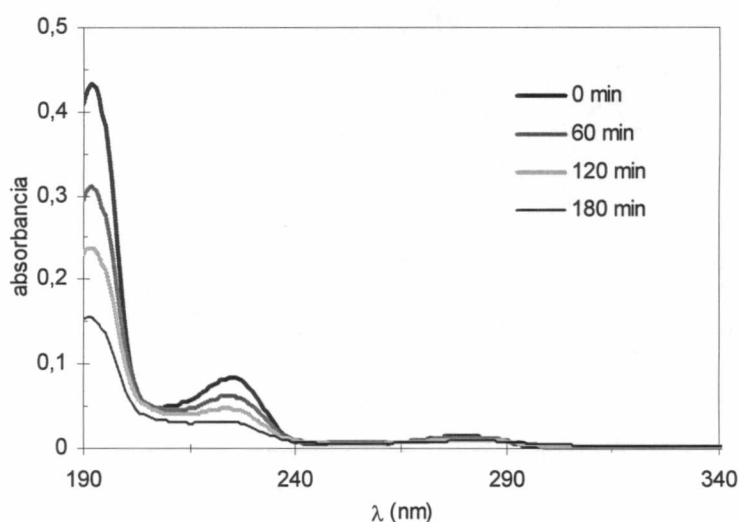


Figura 5. Espectros de absorbancia del 4-CP ($2 \cdot 10^{-4}$ M, pH 3) irradiado 3 h en presencia de 21 “esferas” impregnadas con 6 capas de TiO_2 P-25 10 % p/v en agua.

En la Figura 5 se observa la disminución del pico de absorbancia a 225 nm de muestras tomadas cada 60 min de irradiación según el procedimiento descrito en A.i.4.1. A partir del

valor del pico de absorbancia a 225 nm se determina la concentración remanente de 4-CP siguiendo la ley de Lambert-Beer, que en los gráficos siguientes (que presentan los resultados fotocatalíticos) se normaliza con relación a la concentración inicial (C_0) de una muestra tomada antes de comenzar a irradiar (0 min) para conocer el porcentaje de degradación del compuesto.

Como ya se ha mencionado en el Capítulo I (Sección 7.1), durante la reacción fotocatalítica del 4-CP se pueden formar varios intermediarios (fenol, hidroquinona, entre otros). En las condiciones de trabajo empleadas, la cantidad de los mismos es pequeña y su coeficiente de absorción a 225 nm es menor que el del 4-CP [11]; esto valida la metodología de medición.

En la Figura 6, donde se amplía la zona del pico a 280 nm tomando el espectro entre 250 y 400 nm, puede verse más claramente cómo también disminuye la absorbancia correspondiente a ese pico.

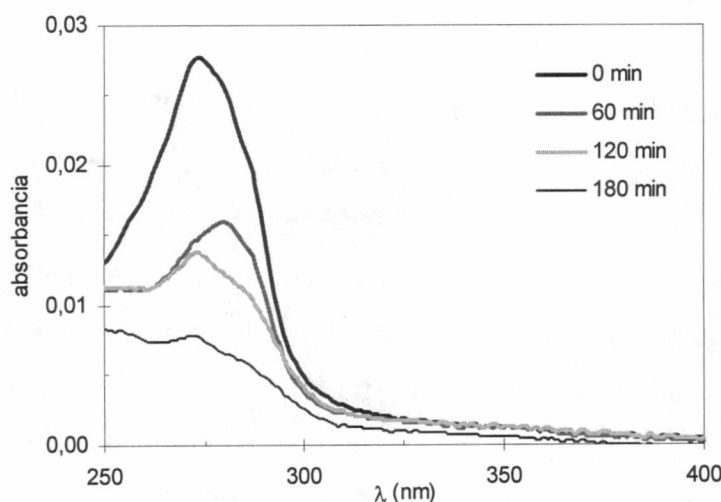


Figura 6. Disminución del pico de absorbancia a 280 nm con el tiempo de irradiación durante la fotocatalisis de 4-CP ($2 \cdot 10^{-4}$ M, pH 3) irradiado 3 h en presencia de 21 “esferas” impregnadas con 6 capas de TiO_2 P-25 10 % p/v en agua.

A.ii.1. Preparación de los fotocatalizadores

Antes de comenzar a evaluar algunos parámetros que influyen en la preparación de los fotocatalizadores a partir de la fijación de partículas de TiO_2 a la superficie de los soportes esféricos cerámicos, conviene mostrar y describir las características de dicha superficie, para lo cual se la ha observado al microscopio electrónico de barrido (MEB).

La micrografía de la Figura 7 muestra que la rugosidad superficial de las esferas de cerámica originales es alta, propiedad que favorece la adherencia del TiO_2 .

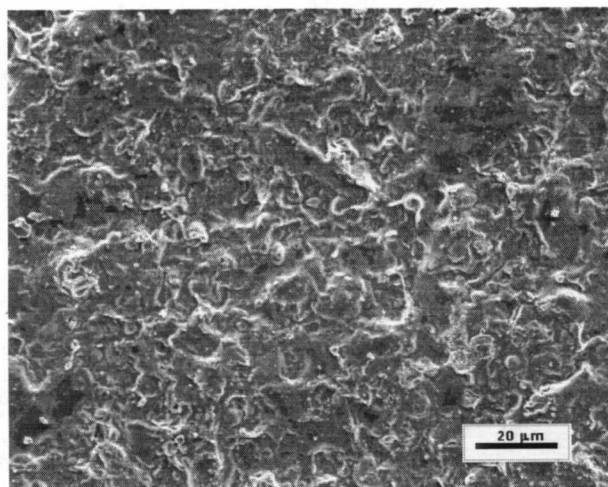


Figura 7. Micrografía MEB de la superficie de una esfera cerámica sin recubrimiento.

A.ii.1.1. Evaluación de los medios dispersantes

La estabilidad del P-25 en agua es baja y precipita rápidamente. Según se reporta, en una suspensión de TiO_2 en agua recién sonicada, sólo algunas partículas mantienen su tamaño nominal. Las demás flocculan y forman agregados de diferentes tamaños en un rango que va desde los 50 nm a los 6 μm [12]. Por este motivo, y de acuerdo a resultados previos del grupo [1, 2, 9] conviene bajar el pH de la suspensión para la fijación al soporte. A pH ácido, como se ha mencionado en el Capítulo I (Sección 3), el TiO_2 está cargado positivamente. Por otra parte, el soporte ha sido tratado con KOH (ver Sección A.i.2.1), por lo cual existen iones HO^- sobre la superficie. Por ello, trabajar con suspensiones a pH ácido facilita la fijación por atracción electrostática. Se prepararon entonces muestras con suspensiones a pH 2 y 2,5 ajustadas con HClO_4 . Se empleó HClO_4 , ya que otros ácidos minerales diferentes, como el HCl , H_2CO_3 [13] y el HNO_3 [2], podrían dejar aniones en la superficie que podrían reducir la actividad fotocatalítica del semiconductor.

En la bibliografía se informa el empleo de otros medios dispersantes alcohólicos como metanol [14] o 2-propanol [15], fundamentando su uso en la alta volatilidad del alcohol comparada con la del agua, que facilitaría las operaciones de evaporación y secado.

En nuestro caso, la dispersión de TiO_2 P-25 (10% p/v) tanto en etanol absoluto como de calidad farmacéutica resultaron, en principio, más estables que la suspensión en agua, lo que se verificaba porque el TiO_2 no precipitaba inmediatamente sino luego de unos 30 min y se podía resuspender bajo sonicación. Por esta razón, se probó utilizar etanol como medio dispersante; se usó etanol tanto de calidad analítica como farmacéutica, este último con el fin de reducir costos.

Sin embargo, contrariamente al caso de las suspensiones acuosas, que son favorecidas con el agregado de ácido, al agregar HClO_4 a las suspensiones en etanol, éstas se tornaban inestables, coagulando rápidamente. Independientemente de estas circunstancias, se prepararon y luego evaluaron tres grupos de esferas recubiertas con suspensiones de TiO_2 preparadas en etanol, una sin agregado y otras dos con agregado de HClO_4 .

En la Tabla 1 se muestra cómo varía la cantidad de TiO_2 fijada a las esferas impregnadas con las suspensiones preparadas con distintos medios dispersantes. Se observa que las esferas impregnadas con suspensiones alcohólicas tienen mayor cantidad de TiO_2 que las preparadas con suspensiones acuosas. Esto puede deberse a que en el alcohol hay más partículas libres (no aglomeradas o aglomerados más pequeños) que están disponibles para adherirse firmemente a la superficie de las esferas.

Tabla 1. Cantidad de TiO_2 adherida a esferas impregnadas a partir de suspensiones de TiO_2 en distintos medios dispersantes (10% p/v, 15 min de contacto con las suspensiones, 4 capas). Para el cálculo de la superficie se consideró que todas las esferas tenían el mismo diámetro (6 mm).

<i>Dispersantes</i>	<i>mg TiO_2/esfera</i>	<i>mg TiO_2/cm^2 esfera</i>
<i>Etanol absoluto (con HClO_4, $\text{pH}_{\text{aparente}}$ 2)</i>	<i>0,88</i>	<i>0,78</i>
<i>Etanol farmacéutico (con HClO_4, $\text{pH}_{\text{aparente}}$ 2)</i>	<i>0,78</i>	<i>0,69</i>
<i>Agua (pH 2)</i>	<i>0,71</i>	<i>0,63</i>

Con todas estas muestras, se realizaron ensayos para evaluar la fotoactividad en la degradación de 4-CP, y los resultados se muestran en la Figura 8. Puede verse en primer lugar que hay poca diferencia entre las curvas de degradación de esferas impregnadas con suspensiones acuosas a distinto pH; si bien la de pH 2 presenta una degradación más lenta en los primeros tiempos de irradiación, ambas llegan al 37% de degradación en 180 min. De acuerdo a esto, es preferible trabajar a pH 2,5 porque requeriría menor cantidad de ácido, con una disminución de costos; sin embargo, deberían realizarse ensayos a otros pH ácidos mayores (siempre por debajo del punto de carga cero del TiO_2).

Por otro lado, se observa que la degradación es considerablemente más rápida en las etapas iniciales para las esferas impregnadas a partir de las suspensiones alcohólicas - con y sin ácido - lo cual se debería a la mayor cantidad de TiO_2 presente en estas esferas (Tabla 1).

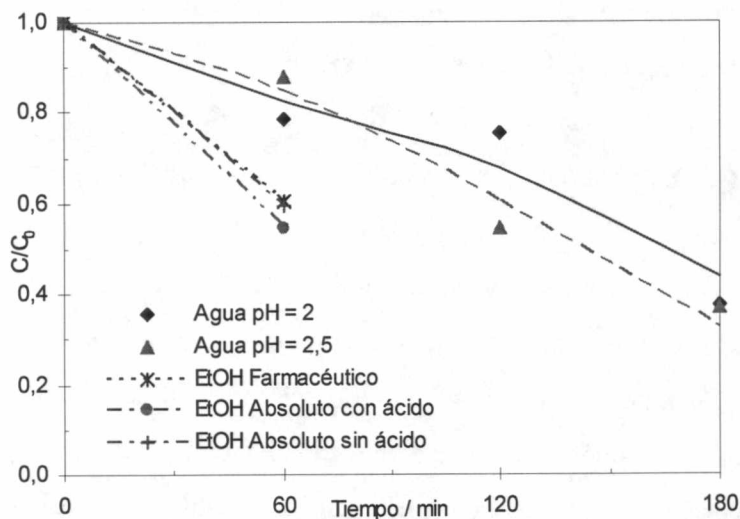


Figura 8. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con esferas impregnadas con suspensiones de TiO₂ en distintos medios dispersantes. Condiciones: [4-CP] = 2.10⁻⁴ M; pH 3; 21 esferas; I = 4900 μW/cm².

Sin embargo, a partir de los 60 min de irradiación, se comenzó a desprender TiO₂ de las esferas preparadas en etanol, lo cual fue detectado a simple vista. Por ello, las muestras debieron filtrarse para que las partículas de TiO₂ no interfirieran en la medición del 4-CP. El desprendimiento de TiO₂ podría deberse a la cantidad de capas depositadas a partir de estas suspensiones, probablemente debido a la falta de adherencia entre una y otra capa. Esto se supone porque cuando se depositó una sola capa de TiO₂ sobre placas de vidrio a partir de una suspensión de etanol no se observó desprendimiento de catalizador (Capítulo III, Sección ii.2.2).

Los resultados fotocatalíticos para las esferas preparadas en etanol se muestran solamente hasta los 60 min debido a que hasta ese momento podemos asegurar, de acuerdo a los espectros de absorbancia de las muestras, que no hay desprendimiento de partículas de TiO₂; este desprendimiento se observa a los 120 min y se considera que los fotocatalizadores con TiO₂ soportado no sirven si es necesaria la filtración de la solución.

A.ii.1.2. Evaluación de la influencia del tiempo de impregnación

En la Tabla 2 se observa que la cantidad de TiO₂ adherida aumenta con el tiempo de inmersión de las esferas en la suspensión debido al mayor tiempo de contacto entre los soportes y la suspensión de TiO₂.

Tabla 2. Cantidad de TiO_2 adherida a las esferas impregnadas con diferentes tiempos de inmersión en la suspensión 10% p/v de TiO_2 en agua (6 capas).

<i>Tiempo de impregnación</i>	<i>mg TiO_2/esfera</i>	<i>mg TiO_2/cm² esfera</i>
<i>20 seg</i>	<i>0,50</i>	<i>0,44</i>
<i>15 min</i>	<i>0,85</i>	<i>0,75</i>
<i>1 hora</i>	<i>1,05</i>	<i>0,93</i>

Como puede observarse en la Figura 9, se produce mayor degradación del contaminante cuando se usan los soportes impregnados durante 1 hora. Esto podría adjudicarse a la mayor cantidad de TiO_2 que presentan estas esferas (Tabla 2). Sin embargo, es importante mencionar que las esferas impregnadas durante 1 hora pierden partículas de TiO_2 , lo cual se detecta visualmente durante el ensayo de fotocatalisis, con lo cual la mayor eficiencia también podría deberse a la acción del TiO_2 en suspensión liberado. Si bien casi no hay diferencia en la respuesta fotocatalítica de las esferas impregnadas durante 20 seg y 15 min, se considera que las impregnadas durante 15 min constituyen un mejor material debido a que hubo más tiempo para la estabilización del sistema suspensión-sustrato. Podría decirse, en definitiva, que no hay influencia significativa del tiempo de inmersión del soporte en la suspensión para la respuesta fotocatalítica. Sin embargo, debido a la inestabilidad de las suspensiones de TiO_2 P-25 en agua, la inmersión debería durar el menor tiempo posible, para evitar el aglomerado y la precipitación de las partículas, lo cual luego lleva al desprendimiento durante la irradiación.

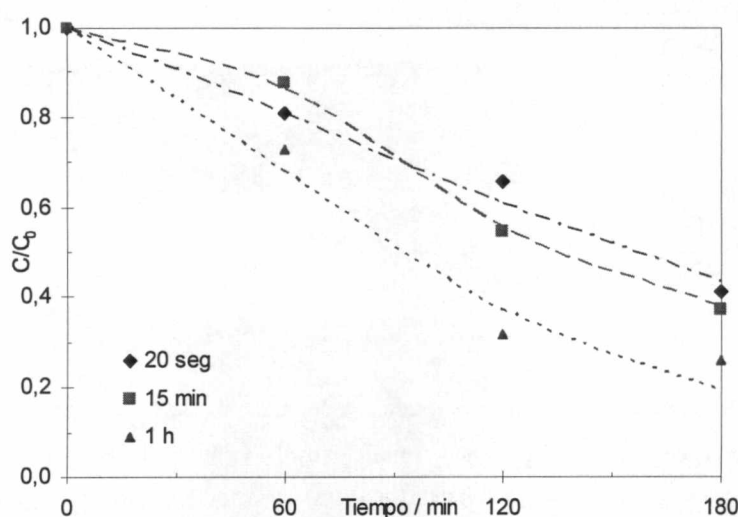


Figura 9. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con esferas impregnadas con distintos tiempos de inmersión en la suspensión de TiO_2 . Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 21 esferas; $I = 5100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

A.ii.1.3. Resumen de los parámetros óptimos encontrados para recubrir esferas

En resumen, el mejor método para recubrir esferas cerámicas por impregnación directa con TiO_2 Degussa P-25 sigue los siguientes parámetros:

- suspensión de TiO_2 en agua Milli Q 10% p/v, llevada a pH 2,5 con HClO_4 ;
- hasta 15 min de contacto entre suspensión y soporte (con la salvedad de que deberían ensayarse tiempos intermedios);
- tratamiento térmico de 2 h a 450°C ;
- procedimiento repetido 6 veces, para obtener 6 capas de TiO_2 .

Como se ha mencionado en la sección experimental, a las esferas recubiertas de esta manera se las denominará “esferas”.

A.ii.1.4. Reproducibilidad del método de impregnación directa optimizado para esferas

Se compararon dos grupos de “esferas” preparadas en experimentos diferentes y sometidas a ensayos de fotocatalisis en iguales condiciones en distintos momentos. Se las llamó “esferas” 1 y “esferas” 2.

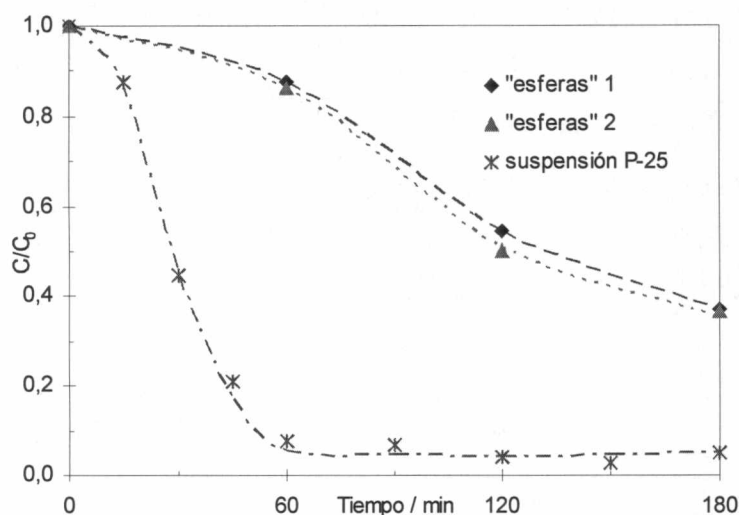


Figura 10. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con “esferas” impregnadas en iguales condiciones. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 21 “esferas”; $[\text{TiO}_2] = 0,71 \text{ g/L}$ (correspondiente a la cantidad adherida a 21 “esferas”); $I_1 = 5100 \mu\text{W/cm}^2$; $I_2 = 5300 \mu\text{W/cm}^2$; $I_{(\text{suspensión})} = 5400 \mu\text{W/cm}^2$.

En la Figura 10 puede observarse que los resultados son prácticamente idénticos, lo que prueba la reproducibilidad tanto de la técnica de impregnación de los soportes como la de análisis de actividad fotocatalítica.

La comparación con la suspensión conteniendo una cantidad de TiO_2 equivalente a la soportada, muestra, como se preveía, una notable disminución de la eficiencia fotocatalítica al inmovilizar el TiO_2 . En el caso del TiO_2 en suspensión, en 60 min de irradiación se logra la degradación completa del 4-CP, en tanto que con las “esferas”, a los 180 min se obtiene sólo el 63% de mineralización. Esto se puede atribuir a varios factores: la menor área superficial, las limitaciones de transferencia de masa y la menor cantidad de luz que, en este esquema de reactor, llega a las esferas solamente por la parte superior.

Las micrografías MEB de las “esferas” (Figura 11) indican que el recubrimiento con TiO_2 no es uniforme, debido a la geometría del soporte y al método de impregnación empleado. Sin embargo, el catalizador cubre toda la superficie del sustrato sin que se vean partes del mismo sin recubrir. Con mayores aumentos, puede verse que el recubrimiento es muy poroso y que las partículas de P-25 le confieren elevada área superficial.

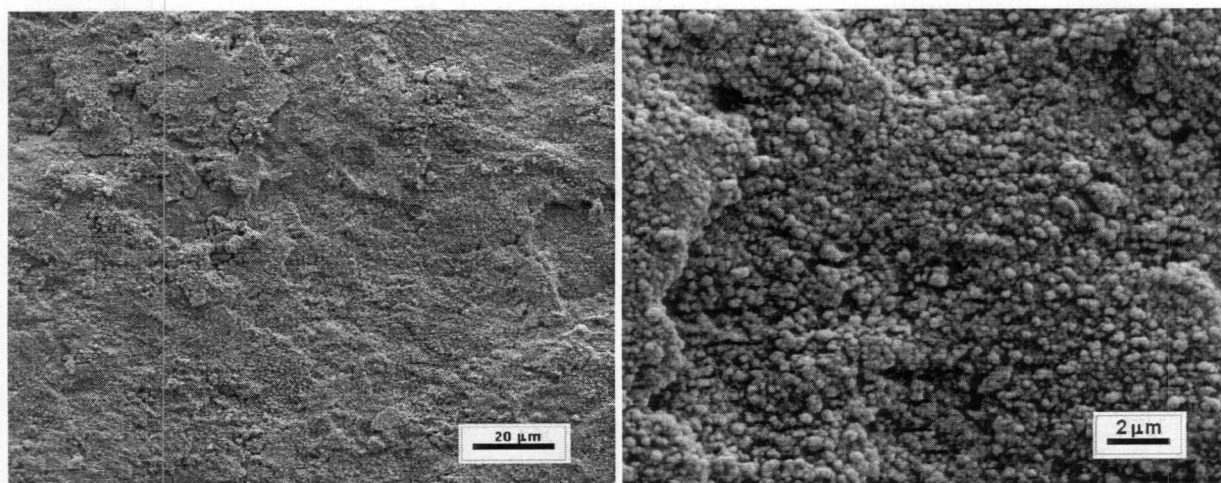


Figura 11. Micrografías MEB a distintos aumentos de una “esfera” recubierta con 6 capas de TiO_2 10% p/v en agua, 15 min.

A.ii.2. Caracterización de los fotocatalizadores

A.ii.2.1. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión

Debido a que se planea usar el catalizador inmovilizado en un fotorreactor de recirculación o de flujo continuo, debe evaluarse su estabilidad en sistemas acuosos donde

puedan tener lugar efectos abrasivos y erosivos del agua en circulación, que podrían remover el recubrimiento de TiO₂ con el tiempo de uso.

Para un relleno de geometría esférica, el flujo turbulento se define a un valor de $Re > 40$ [10].

Experimentos anteriores del laboratorio en el mismo sistema de recirculación de agua, realizados a $Re = 100$ y 400 [1], indicaron que estos regímenes turbulentos afectan tanto la adherencia como la eficiencia fotocatalítica del TiO₂.

En el presente trabajo, los experimentos se realizaron a $Re = 50$, con el fin de encontrar un valor de Re para el cual las “esferas” no pierdan TiO₂.

Brevemente, el número de Re (adimensional) relaciona las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas de un cuerpo en un fluido, y se puede calcular, para este caso, en base a la teoría de columnas rellenas [10], según la siguiente fórmula:

$$Re = D \rho v \mu^{-1} \tag{1}$$

donde D es el diámetro de las esferas, ρ la densidad, μ la viscosidad, ambos correspondientes al agua a temperatura ambiente, y v es la velocidad del flujo en el lecho relleno.

En la Tabla 3 se indican las cantidades de TiO₂ que quedan adheridas a las “esferas” al final de los tratamientos con diferentes flujos. La cantidad de TiO₂ que pierden en cada caso se obtiene por diferencia con la cantidad que poseen las “esferas” sin tratar (0,85 mg/esfera).

Es conveniente mencionar que a partir de mediciones de transmitancia del agua recirculada no se han detectado residuos de ningún componente del sistema de recirculación al realizar el ensayo recirculando agua solamente (sin las “esferas”).

Tabla 3. Cantidad de TiO₂ adherida a las “esferas” sin tratar y a las “esferas” sometidas a tratamientos con diferentes números de Reynolds.

	<i>Re = 400 [1]</i>	<i>Re = 100 [1]</i>	<i>Re = 50</i>
<i>mg TiO₂/“esfera” sin tratar</i>	<i>0,85</i>	<i>0,85</i>	<i>0,85</i>
<i>mg TiO₂/“esfera” tratada</i>	<i>0,34</i>	<i>0,79</i>	<i>0,85</i>
<i>mg TiO₂ perdidos/“esfera” tratada</i>	<i>0,51</i>	<i>0,06</i>	<i>0</i>

De acuerdo a los resultados anteriores, cuando las esferas recubiertas se sometieron a una recirculación a un régimen con $Re = 400$, se produjo pérdida de TiO₂, que se detectó por pérdida de peso y por el análisis por DRX del residuo sólido obtenido al filtrar el agua de lavado. En el

caso del tratamiento a $Re = 100$, no se había observado TiO_2 ni en los lavados ni como residuo sólido, pero se detectó pérdida de peso después del tratamiento [1]. El tratamiento a $Re = 50$, sin embargo, no produce pérdida de TiO_2 detectable gravimétricamente (Tabla 3) ni por espectrofotometría del agua de recirculación.

Piperata y col. habían comprobado que ni el flujo de recirculación turbulento, ni el procedimiento de impregnación afectan la composición cristalográfica del TiO_2 depositado sobre los soportes [1]. En la mencionada referencia, la comparación entre el P-25 sin ningún pretratamiento (tal cual fue recibido) y el TiO_2 desprendido al sonicar las esferas sometidas a recirculación ($Re = 100$), indicó similares proporciones de anatasa-rutilo (74% anatasa), según cálculos a partir de la intensidad de los principales picos de difracción (101) (anatasa) y (110) (rutilo) [1].

Observaciones en el microscopio electrónico de barrido (Figura 12) de la superficie de las “esferas” sometidas a este tratamiento no revelaron zonas desnudas sin catalizador o con evidencias de que la cantidad del mismo fuera menor. Es decir, no hay evidencias de desgaste o erosión de la superficie. Comparando esta micrografía con la de la Figura 11, puede verse que no hay diferencias notables entre ellas.

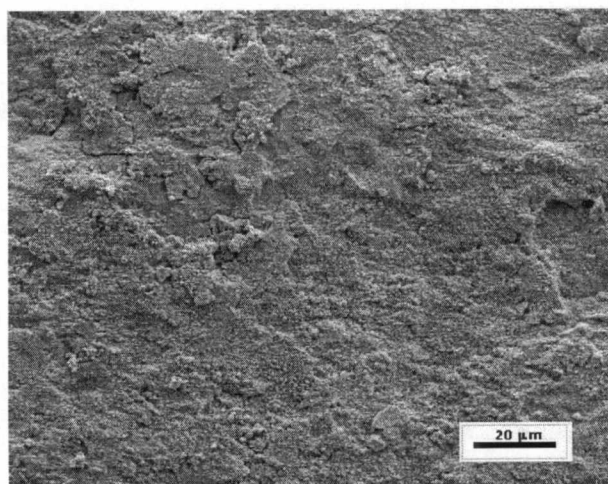


Figura 12. Micrografía MEB de la superficie de una “esfera” sometida al tratamiento de recirculación bajo $Re = 50$.

Como se observa en la Figura 13, el tratamiento a $Re = 50$ produce un aumento de la actividad fotocatalítica con respecto a las “esferas” sin tratar, sobre todo en las primeras horas de irradiación. Este fenómeno no puede atribuirse a la presencia de TiO_2 en suspensión por desprendimiento del soporte, ya que, como se comentó anteriormente, esto no se produjo. Posibles explicaciones serían que el roce entre las “esferas” durante la recirculación provoque un reacomodo de las partículas menos adheridas de TiO_2 dando lugar a un recubrimiento más

estable, o bien que el excesivo lavado hidrate la superficie del catalizador o elimine algún inhibidor que se haya formado durante el tratamiento térmico. La forma de la curva de las esferas sin tratamiento daría idea de alguna inhibición, que podría provenir de la presencia de impurezas provenientes del soporte y del tratamiento previo con KOH, como los iones Na^+ y K^+ , ya que se sabe que estos iones disminuyen considerablemente la actividad fotocatalítica del TiO_2 [16]. Esto se confirma, como luego veremos (Figura 14), cuando se lavan las “esferas”.

En la referencia [8], se evalúa la actividad fotocatalítica en la degradación del ácido 4-clorobenzoico en relación con las propiedades del recubrimiento de esferas comerciales de sílica/alúmina recubiertas con anatasa (Ishihara ST-B01). Si bien los resultados fotocatalíticos son muy buenos, la buena eficiencia se atribuye al desprendimiento de partículas a la solución, debido al desgaste producido por la recirculación. Hemos probado que esto no ocurre en nuestro caso.

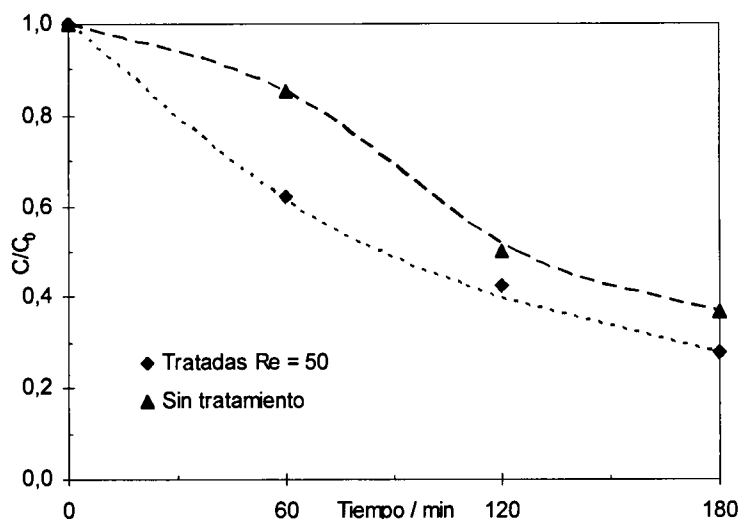


Figura 13. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con “esferas” tratadas a $\text{Re} = 50$ y con “esferas” sin tratar. Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} 3$; 21 “esferas”; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

A.ii.2.2. Influencia del tiempo de lavado estático

Este ensayo se realizó para evaluar el efecto del lavado en reposo (sin turbulencia) y compararlo con el producido en el sistema con recirculación a $\text{Re} = 50$.

Según hemos mencionado arriba y como se observa en la Figura 14, el lavado de las “esferas” mejora la actividad fotocatalítica. Esto podría deberse a dos razones: 1) en las “esferas” sin lavado pueden estar presentes impurezas provenientes del soporte y del tratamiento previo con KOH, como Na^+ y K^+ . Esto se confirma por el hecho de que en las “esferas” lavadas 100 h, sin recirculación, no se evidencia dicha inhibición comparadas con las “esferas” sin tratamiento.

2) el lavado produce hidratación del P-25. En este segundo caso, el aumento de actividad con los lavados puede estar probablemente relacionado con la adsorción de agua y su disociación en grupos OH (neutros o cargados). Los iones OH^- actúan como trampas de huecos generando radicales $\text{HO}^\bullet$ en la superficie que aceleran la oxidación de especies e incrementan la actividad fotocatalítica [17, 18]. Egashara y col., mediante estudios de TPD (*temperature programmed desorption*, desorción programada con la temperatura) con suspensiones acuosas de anatasa y rutilo, mostraron que toda el agua y grupos provenientes de su descomposición se desorben completamente recién a 400 °C [19]. De acuerdo a esto, en el caso de las “esferas” se perderían estos grupos en el tratamiento térmico que se les realizó a 450 °C, pero no se perderían con los secados en estufa a 75 °C que se realizaron luego de los lavados.

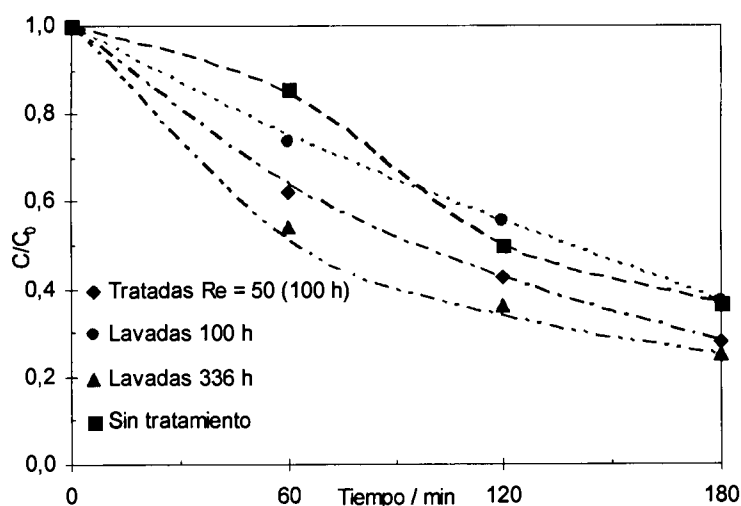


Figura 14. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con “esferas” tratadas a $\text{Re} = 50$ y “esferas” lavadas durante diferentes tiempos. Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH } 3$; 21 “esferas”; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la misma Figura 14, se observa que las “esferas” sometidas al tratamiento de recirculación bajo $\text{Re} = 50$ durante 100 h presentan mayor actividad que las que se dejaron sumergidas en agua, sin recirculación, durante el mismo tiempo (Lavadas 100 h), lo que puede deberse al efecto del flujo turbulento. Sin embargo, las sometidas a un lavado más prolongado (Lavadas 336 h) presentan mayor actividad incluso que las sometidas al régimen turbulento, lo que puede deberse a una mayor hidratación del P-25.

Por esta razón, previamente al tratamiento del agua contaminada, se sugiere dejar las “esferas” sumergidas en agua o recircular agua limpia en el sistema conteniendo las mismas.

A.ii.2.3. Reutilización de “esferas” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

En la Figura 15 se observa que las “esferas” impregnadas y sin ningún tipo de lavado (con o sin recirculación) pueden ser usadas por lo menos 4 veces sin que se registre un cambio notable en la fotoactividad, ya que en el uso y los 3 reusos que se realizaron se llega al mismo grado de remoción de 4-CP (alrededor del 65%) a los 180 min de irradiación. Se observan algunas diferencias en las primeras etapas, por ejemplo a los 60 min de iniciada la irradiación, que pueden deberse a impurezas presentes en la superficie de los materiales que inhiban los inicios de la fotocatalisis.

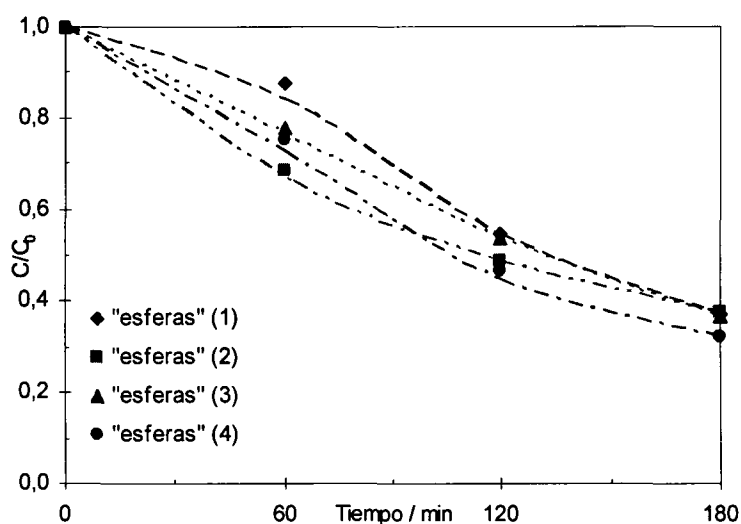


Figura 15. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con las mismas “esferas” impregnadas con TiO_2 . Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 21 “esferas”; $I_1 = 5100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 = 5600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_3 = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_4 = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Los números entre paréntesis indican el orden en el que fueron reutilizadas.

Del mismo modo, en la Figura 16, el uso sucesivo de las “esferas” sometidas a recirculación con un régimen turbulento a $\text{Re} = 50$ sigue dando buenos resultados, similares a los obtenidos con el primer uso, con el que se alcanza un 73% de remoción del 4-CP después de 180 min de irradiación.

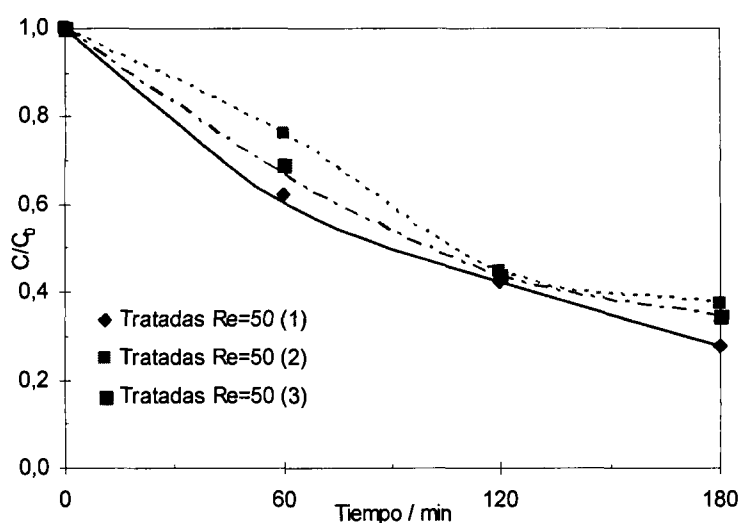


Figura 16. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a las esferas sometidas 100 h al tratamiento de $Re = 50$. Condiciones: $[4-CP] = 2 \cdot 10^{-4} M$; pH 3; 21 “esferas”; $I_1 = 5300 \mu W/cm^2$; $I_2 = 5000 \mu W/cm^2$; $I_3 = 5000 \mu W/cm^2$; $I_{Sin\ tratamiento} = 5300 \mu W/cm^2$. Los números entre paréntesis indican el orden en el que fueron reutilizadas.

La Figura 17 y la Figura 18 muestran los reusos de las “esferas” sumergidas en agua (sin recirculación) durante 100 y 336 h respectivamente. En el primer caso, las diferencias son despreciables (Figura 17), mientras que en las “esferas” sumergidas durante 336 h (Figura 18) se observa mayor diferencia entre el uso y los reusos. Es importante mencionar el hecho de que, en ambos casos, el tercer reuso da mejores resultados que el segundo. Una explicación sería la eliminación de impurezas que favorezcan la inhibición de la reacción fotocatalítica con los varios ciclos de uso. Sin embargo, para explicar mejor este fenómeno deberían realizarse mayor número de experimentos reusando el catalizador.

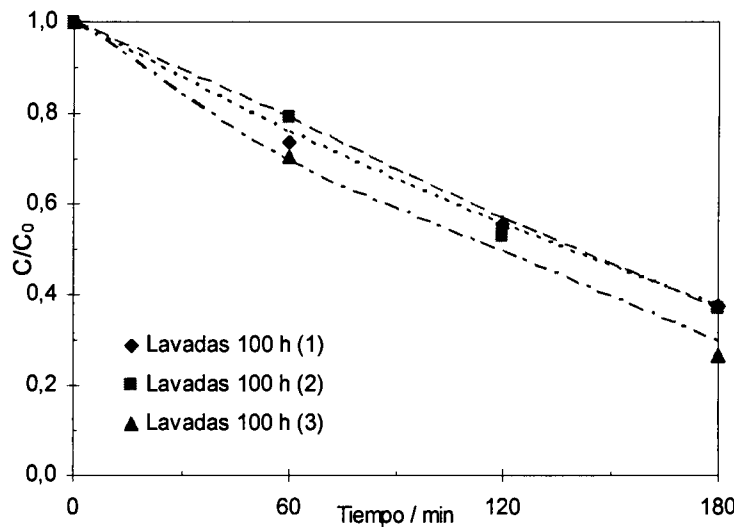


Figura 17. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a las “esferas” lavadas 100 h. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 21 “esferas”; $I_1 = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_3 = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Los números entre paréntesis indican el orden en el que fueron reutilizadas.

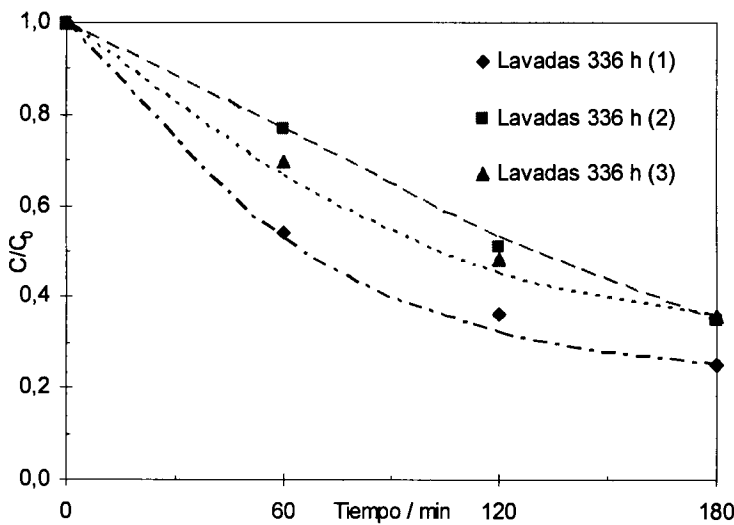


Figura 18. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a las esferas lavadas 336 hs. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 21 “esferas”; $I_1 = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_3 = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Los números entre paréntesis indican el orden en el que fueron reutilizadas.

A.ii.2.4. Influencia de la cantidad de catalizador

Se compararon los experimentos fotocatalíticos realizados con distinta cantidad de “esferas”.

En todos los casos, las “esferas” empleadas fueron impregnadas de la misma manera (la óptima descrita en la Sección A.ii.1.3.).

Tabla 4. Cantidad total de TiO_2 irradiada.

<i>Nro. esferas irradiadas</i>	<i>mg TiO_2</i>	<i>Concentración de TiO_2 equivalente en el sistema en suspensión [g/l]</i>
20	17	0,68
21	17,85	0,71
25	21,25	0,85
40	34	1,36

En la Figura 19 se muestra cómo la eficiencia fotocatalítica aumenta con la cantidad de “esferas”, debido a la mayor cantidad de catalizador irradiada (ver Tabla 4).

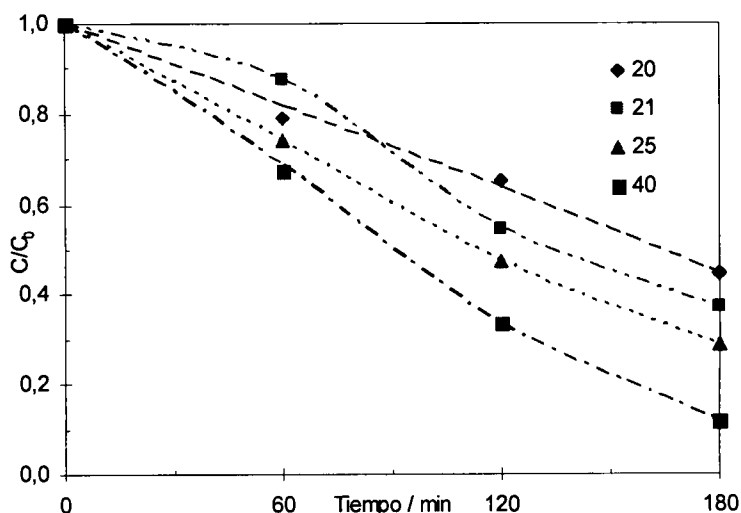


Figura 19. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV usando diferente cantidad de “esferas”. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH } 3$; $I_{20} = 5100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{21} = 5100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{25} = 5400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{40} = 5500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Figura 20 se observa el mismo fenómeno de aumento de la actividad con la cantidad de catalizador irradiado en suspensión.

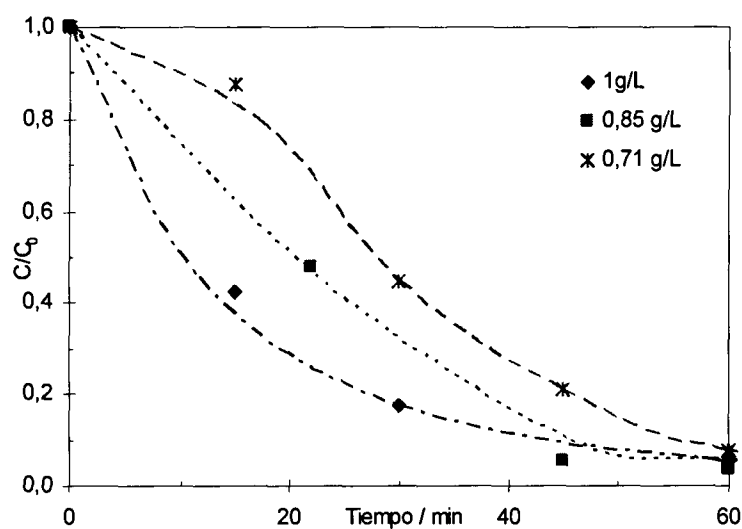


Figura 20. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV usando diferente concentración de suspensiones de TiO_2 P-25. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH } 3$; $I_{1 \text{ g/L}} = 5800 \mu\text{W/cm}^2$; $I_{0,85 \text{ g/L}} = 5400 \mu\text{W/cm}^2$; $I_{0,71 \text{ g/L}} = 5000 \mu\text{W/cm}^2$.

B. ANILLOS – INMERSIÓN POR *DIP-COATING*

Experimentos preliminares de fijación

En experimentos previos en el laboratorio, se había determinado que los anillos con su cara externa esmerilada son más efectivos para lograr mayor fijación del recubrimiento en comparación con superficies lisas sin esmerilar, tal como se describe en las ref. [2, 9, 20]. Se considera que el esmerilado de la superficie interna no resulta necesario porque el choque y consecuente desprendimiento del catalizador no se produce en el interior, aunque, como se discutirá más adelante, el TiO_2 adherido al interior del anillo se utiliza en el proceso fotocatalítico.

También se había determinado que los anillos deben sumergirse previamente en una solución de KOH para favorecer la adherencia [2, 9] y, si bien se había probado que es posible fijar el TiO_2 a los anillos por inmersión mediante *dip-coating*, no se habían optimizado los valores de los parámetros de impregnación.

En esta parte del trabajo se tuvieron en cuenta los mejores resultados obtenidos en la Sección A de este capítulo para la impregnación de esferas: el uso de agua como dispersante y la preparación de la suspensión de TiO_2 a pH 2,5 ajustado con HClO_4 . Los parámetros restantes, tales como concentración de la suspensión, método de inmersión y número de capas de recubrimiento, fueron nuevamente analizados para este caso. El tratamiento térmico fue el mismo al que se sometieron las esferas (2 h a 450 °C, velocidad de calentamiento 7,5 °C/min).

B.i. DESARROLLO EXPERIMENTAL

B.i.1. Materiales y equipamiento

Se emplearon los mismos materiales y equipos que para los experimentos realizados con esferas, a los que deben sumarse los citados a continuación:

- Para la síntesis de recubrimientos por *dip-coating*, se empleó un *dip-coater* diseñado y construido en el taller del INQUIMAE (UBA-CONICET). El equipo está formado básicamente por un marco metálico con un cabezal móvil ascendente-descendente dirigido por un tornillo que es movilizado por un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor es regulada por medio de una fuente de tensión variable. Este equipo se encuentra

dentro de una cámara de acrílico que elimina las corrientes de aire y permite controlar la humedad (Figura 21) [21].

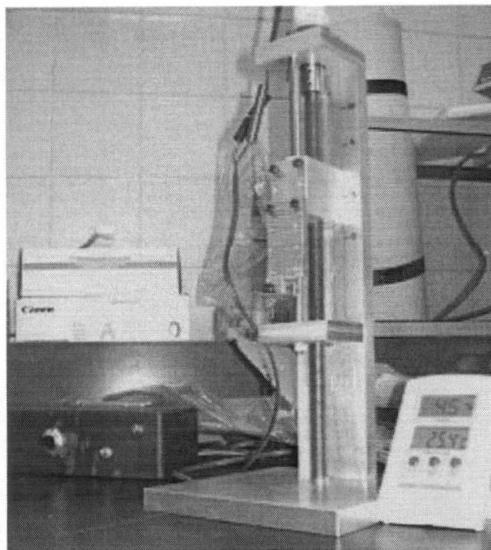


Figura 21. Fotografía del *dip-coater* empleado para realizar los recubrimientos [21].

- Tubos de vidrio de borosilicato comerciales de 6 mm de diámetro exterior, 1 mm de espesor, que fueron esmerilados en la cara externa y cortados para obtener anillos tipo Raschig. Se usaron anillos de longitud de 15 mm en los experimentos de preparación del fotocatalizador y de 10 mm para la evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión. A los últimos se los llamará anillosRe.
- El esmerilado de los tubos se realizó en una Cabina Blasting C1210 S, con esferas de vidrio óptico de granulometría entre 200 y 400 μm .
- La superficie de las caras externa e interna de los anillos después de la impregnación se observó con una lupa Olympus SZ40.

B.i.2. Preparación de los fotocatalizadores

B.i.2.1. Procedimiento general de impregnación

El proceso de impregnación, al igual que en el caso de las esferas, incluye el lavado de los soportes, la preparación de la suspensión, la inmersión del soporte en la misma y el tratamiento térmico. Se utilizó el siguiente procedimiento general, sobre el cual se fueron variando los distintos parámetros a evaluar:

- 1) Los anillos cortados y esmerilados se lavaron mediante ultrasonido durante 1 h, sumergidos en agua Milli Q.

- 2) Se dejaron en una solución de KOH (1 M) durante 48 h.

En los puntos 1 y 2, el volumen de agua Milli Q y KOH que se colocó en cada caso fue el necesario para sumergir completamente los soportes.

- 3) Se enjuagaron 4 veces con agua Milli Q.
- 4) Se secaron en estufa a 75 °C durante 24 h.
- 5) Se sumergieron en una suspensión de TiO₂ en agua Milli Q llevada a pH 2,5 con HClO₄ 1,5 M empleando dos técnicas diferentes: inmersión directa e inmersión por *dip-coating* a una velocidad de 3 mm/seg (las dos técnicas se explican en la Sección B.2.2).
- 6) Se dejaron escurrir a temperatura ambiente sobre una plancha de Telgopor®, que absorbe la suspensión.
- 7) Los anillos impregnados por inmersión directa se secaron en estufa a 75 °C por 24 h y los impregnados por *dip-coating* a 130 °C.
- 8) Se calcinaron a 450 °C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 7,5 °C/min, y se dejaron enfriar en el mismo horno.
- 9) Se lavaron bajo un chorro de agua durante 15 min para eliminar las partículas no adheridas a la superficie, y se los dejó secar a 75 °C por 24 h.

B.i.2.2. Optimización del procedimiento de impregnación y de la concentración de la suspensión de TiO₂

Como se mencionó en el punto 5 de la sección anterior, se probaron dos técnicas de impregnación, inmersión directa e inmersión por *dip-coating*, cada una con tres concentraciones de suspensión de TiO₂.

- **Inmersión directa**

Los anillos se dejaron sumergidos 15 min en suspensiones de TiO₂ a distintas concentraciones (2, 5 y 10% p/v), llevadas a pH 2,5, y posteriormente se siguieron los puntos 6 al 9 de B.i.2.1. El procedimiento se repitió un total de 3 veces.

- **Inmersión por *dip-coating***

Se unieron 5 anillos con hilo de coser de algodón formando un collar para luego impregnarlos mediante *dip-coating* con una suspensión de TiO₂ de concentraciones 2, 5 y 10% p/v, llevada a pH 2,5, colocada en una probeta de 25 ml. Luego del secado a 130 °C por 24 h, se aplicó nuevamente la suspensión mediante el mismo método tres veces más, con los secados

intermedios (5-7); posteriormente, se los sometió al tratamiento térmico y lavado señalados en los puntos 8 y 9 de B.i.2.1.

B.i.2.3. Optimización del número de capas

En este caso, se ensayó un método más práctico que el del hilo de coser arriba mencionado: los anillos se colocaron en la parte mas fina de una pipeta Pasteur y en esa forma se aplicó mediante *dip-coating* una suspensión de TiO_2 5% p/v, llevada a pH 2,5, contenida en una probeta de 25 ml. Se secó el material a 130 °C por 24 h, y se repitió el procedimiento de modo de obtener 2, 4 y 6 capas. Luego se siguieron los puntos 8 y 9 de B.i.2.1.

B.i.2.4. Reproducibilidad del método de impregnación por *dip-coating* optimizado para anillos

Se compararon dos grupos de anillos impregnados siguiendo un procedimiento optimizado, empleando las condiciones que dieron los mejores resultados de actividad fotocatalítica (como después veremos en la Sección B.ii.1.4), pero preparados en experimentos diferentes y sometidos a ensayos de fotocátalisis en iguales condiciones en distintos momentos.

A los anillos y anillosRe recubiertos en las condiciones óptimas se los denominará “anillos” y “anillosRe”.

B.i.3. Caracterización de los fotocatalizadores

B.i.3.1. Evaluación de la cantidad de TiO_2 depositado

Se empleó el mismo procedimiento que para las esferas (A.i.3.1), que consistía en el ultrasonido de soportes y filtración de las suspensiones resultantes.

B.i.3.2. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión

Se realizó el mismo experimento de recirculación que con las “esferas” (A.i.3.2), pero con 140 “anillosRe” y diferente longitud de la columna (6,5 cm). Estas modificaciones se tuvieron en cuenta, por supuesto, en el cálculo del volumen total, para la determinación de la porosidad del lecho (ver en B.ii.2.1).

B.i.3.3. Influencia del tiempo de lavado estático

Se dejaron sumergidos 13 “anillosRe” durante 100 h en 40 ml de agua, y luego se secaron en estufa a 75 °C.

B.i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial

B.i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a anillos impregnados con TiO₂ por *dip-coating*

Se realizó el mismo ensayo que con las esferas (A.i.4.1), colocando 9 anillos recubiertos con TiO₂ en placas de Petri con 35 ml de solución de 4-CP $2 \cdot 10^{-4}$ M, llevada a pH 3.

Se tomaron muestras cada hora durante la irradiación, se diluyeron 1/20 y se midió la absorbancia a 225 nm.

B.i.4.2. Ensayo de fotocatálisis realizado con suspensión de TiO₂ Degussa P-25

Este experimento es similar al que se realizó en el caso de las esferas (A.i.4.2), modificando convenientemente las cantidades en función de la masa de TiO₂ adherida a los anillos y del volumen de solución que se irradió.

B.i.4.3. Reutilización de “anillos” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

Los 9 “anillos” usados en experimentos de degradación fotocatalítica de 4-CP se lavaron con abundante agua y fueron reutilizados hasta 4 veces, durante 3 h, en ensayos en las mismas condiciones que el mencionado previamente en B.i.4.1.

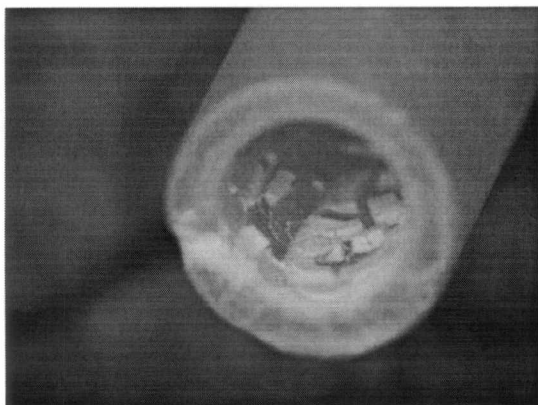
B.ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

B.ii.1. Preparación de los fotocatalizadores

B.ii.1.1. Optimización del procedimiento de impregnación

La técnica de impregnación por inmersión directa de los anillos en la suspensión de TiO_2 fue ensayada por su facilidad de aplicación y por la buena eficiencia conseguida en trabajos anteriores y en los ensayos descritos previamente con las esferas. En el caso de las esferas, la geometría favorece el manejo de los soportes para este método de impregnación, ya que no presentan grandes cavidades que dificulten el escurrimiento de la suspensión. Sin embargo, en el caso de los anillos, esta técnica no dio buenos resultados porque, debido a la geometría, el escurrimiento es deficiente y quedan en la superficie interior del anillo agregados de TiO_2 con poca adherencia, que se desprenderían con facilidad en experimentos de fotocatálisis. Como puede observarse en la Figura 22 (a), el recubrimiento resultante de la impregnación de los anillos por inmersión directa no es uniforme ni homogéneo. En cambio, cuando el recubrimiento se realiza utilizando *dip-coating*, el filme es más homogéneo y no deja aglomerados en el interior (Figura 22 (b)). Por esta razón, se eligió esta técnica como la más adecuada para depositar TiO_2 en los anillos.

a) *Impregnación directa*



b) *Dip-coating*

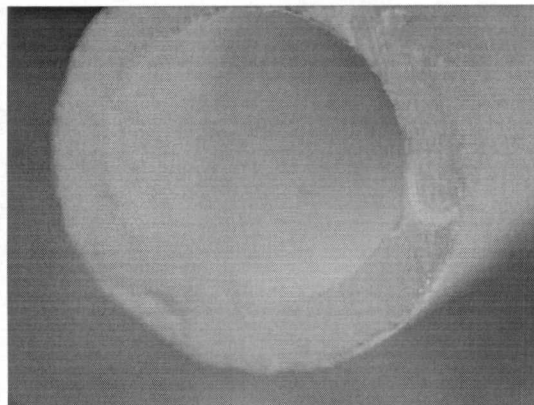


Figura 22. Fotografías tomadas de las imágenes analizadas con una lupa: a) anillos recubiertos por impregnación directa; b) anillos recubiertos por *dip-coating*.

B.ii.1.2. Optimización de la concentración de la suspensión de TiO_2

En la Figura 23, puede observarse la dependencia de la actividad fotocatalítica con la concentración de TiO_2 en la suspensión usada para la impregnación, mostrando un mayor porcentaje de remoción del contaminante los anillos preparados con la suspensión 10% p/v, aunque los valores no se alejan mucho de la remoción obtenida con los anillos preparados a partir de la suspensión 5%.

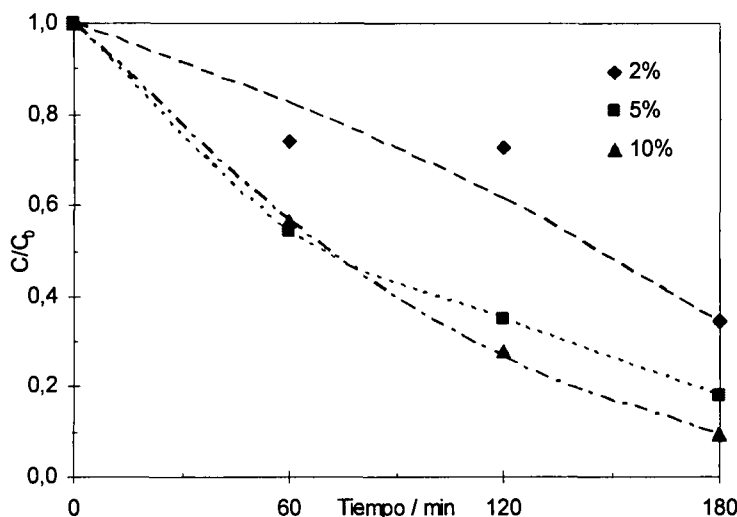


Figura 23. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con anillos impregnados por *dip-coating* usando suspensiones de TiO_2 de distinta concentración. Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 9 anillos; $I = 5800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Tabla 5. Cantidad de TiO_2 remanente adherida a los anillos recubiertos a partir de suspensiones de TiO_2 de distinta concentración, 3 capas (calculada después del experimento fotocatalítico).

Concentración suspensión TiO_2	mg TiO_2 /anillo	mg TiO_2/cm^2 anillo
2% p/v	1,64	0,35
5% p/v	2,13	0,45
10% p/v	0,99	0,21

La Tabla 5 muestra la cantidad de TiO_2 remanente adherida a los anillos (calculada luego de utilizarlos en el experimento de fotocátalisis); como puede observarse en dicha tabla, los anillos impregnados a partir de la suspensión 10% p/v presentan menor cantidad de TiO_2 que los correspondientes a 2 y 5%. Esto se debe a que los anillos preparados con suspensión al 10% p/v desprendían partículas de TiO_2 durante el lavado posterior al tratamiento térmico y durante los ensayos de fotocátalisis. De acuerdo a esto, la mayor actividad de estos anillos se justificaría por

la actividad de las partículas de TiO_2 desprendidas y que quedan en suspensión. Por ello, resultaron más convenientes los anillos preparados con suspensión al 5% p/v.

B.ii.1.3. Optimización del número de capas

En la Figura 24 se muestra la influencia en la actividad fotocatalítica del número de capas de TiO_2 depositadas en los anillos.

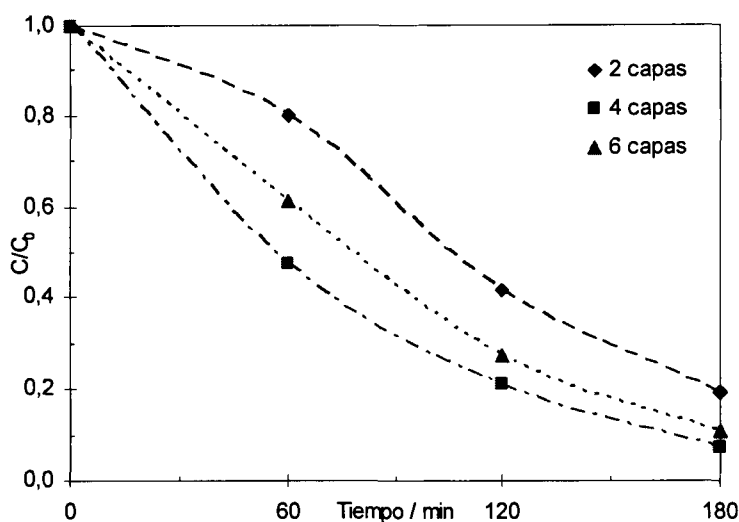


Figura 24. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con anillos impregnados con distinto número de capas. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2.10^{-4}$ M; pH 3; 9 anillos; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Puede observarse que los anillos impregnados con 4 y 6 capas dan resultados similares. Aunque los que tienen mayor número de capas tienen más cantidad de catalizador, tal como se muestra en la Tabla 6. Es sabido que la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta con la masa de TiO_2 , hasta llegar a un valor de saturación debido a que a partir de un cierto valor de espesor de recubrimiento o de cantidad de catalizador, la radiación UV incidente es atenuada y un posterior aumento de TiO_2 no produce un aumento de la actividad fotocatalítica [8] (ver Capítulo I, Sección 5). De acuerdo al diseño del fotorreactor, existe un óptimo que depende fundamentalmente de la intensidad y orientación de la luz y de las condiciones de trabajo [6, 8, 22]. Dicho óptimo correspondería a la máxima cantidad de TiO_2 en la que todas las partículas están totalmente iluminadas. Para mayores cantidades de catalizador se produce un efecto de apantallamiento por el exceso de partículas que enmascaran parte de la superficie fotosensible [22].

Por lo tanto, los anillos recubiertos con 4 capas serían mejores ya que ofrecen una muy buena actividad con menor masa de catalizador y menor trabajo de preparación.

Tabla 6. Cantidad de TiO_2 adherida a los anillos recubiertos con una suspensión 5% p/v de TiO_2 con distinta cantidad de capas.

<i>Número de capas</i>	<i>mg TiO_2/anillo</i>	<i>mg TiO_2/cm^2 anillo</i>
2	1,08	0,23
4	3,18	0,67
6	5,10	1,08

B.ii.1.4. Resumen de los parámetros óptimos encontrados para recubrir anillos

Resumiendo, el mejor método encontrado para recubrir anillos de vidrio con TiO_2 Degussa P-25 sigue los siguientes parámetros:

- suspensión de TiO_2 en agua Milli Q 5% p/v, llevada a pH 2,5 con HClO_4 ;
- impregnación mediante *dip-coating* a una velocidad de 3,3 mm/seg;
- escurrimiento a temperatura ambiente y secado en estufa a 130 °C;
- tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h;
- procedimiento repetido 4 veces para obtener 4 capas de recubrimiento.

Como se ha mencionado en la sección experimental, a los anillos recubiertos de esta manera se los denominó “anillos”.

B.ii.1.5. Reproducibilidad del método de impregnación por *dip-coating* optimizado para anillos

En la Figura 25 se observa que la técnica de impregnación es muy reproducible ya que, al preparar dos tandas de “anillos” (“anillos” 1 y “anillos” 2), e irradiarlos en presencia de 4-CP, se obtienen curvas de degradación muy similares. Nuevamente, la comparación con la suspensión de TiO_2 conteniendo la misma masa que en el material soportado evidencia que la inmovilización produce una fuerte disminución de la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la actividad fotocatalítica aún es muy buena, obteniéndose un 90% de remoción del contaminante en 3 horas.

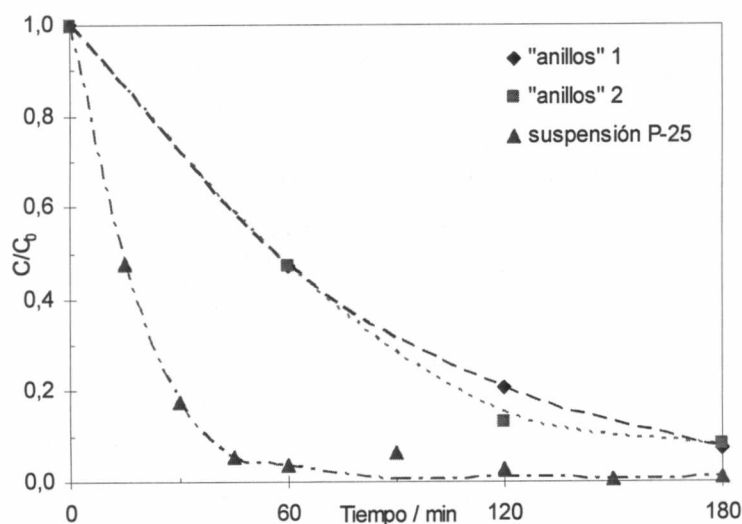
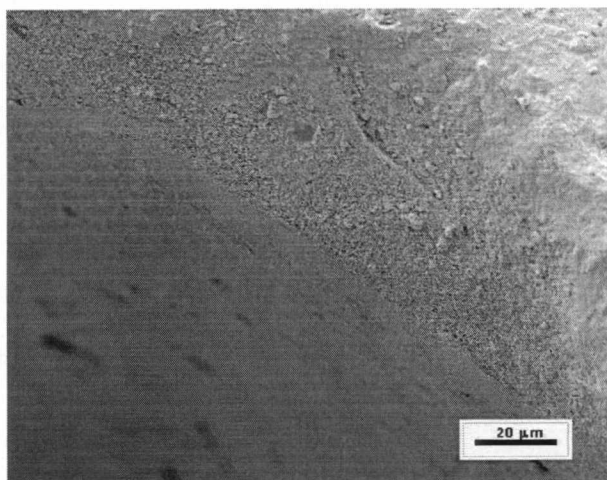


Figura 25. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con anillos impregnados en iguales condiciones. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2.10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 9 anillos; $[\text{TiO}_2] = 0,82 \text{ g/L}$ correspondiente a la masa adherida a 9 anillos; $I_1 = 5300 \mu\text{W/cm}^2$; $I_2 = 5200 \mu\text{W/cm}^2$; I (suspensión) = $5200 \mu\text{W/cm}^2$.

Las micrografías de la Figura 26 muestran la superficie de un borde (a) y de la pared (b) de un “anillo” recubierto con P-25. No se observan zonas desprovistas de recubrimiento en ninguno de los dos casos.

a)



b)

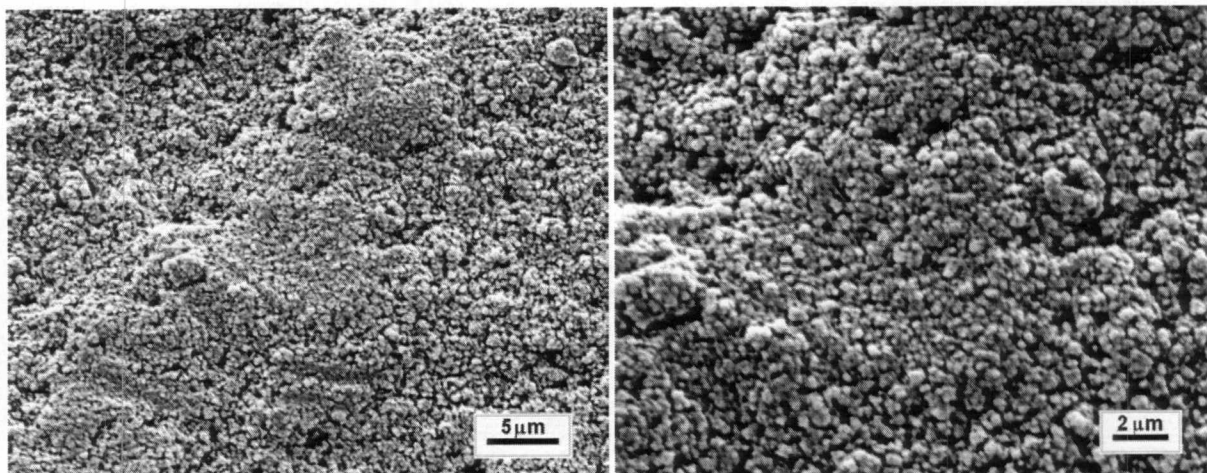


Figura 26. Micrografías MEB de un anillo recubierto con TiO_2 : a) borde; b) pared.

B.ii.2. Caracterización de los fotocatalizadores

B.ii.2.1. Evaluación de la resistencia a la erosión-abrasión

Para este experimento se emplearon anillos más pequeños (anillosRe de 10 mm de longitud) para obtener un mejor empaquetamiento del relleno, con una distribución al azar, en el reactor de recirculación de agua (detallado en la Sección A.i.3.2). Los anillos empleados estaban recubiertos con el procedimiento óptimo para anillos y se los llamó “anillosRe”.

En este caso, debido a la imposibilidad de calcular el Re simplemente con un valor de diámetro (como se realizó con las “esferas”) y teniendo en cuenta que la porosidad del lecho sería significativa, el número de Re se calculó siguiendo la teoría de columnas rellenas [23], que plantea el uso de un diámetro hidráulico (D_h); se usaron las siguientes fórmulas:

$$D_h = 4\epsilon a_v^{-1} (1-\epsilon)^{-1} \quad (2)$$

$$Re = D_h \rho v \mu^{-1} \quad (3)$$

donde a_v (área específica de la partícula) = superficie de la partícula/volumen de la partícula y ϵ (porosidad) = volumen hueco/volumen total del lecho. El volumen hueco se calcula por diferencia entre el volumen total y el volumen ocupado por los anillos, que se obtiene a su vez multiplicando el volumen de cada anillo por el número total de los mismos. En este sistema, el lecho tenía una porosidad de 0,6, lo cual condujo a un D_h de 0,3 cm. Al igual que en el

experimento con “esferas”, los valores de densidad (ρ) y viscosidad (μ) que se incluyen en el cálculo de Re son los correspondientes al agua a temperatura ambiente.

A los efectos de hacer comparable este experimento con el de las esferas a $Re = 50$, que había dado muy buenos resultados, se recalculó ese valor de Re teniendo en cuenta la ε y el D_h en el reactor con “esferas” (Ecuaciones 2 y 3). El valor de Re así obtenido fue de 32, y a partir del mismo se determinó el caudal a emplear en la recirculación del agua sobre los “anillosRe”.

Tabla 7. Comparación de los valores de las variables empleadas en el cálculo de Re en “esferas” y “anillosRe”.

	ε	D_h	a_v	v [cm/seg]	Q [l/min]	Re
“esferas”	0,5	0,4	10	0,8	0,38	32
“anillos”	0,6	0,3	22	1	0,48	32

Durante el tratamiento de recirculación de agua a $Re = 32$, no se detectó pérdida de TiO_2 , en el espectro UV de las muestras tomadas periódicamente del reservorio. Sin embargo, al finalizar el tratamiento, se detectó pérdida de TiO_2 por dos medidas gravimétricas: 1) por diferencia de peso del total de “anillosRe” (pesados secos antes y después de ser tratados) y, 2) por diferencia de peso del filtro usado para filtrar el agua recirculada. Se promediaron estos valores y la cantidad resultante se dividió entre el total de anillos. De acuerdo a los cálculos, cada anillo pierde en este tratamiento, en promedio, del orden de 10^{-5} g.

En los experimentos fotocatalíticos, se emplearon 13 “anillosRe”. Esta cantidad se eligió porque su área total ($44,85\text{ cm}^2$) es similar a la de los 9 “anillos” ($45,24\text{ cm}^2$) usados en la Figura 25 (Ver Tabla 8). En este caso, la actividad fotocatalítica se reduce levemente después del tratamiento a $Re = 32$ (Figura 27), lo cual podría deberse a la pequeña pérdida de TiO_2 durante el experimento de recirculación.

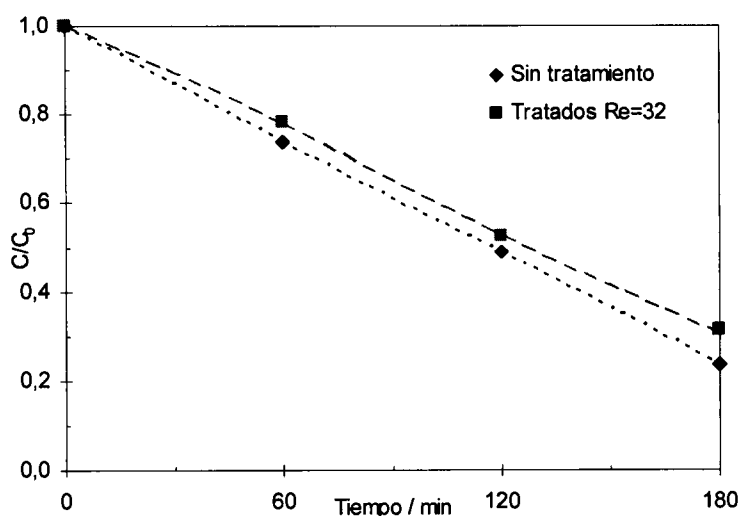


Figura 27. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados con 13 “anillosRe” tratados bajo $Re = 32$ y con 13 “anillosRe” sin tratar. Condiciones: $[4-CP] = 2 \cdot 10^{-4} M$; pH 3; 13 “anillosRe”; $I = 5500 \mu W/cm^2$.

B.ii.2.2. Influencia del tiempo de lavado estático

En la Figura 28, puede observarse que el lavado estático durante 100 h mejora levemente la eficiencia fotocatalítica de los “anillosRe”, confirmando que la disminución de la actividad de los “anillosRe” sometidos a recirculación bajo $Re = 32$ se debería a la pérdida de TiO_2 durante el tratamiento turbulento.

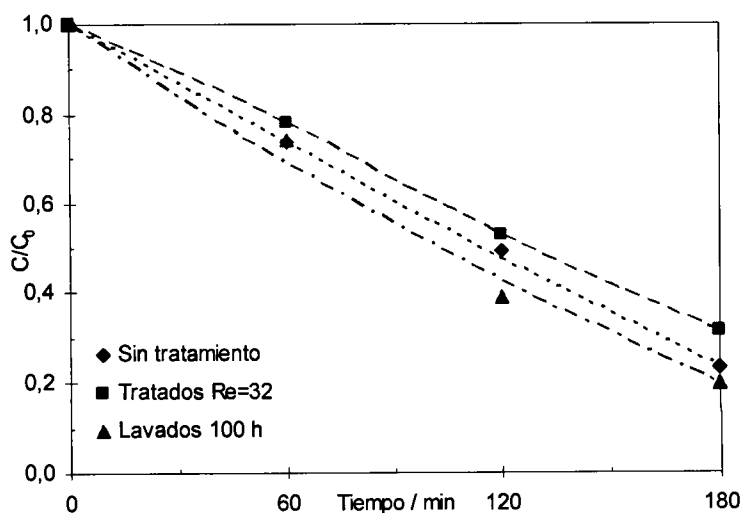


Figura 28. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a “anillosRe” tratados por recirculación con $Re = 32$ durante 100 hs y a “anillosRe” lavados durante el mismo tiempo. Condiciones: $[4-CP] = 2 \cdot 10^{-4} M$; pH 3; 13 “anillosRe”; $I = 5500 \mu W/cm^2$.

B.ii.2.3. Reutilización de “anillos” en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

Como puede observarse en la Figura 29, los resultados fotocatalíticos de degradación de 4-CP en los sucesivos reusos de los “anillos” muestran la misma tendencia observada en las esferas lavadas en relación a que el último reuso da mejores resultados que los anteriores. Como ya se ha mencionado, una explicación podría ser la eliminación de impurezas que favorezcan la inhibición de la reacción fotocatalítica con los varios ciclos de uso.

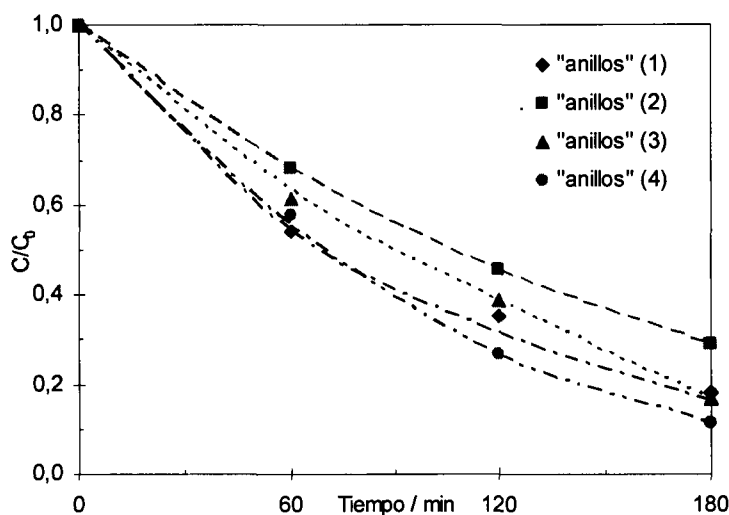


Figura 29. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a los mismos “anillos” impregnadas con TiO_2 . Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 9 “anillos”; $I_1 = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 = 5600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_3 = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_4 = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Los números entre paréntesis indican el orden en el que fueron reutilizados.

C. Comparación de la eficiencia fotocatalítica de “esferas”, “anillos” y “anillosRe” a igual área total de soportes

De acuerdo a los valores de la Tabla 8 y teniendo en cuenta que el área total (externa e interna) de 9 “anillos” y 13 “anillosRe” es equivalente al de 40 “esferas”, se observa que los “anillos” y “anillosRe” presentan menor cantidad de TiO_2 por unidad de área. Esto es así fundamentalmente por la geometría de cada soporte y porque las “esferas” tienen 6 capas de recubrimiento mientras que los “anillos” sólo tienen 4, además las “esferas” han sido recubiertas a partir de suspensiones 10% p/v de P-25 mientras que los anillos fueron preparados a partir de suspensiones 5%.

Tabla 8. Comparación de las características de área y cantidad de TiO_2 de los tres tipos de soportes.

Soportes	"esferas"	"anillos"	"anillosRe"
Condiciones de impregnación	6 capas, 10 %, 15 min, ID	4 capas, 5 %, DC	4 capas, 5 %, DC
Área total/sopote [$\text{cm}^2/\text{sopote}$]	1,13	5,03	3,45
Cantidad $\text{TiO}_2/\text{sopote}$ [mg/sopote]	0,85	3,18	2,17
n° soportes irradiados	40	9	13
Cantidad total TiO_2 [mg]	34	28,63	28,25
Área total [cm^2]	45,24	45,24	44,85
Cantidad de TiO_2 por unidad de área de soporte [mg/ cm^2]	0,75	0,63	0,63

Por otra parte, es importante mencionar que el volumen irradiado durante los ensayos fotocatalíticos fue diferente para los experimentos realizados con los dos tipos de "anillos" y con las "esferas" (35 ml y 25 ml respectivamente), debido a que en todos los casos se procuró que los soportes quedaran completamente sumergidos en la solución del contaminante.

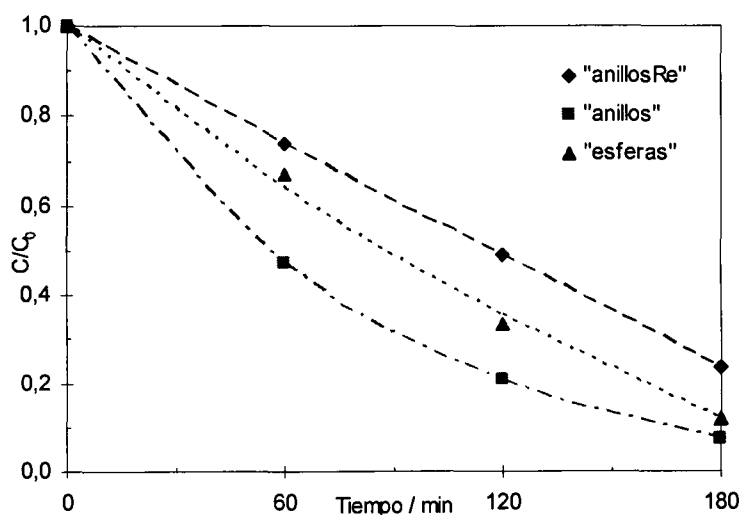


Figura 30. Comparación de la actividad fotocatalítica de "esferas", "anillos" y "anillosRe" a igual área total impregnada. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 40 "esferas"; 9 "anillos"; 13 "anillosRe"; $I_{\text{esferas}} = 5500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{\text{anillos}} = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{\text{anillosRe}} = 5500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

De acuerdo con la Figura 30, se concluye que en estas condiciones los "anillos" presentan los mejores resultados fotocatalíticos a pesar de tener menos TiO_2 que las "esferas", lo que se debería a la mayor área expuesta a la luz UV y a un mayor contacto con el contaminante, debido

a su geometría alargada y a que parte de la radiación incide por la cavidad central y a través de las paredes del vidrio. Por otra parte, los “anillosRe” presentan menor actividad fotocatalítica que “esferas” y “anillos”, debido a que tienen menor cantidad de TiO_2 y menor área expuesta (Figura 30).

En la Tabla 9 se presenta un resumen de los porcentajes de degradación de 4-CP a los 180 min de irradiación con cada tipo de catalizador de TiO_2 inmovilizado empleando el método optimizado para cada caso.

Tabla 9. Porcentajes de degradación de 4-CP a los 180 min con “esferas”, “anillos” y “anillosRe”.

<i>Catalizador</i>	<i>Descripción</i>	<i>% degradación 4-CP</i>
<i>“esferas”</i>	<i>6 capas, 10 %, 15 min, 1D</i>	<i>88,4</i>
<i>“anillos”</i>	<i>4 capas, 5 %, DC</i>	<i>92,7</i>
<i>“anillosRe”</i>	<i>4 capas, 5 %, DC</i>	<i>76,6</i>

Debe enfatizarse que la presente comparación de la eficiencia de los soportes es válida solamente para este sistema particular de reactor en *batch*, y puede variar de acuerdo a la distribución de los soportes si cambia el diseño del fotorreactor [6, 13, 15, 24].

CONCLUSIONES

En este capítulo se han optimizado los parámetros de la técnica de fijación de TiO_2 por inmersión en suspensiones de P-25 a dos sustratos diferentes:

- esferas cerámicas, impregnadas por inmersión directa,
- anillos de vidrio impregnados por inmersión por *dip-coating*.

Los materiales obtenidos presentaron muy buena actividad fotocatalítica para la remoción de 4-CP. Dicha actividad incluso se mantuvo al reutilizar los fotocatalizadores en sucesivos experimentos.

En ensayos de erosión-abrasión en agua, se ha encontrado un régimen de circulación conveniente, bajo el cual no ocurre desprendimiento de TiO_2 e incluso aumenta la eficiencia en el caso de las “esferas”.

Al comparar ambos materiales, “esferas” y “anillos”, se encontró que los últimos son mejores fotocatalizadores que las “esferas” en las condiciones de reacción ensayadas, porque presentan mayor área expuesta a la luz UV.

Se destaca de estos materiales la facilidad de preparación y el bajo costo tanto de materia prima como del proceso de obtención de los mismos.

Como tareas futuras se propone encarar con estos materiales el diseño de un reactor fotocatalítico que trabaje a un flujo turbulento aceptable, y, por otro lado, probar los fotocatalizadores en la descontaminación de gases.

REFERENCIAS Capítulo II

- [1] G. Piperata, J. M. Meichtry, M. I. Litter: Photocatalytic Reactions over TiO_2 Supported on Porcelain Spheres; *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2004, 128, 303-308.
- [2] J. M. Meichtry, H. Lin, L. de la Fuente, I. K. Levy, E. A. Gautier, M. A. Blesa, M. I. Litter: Low-Cost TiO_2 Photocatalytic Technology for Water Potabilization in Plastic Bottles for Isolated Regions. Photocatalyst Fixation; *Journal of Solar Energy Engineering*, 2007, 129, 119-126.
- [3] M. F. J. Dijkstra, H. Buwalda, A. W. F. de Jong, A. Michorius, J. G. M. Winkelman, A. A. C. M. Beenackers: Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification; *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 547-555.
- [4] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan: On the "Immobilization" of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 91, 137-144.
- [5] M. Abdullah, G. K. C. Low, R.W. Matthews: Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide; *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94, 6820-6825.
- [6] W. A. Zeltner, C. G. Hill Jr., M. A. Anderson: Supported Titania for Photodegradation; *Chemtech*, 1993, 21-28.
- [7] A. Sirisuk., C. G. Hill Jr., M. A. Anderson: Photocatalytic Degradation of Ethylene over Thin Films of Titania Supported on Glass Rings; *Catalysis Today*, 1999, 54, 159-164.
- [8] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J-M. Lainé: Evaluating the Activities of Immobilized TiO_2 Powder Films for the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47, 73-84.
- [9] H. J. Lin, J. M. Meichtry, G. Piperata, M. C. Apella, M. del V. Hidalgo, P. A. Powell y M. I. Litter: Resultados de la Aplicación de la Tecnología FH en Aguas de la República Argentina; *Avances en Tecnologías Económicas Solares para Desinfección, Descontaminación y Remoción de Arsénico en Aguas de Comunidades Rurales de América Latina (Métodos FH Y RAOS), Proyecto OEA/AE141, M. I. Litter y A. Jiménez González (Editores), Digital Grafic, La Plata, 2004. ISBN 987-95081-9-X.*
- [10] J. H. Perry: *Manual del Ingeniero Químico*; 3ª Edición, Mc Graw Hill, México, 1979, págs. 590-593.
- [11] J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study; *Langmuir*, 1996, 12, 6368-6376.
- [12] C. A. Martín, M. A. Baltanás, A. E. Cassano: Photocatalytic Reactors, I. Optical Behaviour of Titanium Oxide Particulate Suspensions; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, 76, 199-208.
- [13] A. Haarstrick, O. M. Kut, E. Heinzle: TiO_2 -Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor; *Environmental Science and Technology*, 1996, 30, 817-824.
- [14] J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney, M. Rouse: Immobilisation of TiO_2 Powder for the Treatment of Polluted Water; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17, 25-36.
- [15] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano: Supported Titanium Oxides as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art; *Catalysis Today*, 1997, 39, 219-231.
- [16] A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipé, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ichou: Preparation and Characterization of TiO_2 Photocatalysts Supported on Various Rigid Supports (Glass, Quartz and Stainless Steel). Comparative Studies of Photocatalytic Activity in Water Purification; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7, 49-63.

- [17] M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura: The Correlation between Photo-electrochemical Cell Reactions and Photocatalytic Reactions on Illuminated Rutile; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1977, 50, 1492-1496.
- [18] C. S. Turchi, D. F. Ollis: Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack; Journal of Catalysis, 1990, 122, 178-192.
- [19] M. Egashira, S. Kanasumi, S. Kagawa, T. Seiyama: Temperatura Programmed Desorption Study of Water Adsorbed on Metal Oxides. I. Anatase and Rutile; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1978, 51, 3144-3149.
- [20] L. M. De la Fuente: Validación de Soportes con TiO_2 Inmovilizado para Descontaminar Agua en Forma Sencilla y Económica por Fotocatálisis Heterogénea. Tesis para obtener el Título de Ingeniera en Ecología; Directora: Dra. Marta Litter, Universidad de Flores, Argentina, 2007.
- [21] M. C. Fuertes: Films delgados macro y mesoporosos: arquitecturas supramoleculares para el diseño de materiales avanzados. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Director: Dr. Galo J. de A. A. Soler-Illia. Universidad Nacional De General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto De Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato". República Argentina, 2005.
- [22] J-M Herrmann: Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants; Catalysis Today, 1999, 53, 115-129.
- [23] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: Fenómenos de Transporte; Reverté S.A., Bs. As., 1976, Secciones 6.17-6.20. ISBN 84-291-7050-2.
- [24] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, J. Peral, B. Sánchez, A. I. Cardona: Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea; Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, págs. 243-266. ISBN: 987-43-3809-1.

Capítulo III.

***SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 POR
TÉCNICAS SOL-GEL Y SOL-GEL COMBINADA
CON EL AGREGADO DE DEGUSSA P-25***

OBJETIVOS GENERALES

- Obtener recubrimientos de TiO_2 sobre placas de vidrio de borosilicato y placas de titanio mediante el proceso sol-gel a partir de isopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, y mediante un método que combina dicho proceso con el agregado de TiO_2 Degussa P-25.
- Evaluar la actividad de los fotocatalizadores comparándolos con placas recubiertas mediante impregnación por *dip-coating* de suspensiones de P-25.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo I, el método sol-gel es uno de los más utilizados para la síntesis de películas de TiO_2 .

En el presente capítulo se analiza la influencia en la actividad fotocatalítica de parámetros del mencionado proceso, tales como:

- tratamiento térmico,
- orden de agregado de los reactivos al preparar el sol,
- incorporación de P-25 a los soles para obtener soles compuestos,
- tratamientos térmicos intermedios entre la aplicación de cada capa,
- número de capas de recubrimiento sobre el soporte.

La evaluación de los parámetros se realizó midiendo la actividad fotocatalítica para la degradación del 4-CP, buscando maximizar la eficiencia. Se estudió también la estabilidad de los fotocatalizadores obtenidos con soles compuestos frente a sucesivos usos en experimentos fotocatalíticos.

En cada comparación se intentó explicar los resultados fotocatalíticos en función de la cantidad de TiO_2 adherida a las placas y de las propiedades de los materiales analizadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Los recubrimientos que dieron mejores resultados en la oxidación del 4-CP se evaluaron luego para la reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ en presencia de EDTA.

También se evaluó la adherencia mediante ensayos de rayado (*scratch test*) de los recubrimientos que dieron mejores resultados fotocatalíticos.

Adicionalmente, para probar otro soporte, se depositaron recubrimientos de TiO_2 sobre Ti metálico previamente oxidado.

i. DESARROLLO EXPERIMENTAL

i.1. Materiales y equipamiento

A los materiales descritos en el Capítulo II (Secciones A.i.1 y B.i.1), deben sumarse los siguientes:

- Placas portaobjeto de vidrio de borosilicato de 76 mm × 26 mm y 1 mm de espesor.
- Placas de titanio comercial (grado 2) de 14 mm × 15 mm y 0,85 mm de espesor, sometidas a un tratamiento térmico de 1 h a 940 °C en atmósfera de aire. Una fina capa de depósito blanco en la superficie indicaba la presencia de óxido de titanio (rutilo) [1].
- Acetona (Anedra), pureza 99,5%.
- Tetraisopropóxido de titanio (Merck), pureza 98%.
- Ácido clorhídrico (Merck), pureza 37%.
- Dicromato de potasio (Merck).
- Ácido etilendiaminotetraacético (Riedel de Haën AG), Seeelze – Hannover.

Los equipos empleados para la caracterización de los recubrimientos se detallan en la sección correspondiente (Sección i.3).

i.2. Preparación de los fotocatalizadores

El proceso de preparación de los fotocatalizadores incluye el lavado de las placas, la preparación de los soles y suspensiones, el procedimiento de impregnación de los soportes y el tratamiento térmico.

i.2.1. Lavado de placas de vidrio

Las placas fueron lavadas con agua y detergente y enjuagadas con agua Milli Q, luego se dejaron secar en estufa a 50 °C y, antes de realizar el depósito, se lavaron con acetona.

i.2.2. Preparación de los soles y suspensiones

- *Sol directo (SD)*

Para la preparación de este sol, los reactivos que se utilizaron fueron: $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ como precursor / etanol / H_2O / HCl en la relación molar 1:18:2:0,08 (ver Sección ii.2.2). Primero se agregó el agua Milli Q al etanol (EtOH) seguido del HCl , mientras la solución se agitaba vigorosamente. La hidrólisis comenzó cuando se agregó el precursor gota a gota a la solución anterior recientemente preparada que continuaba en agitación. Todo el proceso de preparación se realizó bajo campana. A las placas recubiertas con este sol se las llamará *SD*.

- *Sol directo + P-25 en etanol (SD+P-25(EtOH))*

Al *SD* se le agregó lentamente una solución 10% de TiO_2 (Degussa P-25) en EtOH (sonicada 8 min), de manera de obtener una concentración final de 5% p/v de P-25 en el *SD*, manteniendo la agitación magnética. A las placas recubiertas con este sol compuesto se las llamará *SD+P-25(EtOH)*.

- *Sol invertido (SI)*

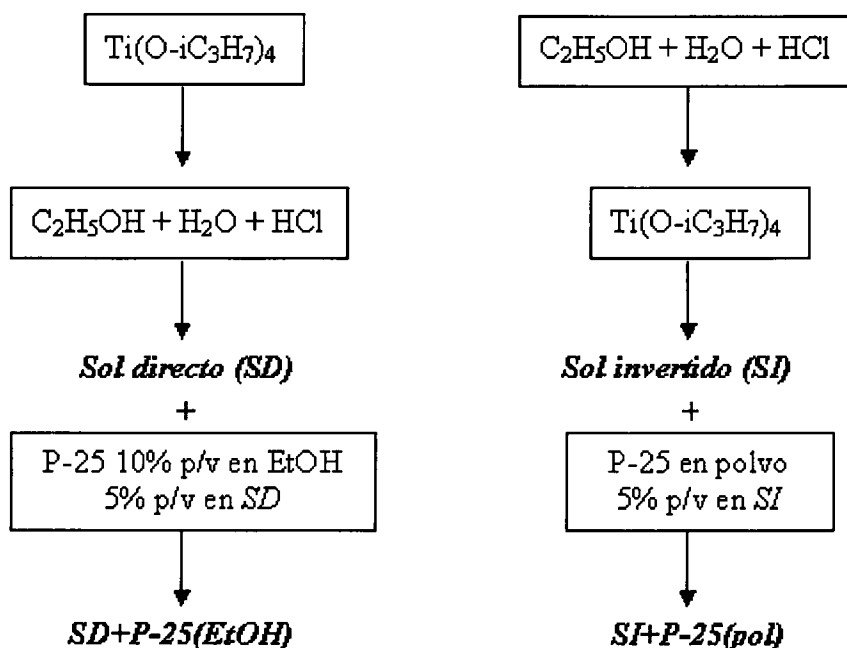
En este caso, se emplearon los mismos reactivos que para el *SD*, manteniendo las relaciones molares, pero se invirtió el orden en el que se colocaron, de manera que al $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ se le agregó gota a gota la solución de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O y HCl , manteniendo la agitación magnética. A las placas recubiertas con este sol se las llamará *SI*.

- *Sol invertido + P-25 en polvo (SI+P-25(pol))*

Al *SI* se le agregó TiO_2 (Degussa P-25) en polvo de manera de obtener una suspensión 5% p/v de TiO_2 en el *SI*. El agregado del polvo se realizó lentamente, mientras el sol era vigorosamente agitado para evitar la formación de aglomerados. Luego se sonicó el sol compuesto durante 5 min. A las placas recubiertas con este sol compuesto se las llamará *SI+P-25(pol)*.

SD y *SI* son soles simples, en tanto que *SD+P-25(EtOH)* y *SI+P-25(pol)* son soles compuestos.

El siguiente esquema resume la preparación de los soles simples y compuestos que se estudiaron:



Esquema 1. Diagramas de flujo de los procedimientos de preparación de los soles que se depositan en las placas dando lugar a los recubrimientos estudiados en el presente capítulo.

Para comparar la eficiencia fotocatalítica de las placas recubiertas con los soles simples y compuestos cuya preparación se describió previamente, se prepararon suspensiones de P-25 en agua y EtOH:

- ***P-25(EtOH) 10%***

Se preparó una suspensión 10% p/v de TiO_2 Degussa P-25 en etanol (sonicada 8 min).

- ***P-25(H₂O) 10%***

Se preparó una suspensión 10% p/v de TiO_2 Degussa P-25 en agua Milli Q a pH 2,5 ajustado con HClO_4 1 M (sonicada 8 min).

- ***P-25(H₂O) 5%***

Suspensión 5% p/v de TiO_2 Degussa P-25 en agua Milli Q a pH 2,5 ajustado con HClO_4 1 M (sonicada 8 min).

i.2.3. Procedimiento de impregnación

Para recubrir las placas con los soles y suspensiones cuya preparación fue descripta previamente, se empleó la técnica de *dip-coating*, para lo cual el sustrato se fijó al cabezal móvil del *dip-coater* y debajo se colocó un vaso de precipitados con el sol o suspensión correspondiente; el sustrato se sumergió en la suspensión a velocidad controlada de 3,3 mm/seg y luego se elevó a la misma velocidad. Se realizaron una o dos inmersiones de acuerdo al caso, lo cual se indicará cuando se presenten los resultados. Luego las placas se secaron a temperatura ambiente y posteriormente en estufa a 70 °C, y los soles restantes se dejaron gelificar a temperatura ambiente durante 1 h y se secaron en estufa a 70 °C.

Conviene aclarar que denominamos “capas sin TT intermedio” a los procesos de inmersión-emersión de la placa en el sol o suspensión por *dip-coating*, sin que medie ningún tratamiento térmico entre los sucesivos procesos, salvo un secado al aire durante 10 min entre cada inmersión-emersión. El tratamiento térmico se realiza solamente al final. En el caso de las “capas con TT intermedio”, cada proceso de inmersión-emersión fue seguido de un secado al aire durante 10 min, un calentamiento en estufa (70 °C) durante 24 h y un tratamiento térmico en mufla.

i.2.4. Tratamientos térmicos

Los polvos y las placas recubiertas se calcinaron durante 1 h en mufla a distintas temperaturas - 500, 600 y 700 °C - para evaluar la influencia de la temperatura del tratamiento térmico en la actividad fotocatalítica. Para todas las demás comparaciones realizadas, los tratamientos se realizaron durante 1 h a 500 °C. La velocidad de calentamiento fue de 7,5 °C/min y el enfriamiento posterior se realizó dentro del horno.

i.3. Caracterización de los fotocatalizadores

Para el análisis de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente se empleó un difractómetro de rayos X Philips PW-3710, usando radiación Cu K α con un paso de 0,02° a una velocidad de 1 seg/paso. El voltaje de aceleración y la corriente aplicada fueron de 40 KV y 30 mA respectivamente. Se probó el análisis de placas recubiertas pero, debido al bajo espesor de recubrimiento y porque el equipo es un difractómetro de polvos, se analizaron los polvos resultantes de la gelificación y secado de los soles, calcinados a las mismas temperaturas que las

correspondientes placas. Incluso el P-25 en polvo fue sometido a tratamiento térmico para hacer comparables los difractogramas (ver Sección ii.1).

Las observaciones de la superficie de los recubrimientos se realizaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) tal como se describió en el Capítulo II, Sección A.i.1.

Para el análisis por espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDS), se empleó un equipo EDAX Falcom PV 8200 acoplado al MEB previamente mencionado.

La cantidad de TiO_2 fijada a las placas fue determinada gravimétricamente. El procedimiento consistió en pesar las placas antes y después de recubrirlas. No se empleó el método de sonicación usado para esferas y anillos (ver Capítulo II, Sección A.i.3.1) debido a que las placas recubiertas por sol-gel y sol-gel combinado no pierden completamente el recubrimiento por sonicación.

Los valores de la cantidad de TiO_2 depositada se emplearon para calcular la concentración de la suspensión de P-25 equivalente y comparar la eficiencia fotocatalítica de esta suspensión con la del TiO_2 soportado.

Para evaluar la integridad mecánica (adherencia y cohesión) del recubrimiento depositado sobre las placas, se realizaron ensayos de rayado. Se empleó un equipo CSEM REVESTEST, punta de diamante Rockwell C de 0,2 mm de radio con el que se aplicó una carga variable a 2 N/mm, que resultó de la combinación de una velocidad de penetración del indentador de 40 N/min, y una velocidad de desplazamiento de la muestra de 20 mm/min. La carga máxima aplicada fue de 10 N. Los daños resultantes en los recubrimientos se inspeccionaron visualmente con un microscopio óptico Olympus modelo BX60 M. La carga crítica se determinó en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento, conociendo la velocidad de incremento de la carga aplicada.

i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial

i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a las placas recubiertas con TiO_2

Se realizó el mismo ensayo que en el caso de las esferas (ver Capítulo II, Sección A.i.4.1), colocando en estos experimentos una placa de 455 mm² (35 × 13 mm) de área recubierta expuesta a la luz UV (910 mm² totales) en placas de Petri de vidrio de borosilicato de 8,7 cm de diámetro con 25 ml de solución de 4-CP en agua Milli Q 2.10⁻⁴ M llevada a pH 3 con HClO_4 1 M.

En los experimentos fotocatalíticos realizados a los sustratos de Ti metálicos recubiertos con TiO_2 se colocaron 2 muestras por placa de Petri (420 mm^2 irradiados, 840 mm^2 totales).

Se tomaron muestras de 0,5 ml a cada hora de irradiación durante 3 h. En estos casos no fue necesario filtrar las muestras ya que no se observaron partículas de TiO_2 en suspensión.

La variación de la concentración de 4-CP se siguió por espectrofotometría a través de los cambios en absorbancia a 225 nm de la muestra diluida 1/10.

i.4.2. Reutilización de placas recubiertas en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

Las placas recubiertas a partir de los soles compuestos $SD+P-25(EtOH)$ y $SI+P-25(pol)$ usadas en el experimento de fotocátalisis de 4-CP fueron reutilizadas hasta 3 veces en ensayos en las mismas condiciones. Entre cada uso, las placas se lavaron con abundante agua y se dejaron secar en estufa a 75°C .

i.4.3. Ensayo de fotocátalisis con Cr(VI)-EDTA realizado a las placas recubiertas con TiO_2

En estos ensayos se utilizó como sistema contaminante una solución de $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) que contenía 10^{-3} M de EDTA, con una relación de concentraciones molares $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$, ajustada a pH 2 con HClO_4 . Se irradió durante 6 h.

Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectroscopía UV midiendo la absorbancia a 352 nm de la muestra diluida 1/10.

Este ensayo se realizó con las placas recubiertas a partir de SI, SI+P-25(pol) y P-25(H_2O) 5%.

i.4.4. Ensayo de fotocátalisis con Cr(VI)-EDTA realizado con suspensión de TiO_2 Degussa P-25 equivalente a 2 capas de SI+P-25(pol)

Se realizó un ensayo equivalente al explicado en la Sección A.i.4.2 del Capítulo II.

En este caso, las suspensiones de P-25 empleadas para comparar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 soportado se prepararon suspendiendo las cantidades correspondientes de TiO_2 en agua Milli Q, agregando algunas gotas de HClO_4 para reducir la aglomeración, seguido de sonicado durante 5 min, y agregando la cantidad correspondiente de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y EDTA para

obtener una relación molar $R = 1,25$. Se ajustó el pH a 2 con HClO_4 . La concentración del TiO_2 en la suspensión se calculó a partir de las determinaciones de la cantidad de TiO_2 fijado a las placas y teniendo en cuenta el volumen de solución irradiado. Se colocaron 25 ml de la suspensión en la placa de Petri y se irradiaron en las mismas condiciones que en el caso de TiO_2 soportado. Periódicamente se tomaron muestras de 0,5 ml, que se filtraron por filtros de $0,2 \mu\text{m}$, lavando el filtro con agua Milli Q hasta una dilución 1/10 de la muestra tomada. Se midió la absorbancia a 352 nm.

ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ii.1. Consideraciones respecto de los análisis de DRX

Antes de presentar los resultados, conviene hacer algunas consideraciones, sobre todo respecto a los análisis de DRX que se presentarán en este capítulo.

Cabe recordar que el difractómetro empleado es un difractómetro de polvos, por lo que los recubrimientos no pudieron analizarse con precisión directamente sobre las placas por la escasa cantidad de muestra adherida a las mismas. Para analizar directamente los recubrimientos sobre las placas se necesita un difractómetro con incidencia rasante.

En el análisis hecho con el difractómetro de polvos a las placas de vidrio recubiertas con un sol compuesto, aparece solamente el pico principal de la fase anatasa (101) a $2\theta = 25,28^\circ$ y de bastante menor intensidad que en el polvo correspondiente (Figura 1). No se puede, sin embargo, descartar la presencia de otros picos de anatasa o de rutilo, ya que la cantidad de muestra de TiO_2 era escasa y el vidrio amorfo podría dar una señal de fondo que enmascararía los otros picos.

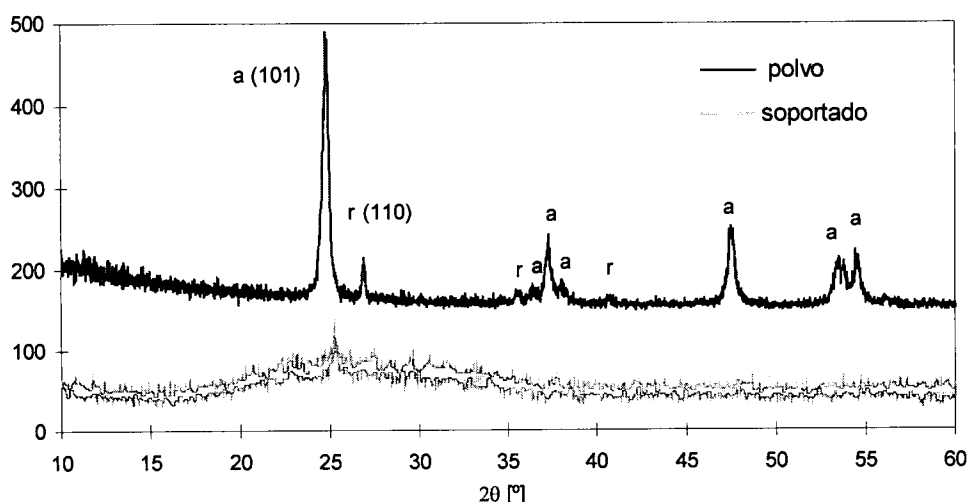


Figura 1. Difractograma comparativo de TiO_2 SD+P-25(EtOH) (1 h 500 °C) soportado y en polvo realizados con un difractómetro de polvos.

Si bien puede suponerse que no debería haber diferencias notables en las fases de polvos y recubrimientos porque el tiempo de gelificación de los soles obtenidos es muy bajo y ambos tipos de muestras se secaron y trataron térmicamente de la misma forma, los resultados pueden

diferir debido a la influencia del sustrato en la formación de las fases luego del tratamiento térmico [2].

Con una de las muestras *-SI+P-25(pol)* con tratamiento térmico de 1h a 400 °C-, pudo realizarse el ensayo de DRX tanto para el TiO₂ en polvo como soportado sobre vidrio, cada uno con el equipo correspondiente, es decir con el difractómetro de polvos mencionado previamente y con un difractómetro Philips PW 3710* con longitud de onda CuK α , empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de 1° (este equipo ha sido empleado para caracterizar todas las muestras que se describirán en el Capítulo IV). Los difractogramas se muestran en la Figura 2.

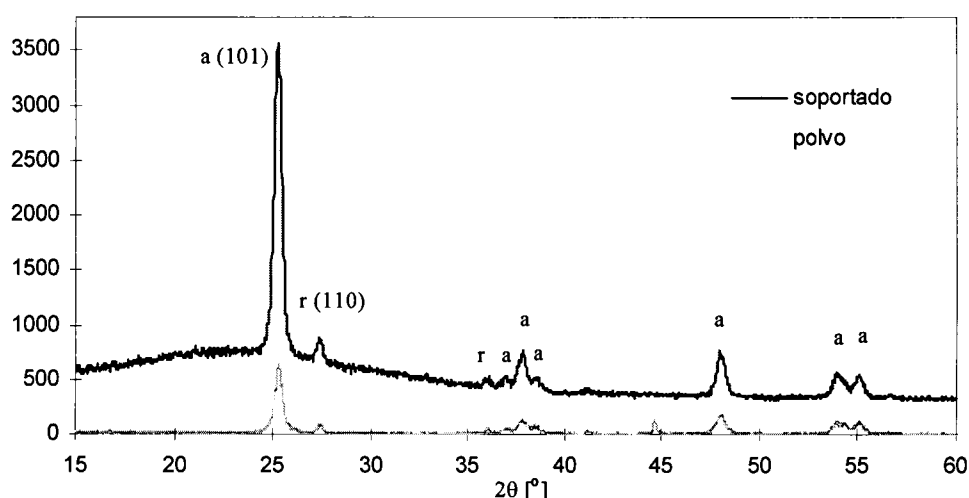


Figura 2. Difractogramas de rayos X de TiO₂ sintetizado a partir de un sol compuesto (*SI+P-25(pol)*): en polvo, analizado con un difractómetro de polvos, y soportado sobre vidrio, analizado con un difractómetro de haz rasante.

Para cada caso (TiO₂ en polvo y soportado) se calcularon las fracciones de anatasa y rutilo. Para el cálculo se empleó la siguiente fórmula [3]:

$$X_A = 1 / [1 + 2,18(I_R/I_A)] \pm 2 \% \quad (1)$$

X_A es la fracción de anatasa, I_A e I_R son las intensidades de los picos correspondientes a los planos principales de cada fase: (101) de anatasa y (110) de rutilo, medidas a partir del área total de los mismos.

Adicionalmente, se ha calculado el ancho a mitad de la altura del pico principal de anatasa (101) (W_A), como una medida de cristalinidad de las muestras (un menor W es indicativo de una muestra más cristalina) [4].

* CITEFA (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa)

Con el dato de W_A se calculó el tamaño de cristales de anatasa (D_A) a partir de la ecuación de Scherrer [5]:

$$D = K\lambda W \cos \theta \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$), W es el ancho del pico principal (de mayor intensidad) medido a la mitad de su altura [radianes], K es un factor de forma (generalmente 0,9 [6-9]) y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al pico principal [radianes].

En la Tabla 1 se presentan los cálculos de porcentajes de cada fase, ancho de pico principal y tamaño de cristales de anatasa, para TiO_2 en polvo y soportado. En el caso de los porcentajes de fases, los resultados difieren en un 3% y en el caso del tamaño de cristales de anatasa, difieren en un 10%.

Debe tenerse en cuenta que la técnica de DRX con incidencia rasante produce un ensanchamiento de los picos de difracción, por lo que el valor obtenido de W estaría sobrevaluado.

Tabla 1. Características de las fases presentes en SI+P-25(pol) en polvo y soportado.

<i>Condición de análisis (DRX)</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>X_R [%]</i>	<i>W_A [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>polvo</i>	86	14	0,393	19,41
<i>soportado</i>	89	11	0,466	17,50

Teniendo presente estos resultados, se han tomado X_A , W_A y D_A como valores adicionales y estimativos para interpretar diferencias en algunas de las comparaciones que se presentan a continuación.

Idénticos cálculos se realizaron para la fase rutilo; sin embargo, no se presentan los resultados porque en la mayoría de los casos la medición de W_R resultó bastante imprecisa. Puede mencionarse al respecto que, en todos los casos analizados, los valores calculados de D_R de cristales de rutilo fueron mayores a los de anatasa (D_A) y siempre siguieron la misma tendencia de crecimiento o disminución que éstos.

Al comparar los difractogramas de los polvos obtenidos a partir de soles simples y compuestos tratados térmicamente 1 h a 500°C se observó que el pico principal de anatasa (101) de estas muestras aparecía levemente desplazado hacia valores mayores de 2θ con relación al de la muestra de P-25 en polvo que no había sido sometida a ningún tipo de tratamiento (tal cual fue

recibida). Por lo tanto, se decidió realizar las comparaciones con la muestra de P-25 previamente tratada 1 h a 500 °C, de modo de que todas las muestras fueran comparadas en las mismas condiciones. Esto probó que efectivamente existe un desplazamiento debido al tratamiento térmico, como puede observarse en la Figura 3, en la que se comparan ambas muestras de P-25 con y sin tratamiento.

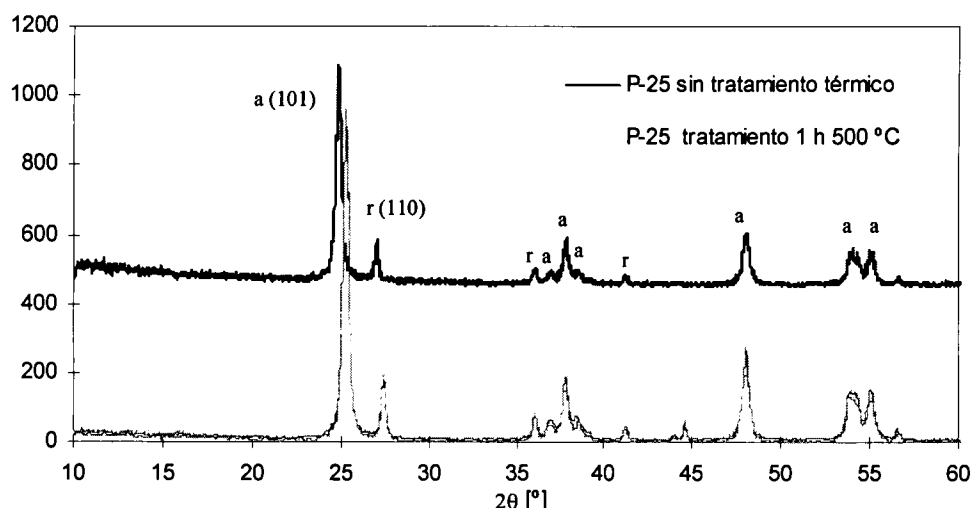


Figura 3. Comparación de difractogramas de P-25 en polvo con y sin tratamiento térmico.

Tabla 2. Composición de fases, ancho y posición de picos principales y tamaño de partículas de anatasa .

<i>P-25</i>	<i>2θ [°] (101)</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>W_A [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>Sin tratamiento</i>	24,86	82	0,353	23,08
<i>Con tratamiento 1h 500°C</i>	25,3	78	0,412	19,76

Cuando se analizan los datos extraídos de los difractogramas (Tabla 2), se observa que, luego del tratamiento térmico adicional, el P-25 muestra una disminución del tamaño de cristales y un corrimiento hacia valores mayores del ángulo de Bragg del pico principal de anatasa, indicando un decrecimiento del parámetro de red (de acuerdo a la ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$) con el tratamiento. Los mismos resultados se obtuvieron para los parámetros del rutilo.

Es importante mencionar que los experimentos fotocatalíticos realizados con suspensiones de P-25 para comparar la diferencia en actividad entre suspensión y soportado fueron hechos con el P-25 tal cual fue recibido de fábrica, sin ningún tipo de tratamiento térmico posterior. Sin embargo, un experimento adicional realizado sobre ambas muestras de P-25, tal

como fue recibido y luego de un tratamiento por 1 h a 500°C, indicó que no hay influencia en los resultados fotocatalíticos (Figura 4). En ambos casos ocurre remoción completa de 4-CP a los 30 min de irradiación.

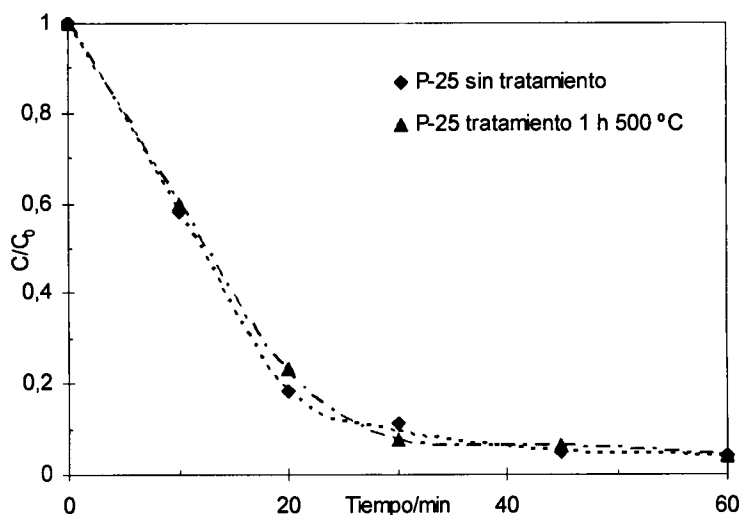


Figura 4. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con suspensiones de P-25: Sin tratamiento térmico adicional y tratado 1h a 500 °C. Condiciones: [4-CP] = 2.10^{-4} M; pH 3; [P-25] = 1 g/L; I = 5200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

ii.2. Listado de los resultados que se presentarán y discutirán en este capítulo

A continuación, se presentarán y discutirán, en el siguiente orden, resultados de la influencia de distintos factores sobre la actividad fotocatalítica, a saber:

- 1) Tratamientos térmicos (TT)
- 2) Incorporación de P-25 al *SD*
- 3) Reutilización de la muestra *SD+P-25(EtOH)* en experimentos fotocatalíticos con 4-CP
- 4) Influencia del orden en que se colocan los reactivos al preparar el sol (*SD* vs. *SI*)
- 5) Incorporación de P-25 en polvo al *SI*
- 6) Comparación entre soles compuestos: *SD+P-25(EtOH)* vs. *SI+P-25(pol)*
- 7) Tratamiento térmico intermedio entre la aplicación de cada capa
- 8) Número de capas con TT intermedio de *SI+P-25 (pol)*
- 9) Reutilización de la muestra *SI+P-25(pol)* en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

Luego se presentará un:

- 10) Resumen de resultados fotocatalíticos con 4-CP

Y, de los materiales que resultaron mejores fotocatalizadores (*SI*, *P-25(H₂O*) 5% y *SI+P-25(pol)*), se presentarán resultados de:

11) Fotocatálisis con Cr-EDTA

12) Adherencia de los recubrimientos

Adicionalmente se presentarán:

13) Recubrimientos de TiO_2 SD y SD+P-25(EtOH) sobre Ti metálico oxidado térmicamente

ii.2.1. Tratamientos térmicos (TT)

Se indica en la literatura que como resultado del tratamiento térmico en recubrimientos preparados por sol-gel se produce una contracción del recubrimiento, que se hace más compacto, debido a la sinterización de las partículas entre sí y con el sustrato [10] y a la eliminación de agua y residuos orgánicos [11, 12].

Para evaluar la influencia de la temperatura del tratamiento térmico en la actividad fotocatalítica, se prepararon tres placas de SD y se calcinaron 1 h a tres temperaturas diferentes, 500, 600 y 700 °C, repitiéndose el procedimiento de impregnación y calcinación 2 veces para formar 2 capas de recubrimiento. Los polvos resultantes luego de la gelificación del sol y el secado se calcinaron a las mismas temperaturas.

A cualquier temperatura, la fase estable del TiO_2 es el rutilo [13], por lo que la transformación anatasa-rutilo es irreversible. La cinética de esta transformación ha sido estudiada por diversos autores que coinciden en que la misma ocurre de manera infinitamente lenta a temperaturas menores a aproximadamente 600 °C [13]. Sin embargo, la temperatura de transformación anatasa-rutilo en TiO_2 sintetizado por sol-gel depende del precursor y de las variables del proceso de formación [4 y referencias allí mencionadas].

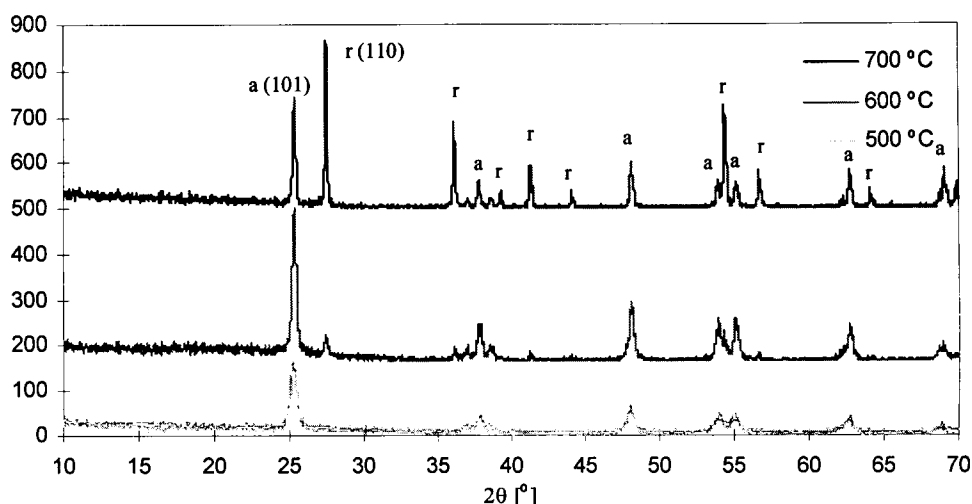


Figura 5. Difractograma comparativo de TiO_2 sometido a tratamiento térmico a tres temperaturas diferentes.

La caracterización de los polvos de TiO_2 por DRX (Figura 5) muestra a la anatasa como única fase cristalina a los 500 °C, mientras que a 600 °C ya se observan picos correspondientes a la fase rutilo y a 700 °C, se observa el aumento de la intensidad de dichos picos.

En la Tabla 3 se observa el aumento de la proporción de la fase rutilo con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. y también se observa que hay un aumento del tamaño de cristales de anatasa, debido, probablemente, a la sinterización de los cristales con la temperatura. Resultados similares se encontraron en [4, 14].

Tabla 3. Valores calculados de porcentajes de fases cristalinas, ancho de picos y tamaño de cristales.

<i>SD</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>X_R [%]</i>	<i>W_A (101) [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>1 h 500 °C</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0,561</i>	<i>14,52</i>
<i>1 h 600 °C</i>	<i>81</i>	<i>19</i>	<i>0,323</i>	<i>25,25</i>
<i>1 h 700 °C</i>	<i>28</i>	<i>72</i>	<i>0,185</i>	<i>44,03</i>

El tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio; en el caso del vidrio de borosilicato, a los 600 °C ya se nota el ablandamiento del material, que se acentúa, lógicamente, aún más a los 700 °C. Si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C.

Los resultados fotocatalíticos que se muestran en la Figura 6 indican que la actividad disminuye con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, lo que puede deberse a: 1) la transformación de la fase anatasa en rutilo, menos activa, como se observa en los difractogramas de la Figura 5; 2) la deshidratación y pérdida de grupos HO^- necesarios para la fotocatalisis; 3) disminución del área superficial causada por la sinterización de cristales con el aumento de la temperatura; si bien en este trabajo no se ha medido esta magnitud, hay referencias que mencionan este efecto [9, 14]; 4) el ablandamiento del sustrato, que podría tener algún efecto inhibitorio.

Estos resultados condujeron a que los demás tratamientos térmicos se realizaran a 500 °C durante 1 h.

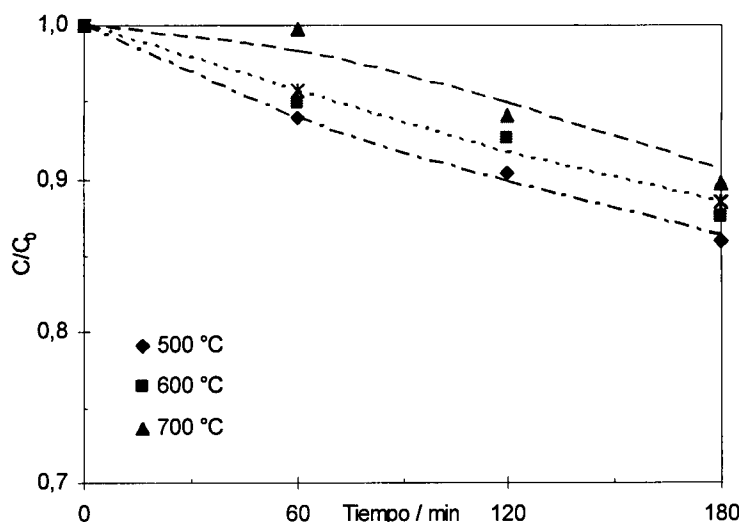


Figura 6. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas recubiertas con 2 capas con TT intermedio de *SD*; los tratamientos térmicos en cada placa se realizaron a distinta temperatura.

Condiciones: [4-CP] = $2 \cdot 10^{-4}$ M; pH 3; 1 placa cubierta por placa de Petri; $I = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

ii.2.2. Incorporación de P-25 al *SD*

El procedimiento de preparación del *SD* mencionado en el punto i.2.2 se elaboró siguiendo la ref. [14], que indica el siguiente orden para el agregado de los reactivos: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , HCl , $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$; sin embargo, se modificaron las relaciones molares sugeridas en dicha publicación (5:2,56:0,56:1) porque el sol preparado con las mismas gelificaba durante la preparación, incluso si se reducía la cantidad de agua a 2 moles. También se han probado otras relaciones entre los reactivos (ver Tabla 4), pero en todos los casos el sol resultó muy inestable. Por lo tanto, las relaciones molares utilizadas en el presente trabajo (18:2:0,08:1) surgen de las empleadas en las refs. [12] y [15] donde se obtienen partículas; en este caso, el sol previo presentaba cierta estabilidad (del orden de 1 hora), lo cual permitía su fijación a las placas.

Llamamos *SD* al material obtenido en las condiciones indicadas en la Tabla 4, última línea.

Es importante mencionar que los resultados de la literatura para la técnica sol-gel son difíciles de reproducir debido a que las variables involucradas en el proceso son muchas y todas tienen una influencia muy importante.

Tabla 4. Resumen de las relaciones molares probadas y la estabilidad del sol resultante en cada caso.

<i>Referencia</i>	<i>Tetraisopropóxido de Ti (moles) (a)</i>	<i>HCl (moles) (b)</i>	<i>EtOH (moles) (c)</i>	<i>Agua (moles) (d)</i>	<i>Orden de agregado de los reactivos</i>	<i>Estabilidad del sol (h)</i>
[14]	1	0,56	5	2,56	c,d,b,a	0
[14]modificada	1	0,56	5	2	c,d,b,a	0
[16]	1	0,08	4	1	d,b,c,a	0
[12, 15]	1	0,08	18	2	c,d,b,a	1

Se probó agregar al *SD* el P-25 en polvo y en suspensión acuosa, pero en cualquiera de esas formas se provocaba la gelificación instantánea del sol. Sin embargo, agregando el polvo en una suspensión alcohólica 10% p/v P-25 en etanol, no se obtuvo gelificación e incluso aumentó la estabilidad del sol, que se hizo menos viscoso, obteniéndose finalmente una suspensión 5% p/v de P-25 en el *SD* (que denominaremos *SD+P-25(EtOH)*).

Con relación al aspecto de los soles, el *SD* era amarillo translúcido y luego empezaba a verse particulado. El gel se formaba al cabo de 1 h, y conservaba el color del sol (amarillo translúcido). El polvo resultante luego del secado del gel en estufa a 70 °C, sin calcinación, era amarillo vidrioso, mientras que el polvo calcinado durante 1 h a 500 °C era de color crema claro.

En la Figura 7 se muestra una comparación de los difractogramas de los polvos Degussa P-25, *SD* y *SD+P-25(EtOH)* y se observa que los polvos Degussa P-25 y el *SD+P-25(EtOH)* calcinados durante 1 h a 500 °C presentan picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo, mientras que el *SD* presenta picos solamente de anatasa. Por lo tanto, la presencia de rutilo en el sol compuesto a 500 °C se debería principalmente al P-25 presente en la muestra [9]. En la Tabla 5 se observa que la composición de fases en el *SD+P-25(EtOH)* es prácticamente intermedia entre la del *SD* y el P-25 solos, levemente diferente a la composición teórica suponiendo que se trata meramente de una mezcla anatasa + rutilo (89% anatasa-11% rutilo).

En la Tabla 5 puede observarse también que el tamaño de cristal en el *SD+P-25(EtOH)* es mayor que el de *SD* y P-25 solos, resultado de la combinación de ambos.

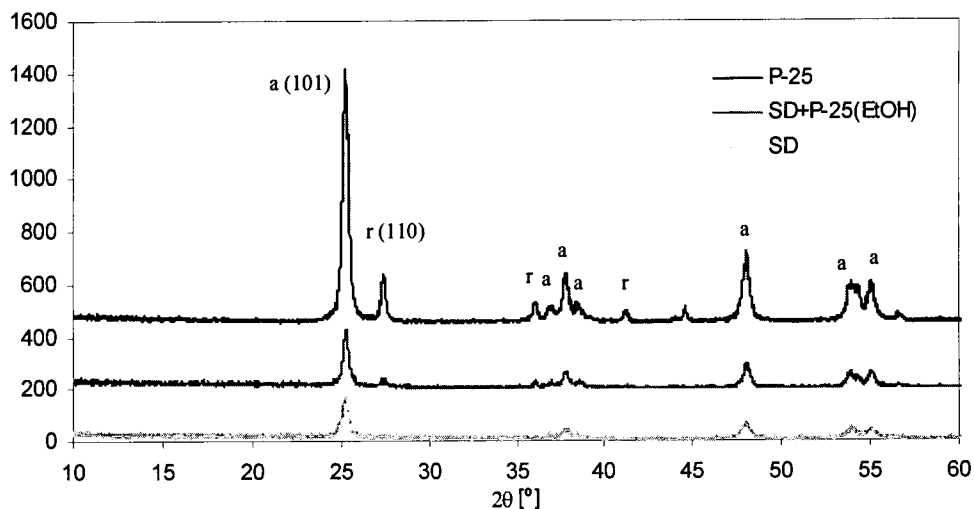


Figura 7. Comparación de espectros de DRX de polvos de SD, SD+P-25(EtOH) y P-25.

Tabla 5. Porcentaje de fases, ancho de picos y tamaño de cristales.

Muestra	X_A [%]	X_R [%]	W_A (101) [°]	D_A [nm]
SD	100	0	0,561	14,52
P-25	78	22	0,412	19,76
SD+P-25(EtOH)	85	15	0,394	20,67

En la Figura 8 se muestran las micrografías MEB de recubrimientos de TiO₂ sintetizados a partir de: (a) SD, (b) SD combinado con el agregado de P-25 en EtOH (SD+P-25(EtOH)), (c) suspensión de P-25 5% p/v en agua. La (a) y la (b) muestran un recubrimiento fisurado sobre la superficie de las placas.

Se ha encontrado en la bibliografía [17, 18] que la morfología y propiedades de la superficie de los recubrimientos preparados por sol-gel y depositados por *dip-coating* dependen de: tamaño y estructura de las especies inorgánicas presentes en el sol, presión capilar durante el secado, velocidades relativas de condensación y secado, velocidad de deposición, relaciones molares agua/alcóxido y alcóxido/alcohol, etc.

Por otro lado, se han encontrado micrografías similares a las de la Figura 8 de recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ depositados por sol-gel sobre Ti metálico, en las que se observan numerosas microfisuras; en este caso, las fisuras se atribuyeron al choque térmico durante el proceso de deposición [11]. En otro trabajo, el recubrimiento sobre Ti metálico se realizó por *dip-coating* con un sol (para el que se empleó isopropóxido como precursor) en el que se dispersaban partículas coloidales de TiO₂ y de hidroxiapatita. Observaciones en el MEB

mostraron microfisuras que se atribuyeron a la contracción que experimenta el recubrimiento durante el tratamiento térmico a 500 °C [19].

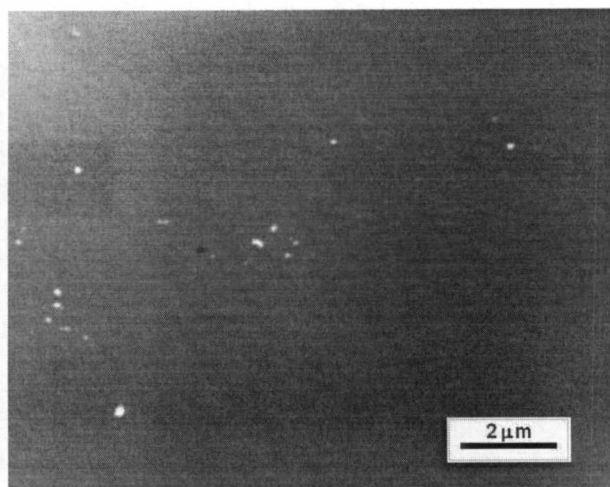
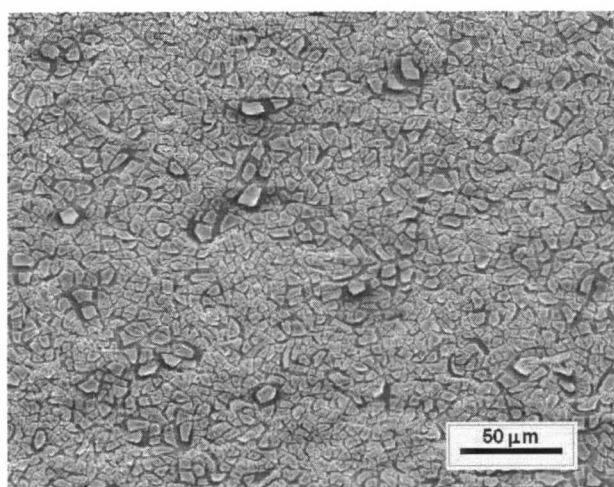
En nuestro caso, la morfología resultante puede deberse a una combinación de efectos de contracción por la elevada velocidad de evaporación del alcohol (que se halla en alta proporción con respecto al alcóxido precursor, 18:1) y a la precipitada gelación del sol. Las fisuras no se deberían al tratamiento térmico, porque la superficie observada en el MEB antes y después del tratamiento presenta el mismo aspecto fisurado.

Estas fisuras influyen de manera negativa en las propiedades adhesivas del recubrimiento, pero dado que contribuyen a aumentar el área superficial, su influencia en la actividad fotocatalítica es positiva. Esta ventaja de aumentar el área superficial se subraya en algunas publicaciones en las que también se obtienen recubrimientos que presentan fisuras [9], incluso por otras técnicas de deposición como electroforesis [11, 20] y electrosíntesis catódica de TiO_2 [21].

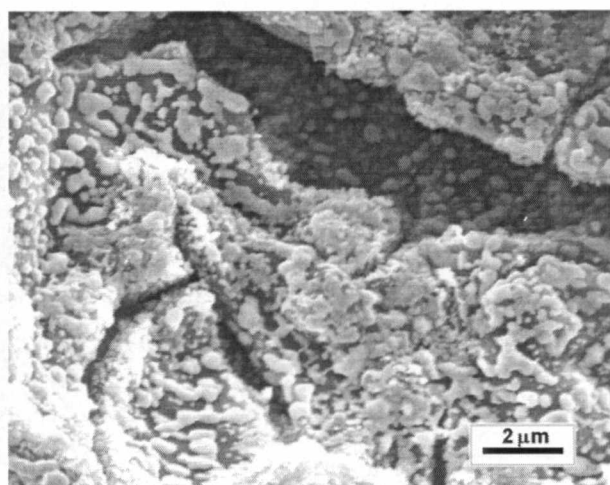
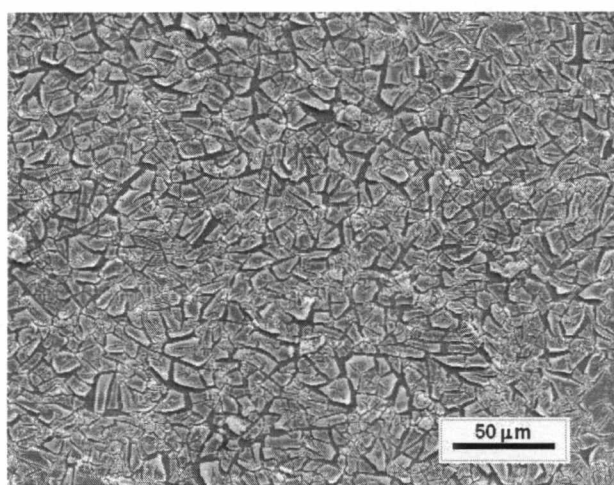
En el caso del sol a partir del cual se obtuvo el recubrimiento *SD*, la hidrólisis está controlada en medio alcohólico con cantidades sub-estequiométricas de agua. Según se informa en la referencia [22], este tipo de hidrólisis da lugar a soles poliméricos que producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. En cambio, cuando la hidrólisis se produce en exceso de agua, se forman soles particulados que dan lugar a películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas [23]. En lo que respecta a la actividad fotocatalítica de las películas preparadas con uno u otro método, se han informado resultados algo contradictorios, probablemente porque no siempre los experimentos se realizaron en las mismas condiciones [2].

En la Figura 8 (b) se observa que el agregado de P-25 (*SD+P-25(EtOH)*) cambia el aspecto superficial del recubrimiento, en el que se pueden ver aglomerados de partículas causados por la incorporación de P-25 al sol.

a) *SD*



b) *SD+P-25(EtOH)*



c) *P-25*

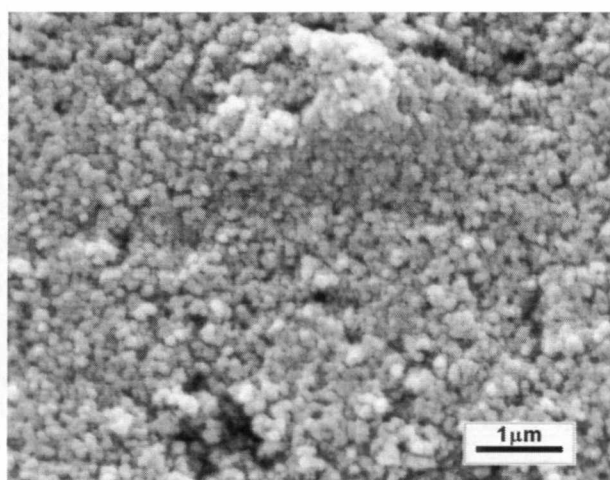
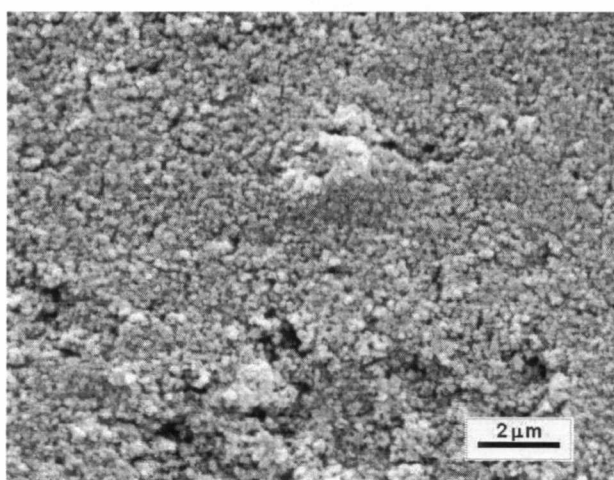


Figura 8. Micrografías MEB de recubrimientos de TiO_2 sintetizados a partir de: (a) *SD*, (b) *SD* combinado con el agregado de P-25 en EtOH (*SD+P-25(EtOH)*), (c) suspensión de P-25 5% p/v en agua.

En la Figura 8 (c) se muestran micrografías de placas recubiertas a partir de una suspensión de P-25 en agua. Se observa que el recubrimiento es continuo y uniforme, cubriendo toda la superficie del sustrato, es decir que no se observan fisuras que expongan dicha superficie. Por otro lado, se observa una elevada área superficial en comparación con las otras muestras, debido al aspecto particulado.

En la Figura 9 se muestra el análisis EDS de distintas partes del recubrimiento *SD*.

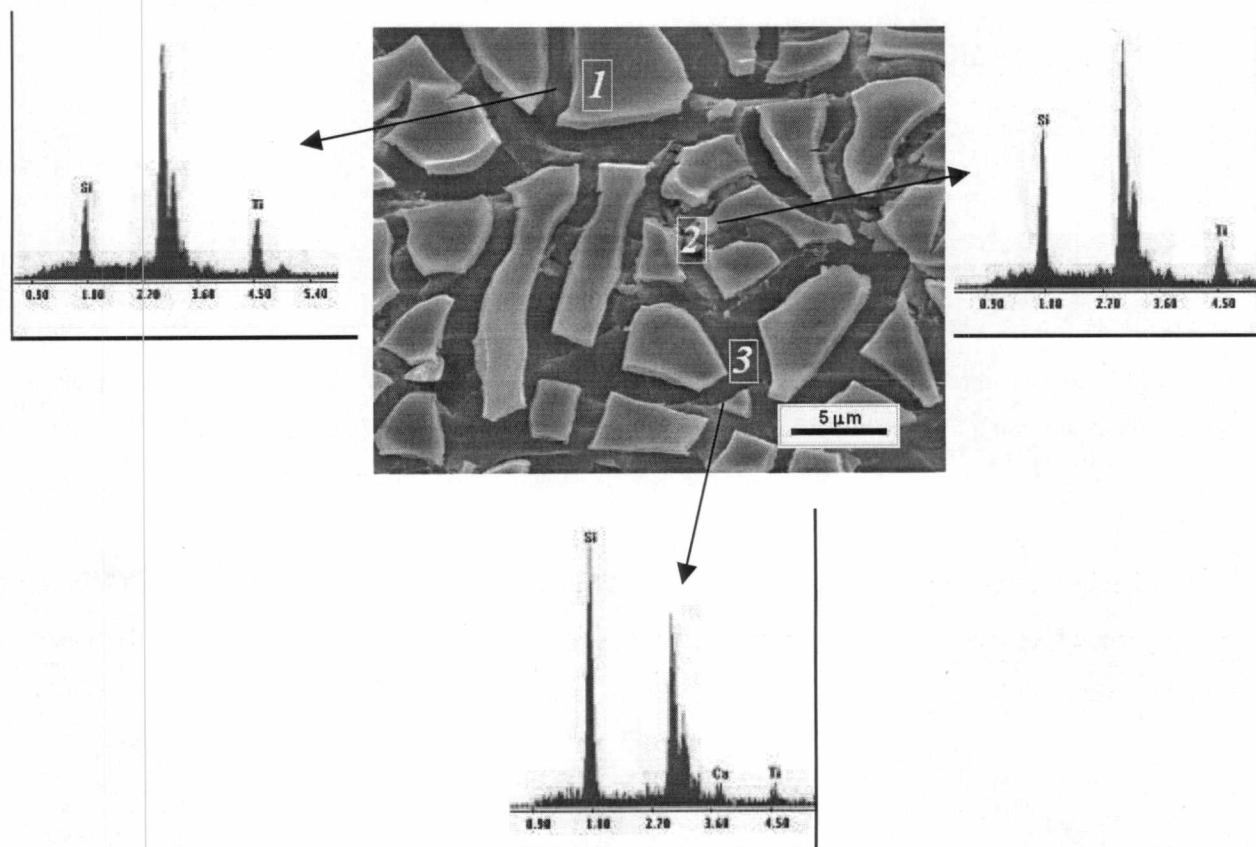


Figura 9. Micrografía MEB y espectros EDS de los tres puntos señalados en el recubrimiento de TiO_2 *SD*.

- 1) La porción gris lisa corresponde al recubrimiento de TiO_2 , que por su bajo espesor deja ver la presencia del Si correspondiente al vidrio que se usó como sustrato.
- 2) En la parte donde el filme se quiebra aumenta la intensidad de la señal de Si.
- 3) Finalmente, en las fisuras, el Ti ya es muy bajo e incluso se aprecia la presencia de Ca que podría corresponder también al vidrio empleado como sustrato.

Los picos centrales que aparecen entre 2,7 y 3,6 KeV corresponden a la plata usada para metalizar la muestra.

Como puede observarse en la Figura 10, el *SD* presenta muy poca actividad fotocatalítica, por lo que la mayor actividad del sol compuesto se debe a su combinación con la suspensión de P-25 en etanol (10% p/v).

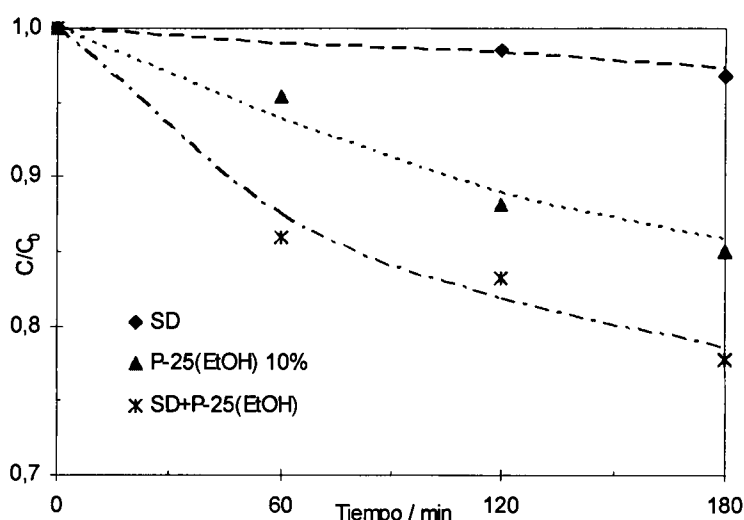


Figura 10. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas de vidrio con 2 capas sin TT intermedio de: *SD*, *P-25(EtOH)* 10%, *SD+P-25(EtOH)*. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I = 4500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{\text{P-25(EtOH)}} = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Figura 11 se compara la actividad fotocatalítica del *SD* y el *SD+P-25(EtOH)* con la de las placas recubiertas con suspensiones de P-25 en agua (5 y 10% p/v) y en EtOH 10% p/v.

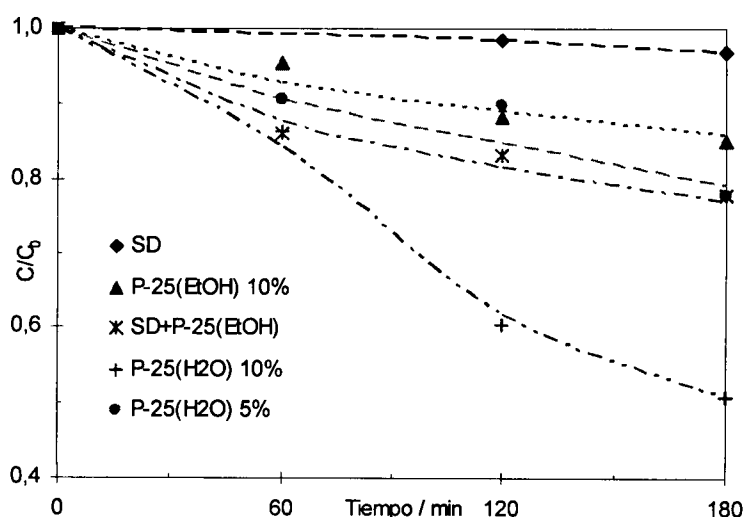


Figura 11. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas de vidrio con 2 capas sin TT intermedio de: *SD*, *SD+P-25(EtOH)*, *P-25(EtOH)* 10%, *P-25(EtOH)* 5%, *P-25(H₂O)* 10%. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I_{\text{Sol solo y compuesto}} = 4500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{\text{P-25(EtOH)}} = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{\text{P-25(H₂O)}} = 5600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Tabla 6 se presentan las cantidades de TiO_2 adheridas a las placas. La cantidad irradiada se calculó dividiendo por dos la cantidad total, teniendo en cuenta que sólo una cara de la placa fue expuesta a la luz UV.

Tabla 6. Cantidad de TiO_2 adherida a las placas recubiertas por soles y suspensiones (2 capas sin TT intermedio).

<i>2 inmersiones 1 h 500 °C</i>	<i>SD</i>	<i>SD+P-25 (EtOH)</i>	<i>P-25 (H₂O)5%</i>	<i>P-25 (H₂O)10%</i>	<i>P-25 (EtOH)10%</i>
<i>Cantidad de TiO₂ [mg/cm²]</i>	0,275	0,228	0,047	0,094	0,136
<i>Cantidad irradiada de TiO₂ [mg]</i>	1,253	1,039	0,214	0,426	0,618

Existen expresiones que relacionan el aumento del espesor del filme (h) obtenido por sol-gel y *dip-coating* con la viscosidad del sol (η); una de ellas es la que se presenta a continuación [23]:

$$h = 0,94(\eta U) \gamma^{-1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (3)$$

donde, γ es la tensión superficial, ρ la densidad del sol y g es la aceleración gravitatoria.

Considerando que hay relación directa entre la cantidad de TiO_2 adherida y el espesor del recubrimiento, se podría suponer que el agregado de P-25 en etanol disminuiría la viscosidad del sol, y sería responsable de la disminución de la cantidad de TiO_2 depositado entre el SD y el SD+P-25(EtOH) (Tabla 6).

Por otro lado, resulta interesante observar que la muestra P-25(H₂O) 10% tiene exactamente el doble de TiO_2 adherido que la P-25(H₂O) 5%, lo que es importante porque las concentraciones de las suspensiones de TiO_2 a partir de las cuales fueron recubiertas también difieren en la misma proporción (una duplica a la otra).

Comparando las muestras preparadas a partir de suspensiones de P-25 en H₂O y EtOH a igual concentración (10%), se observa que la de EtOH tiene más cantidad de TiO_2 adherida, lo que coincide con lo obtenido en el Capítulo II con las esferas, preparadas a partir de las mismas suspensiones (Sección A.ii.1.1).

Como puede observarse, la diferencia de actividad fotocatalítica puede justificarse en algunos casos por la distinta cantidad de TiO_2 que queda adherida a las placas debido a la diferente solubilidad que tiene el P-25 en los dispersantes (agua y etanol) y en el sol.

Comparando la actividad con la cantidad de fotocatalizador adherida a las placas recubiertas a partir de suspensiones de P-25 en distintos dispersantes, se observa que, a igual concentración de la suspensión (10% p/v), la preparada en agua presenta una actividad notablemente mayor que la preparada en alcohol, a pesar de que la última tiene mayor cantidad de TiO_2 adherida; esto podría explicarse por la posible presencia de restos de carbono en la placa recubierta a partir de la suspensión de TiO_2 en etanol. Al respecto, Janus y col. trabajaron en la preparación de un fotocatalizador de TiO_2 P-25 modificado con carbón mediante la carbonización de etanol, y mostraron que con el aumento de la cantidad de carbón disminuye la actividad del fotocatalizador para la descomposición del fenol bajo irradiación UV. Justificaron este resultado presentando espectros FTIR/DRS (*Fourier Transform Infrared / Diffuse Reflection Spectroscopy*) que muestran que con el aumento del contenido de carbón disminuye el número de los grupos OH sobre la superficie del catalizador [24].

Con respecto a las placas depositadas a partir de suspensiones en etanol es conveniente mencionar que en este caso no se detectó desprendimiento de TiO_2 , como sí se vio en el caso de las esferas que tenían cuatro capas de este recubrimiento, obtenido a partir de una suspensión de etanol, en las que el desprendimiento podría deberse a la falta de adherencia entre una y otra capa. (Capítulo II, Sección A.ii.1.1).

Considerando sólo las dos muestras preparadas a partir de suspensiones acuosas a distintas concentraciones (5 y 10%), se observa efectivamente un aumento de la actividad con la cantidad de catalizador.

Con respecto a la placa recubierta con el sol compuesto, es conveniente destacar que la *SD+P-25(EtOH)* presenta mayor actividad incluso que la muestra con *P-25(EtOH) 10%*, lo que puede deberse a la mayor cantidad de catalizador (Tabla 6).

La placa con *P-25(H₂O) 10%* es la que presenta la mayor actividad. Sin embargo, sería más preciso comparar la actividad de la *SD+P-25(EtOH)* con la de la muestra preparada con *P-25(H₂O) 5%* debido a que en el sol, el P-25 se suspende a esa concentración. En este caso, las actividades son similares; incluso, durante el transcurso de la irradiación, la actividad del sol compuesto es mayor que la de *P-25(H₂O) 5%* mientras que los resultados finales a 180 min de irradiación son idénticos (Figura 11). Aunque conviene destacar que hay una diferencia significativa de cantidad de TiO_2 adherida, como puede verse en la Tabla 6.

Por otra parte, a pesar de que la *SD* es la muestra que tiene mayor cantidad de TiO_2 adherida, presenta la menor actividad fotocatalítica de todas las aquí estudiadas. Esto podría justificarse de acuerdo a los valores de la Tabla 5, que indican que *SD* está compuesto solamente por anatasa y es además el polvo con menor cristalinidad (mayor W_A).

ii.2.3. Reutilización de la muestra $SD+P-25(EtOH)$ en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

En la Figura 12 se muestra la respuesta fotocatalítica en la degradación de 4-CP al usar tres veces la misma placa recubierta con $SD+P-25(EtOH)$.

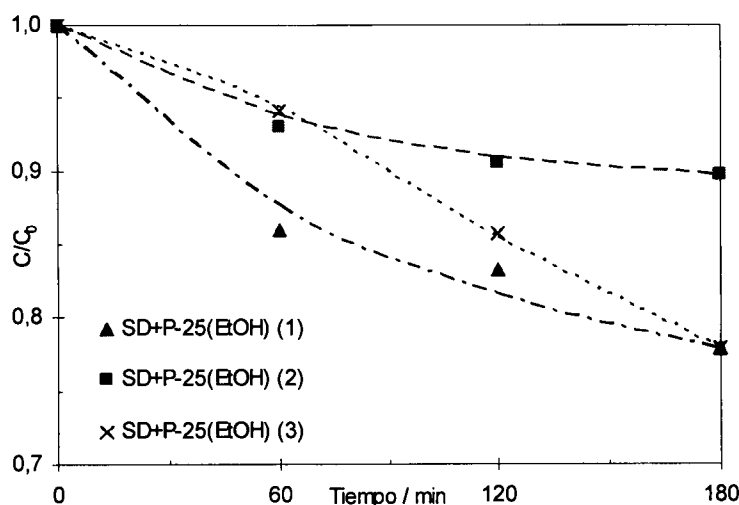


Figura 12. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación bajo irradiación UV de 4-CP realizados a las mismas placas con 2 capas sin TT intermedio de $SD+P-25(EtOH)$. Condiciones: $[4-CP] = 2.10^{-4} M$; pH 3; $I_1 = 4500 \mu W/cm^2$; $I_2 = 5200 \mu W/cm^2$; $I_3 = 5500 \mu W/cm^2$

Puede observarse que la respuesta fotocatalítica con 4-CP varía con los sucesivos usos. La actividad en el segundo reuso es menor que en el primero, y se recupera en el tercero. Es interesante notar que los mismos resultados se obtuvieron con las “esferas” y los “anillos” en el Capítulo II (Secciones A.ii.2.3 y B.ii.2.3, respectivamente). Como ya se ha mencionado, una explicación sería la eliminación de impurezas que favorezcan la inhibición de la reacción fotocatalítica con los varios ciclos de uso. Sin embargo, consideramos que deberían realizarse mayor número de reusos para poder explicar este comportamiento.

ii.2.4. Influencia del orden en que se colocan los reactivos al preparar el sol (SD vs. SI)

Al cambiar el orden en que se colocan los reactivos durante la preparación del sol, esto es, agregando la mezcla alcohol-ácido-agua al precursor (SI) en lugar de agregar el precursor a

dicha mezcla (*SD*), el sol resultante tiene más estabilidad, lo que facilita considerablemente la preparación de los recubrimientos.

La diferencia de estabilidad puede deberse a que en el caso del *SD*, al incorporar el isopropóxido al agua, éste encuentra un exceso de la misma, lo que acelera la hidrólisis; en cambio, en el *SI*, al agregar de a poco la mezcla que contiene el agua, la hidrólisis es más lenta y también la condensación que lleva a la gelificación.

En el caso de los alcóxidos de titanio (IV), las reacciones de hidrólisis y condensación son sucesivas y muy rápidas. En la literatura se indican diferentes maneras de aumentar la estabilidad de los soles, es decir, de retardar la hidrólisis y/o condensación por agregado de sustancias como acetoacetato de etilo [25], glicoles o dietanolamina (DEA) [26], capaces de suprimir la precipitación de óxidos desde soluciones alcohólicas de un alcóxido metálico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estas modificaciones pueden tener influencia negativa en la actividad fotocatalítica de las películas; por ejemplo, el análisis por XPS de los filmes preparados de esta forma muestra restos de C provenientes de la DEA que no se eliminan completamente por tratamiento térmico a 600 °C [9], y podrían tener un efecto similar al encontrado por Janus y col. [24], mencionado previamente en la Sección ii.2.2. Otra estrategia se basa en la inhibición de la condensación con un medio muy ácido ($\text{pH} < 1$) ya que, a pH más elevados, el resultado es la formación de precipitados. Sin embargo, el agregado de grandes cantidades de ácido incorpora aniones que pueden inhibir la actividad fotocatalítica.

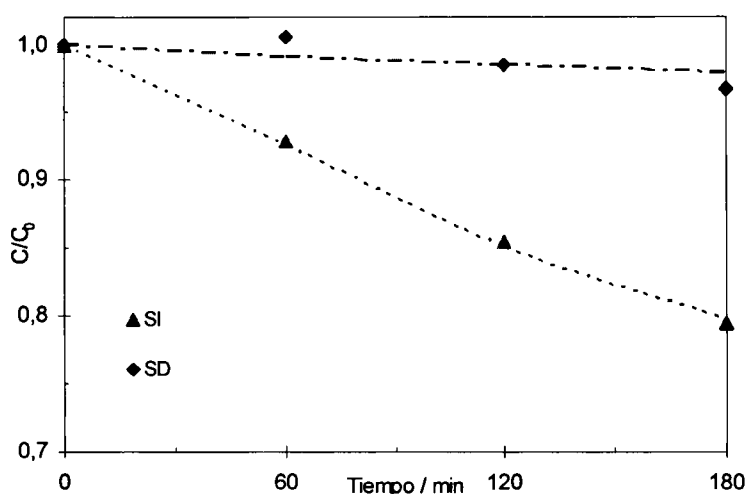


Figura 13. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas con recubrimientos a partir de *SD* y *SI* (2 capas sin TT intermedio c/u). Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH } 3$; $I_{\text{SD}} = 5000 \mu\text{W/cm}^2$; $I_{\text{SI}} = 5200 \mu\text{W/cm}^2$; dilución 1/10.

La Figura 13 muestra que el *SI* tiene además una actividad fotocatalítica considerablemente mayor que el *SD*, incluso presentando menor cantidad de TiO_2 adherida (Tabla 7).

Tabla 7. Cantidad de TiO_2 adherida a las placas recubiertas por *SD* y *SI*.

<i>2 impregnaciones 1 h, 500 °C</i>	<i>SD</i>	<i>SI</i>
<i>Cantidad de TiO_2 [mg/cm²]</i>	0,275	0,226
<i>Cantidad irradiada de TiO_2 [mg]</i>	1,253	1,032

En la Figura 14 se muestran los difractogramas de los polvos *SD* y *SI*. Puede observarse que ambos presentan solamente los picos característicos de la fase anatasa, pero en el *SI* tienen mayor intensidad (el pico de Al presente en el espectro *SI* corresponde al portamuestras del equipo de DRX). En la Tabla 8 se observa, de acuerdo al menor valor de W_A , que *SI* es más cristalina que *SD*, y esto podría justificar su mayor actividad fotocatalítica. Toyoda y colaboradores plantean que hay estrecha relación entre la cristalinidad de las muestras, medidas a partir del ancho de los picos principales de anatasa (101) y (004), y la actividad fotocatalítica de las mismas en la descomposición del azul de metileno, atribuyendo mayor eficiencia a las muestras más cristalinas [4].

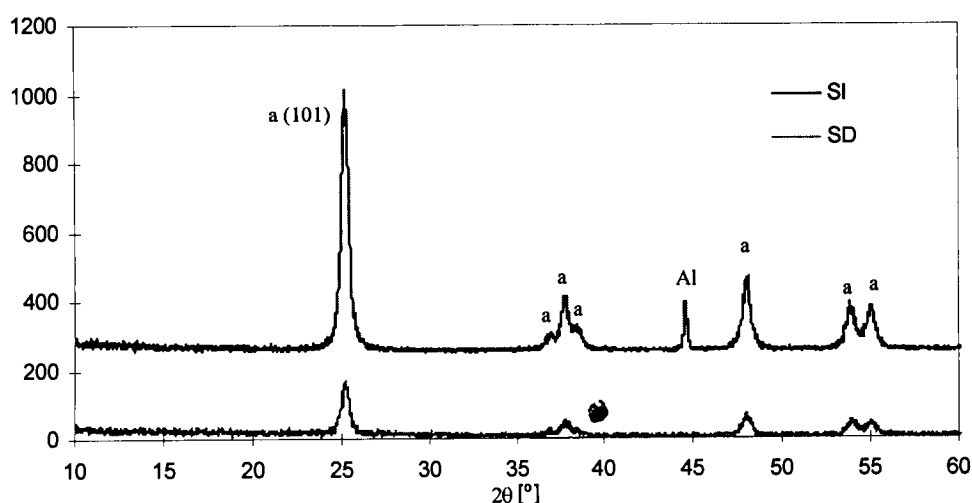


Figura 14. Comparación de espectros de DRX de polvos de *SD* y *SI*.

Tabla 8. Ancho de pico a mitad de altura y tamaño de cristales de anatasa en *SD* y *SI*.

<i>Muestra</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>W_A (101) [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>SD</i>	100	0,561	14,52
<i>SI</i>	100	0,536	15,20

ii.2.5. Incorporación de P-25 en polvo al *SI*

Como se mencionó en la sección anterior, el sol invertido (*SI*) presenta mayor estabilidad que el sol directo (*SD*), razón por la cual se pudo agregar el P-25 en polvo directamente sin necesidad de dispersarlo en alcohol, de manera de obtener una concentración 5% p/v de P-25 en el *SI*.

En cuanto al aspecto, se observó que en el *SI* se forman, en primer lugar, partículas blancas en una solución amarilla que se disuelven al agitar. El gel comienza a formarse a las 2 h de iniciada la preparación. Con el agregado de P-25 en polvo, se forma una suspensión blanca y espesa.

El polvo resultante del *SI* sin calcinar es amarillo cristalino vidrioso, mientras que luego de la calcinación por 1 h a 500 °C adquiere un color crema claro.

La morfología de la superficie presenta también en este caso placas separadas por fisuras (Figura 15, a).

En la Figura 15 (b) se observa que el P-25 se deposita en forma de aglomerados sobre el *SI*, lo cual aumenta el área superficial.

Como se ha descripto previamente para el *SD* y *SD+P-25(EtOH)*, en la literatura se describen micrografías similares a las de la Figura 15 [11, 17-20]. Sin embargo, es importante volver a destacar que las microfisuras pueden tener un efecto positivo tanto en la absorción de la radiación UV como en el acceso a los sitios activos de los contaminantes orgánicos y el oxígeno [9], con un consecuente aumento en la actividad fotocatalítica, como después veremos.

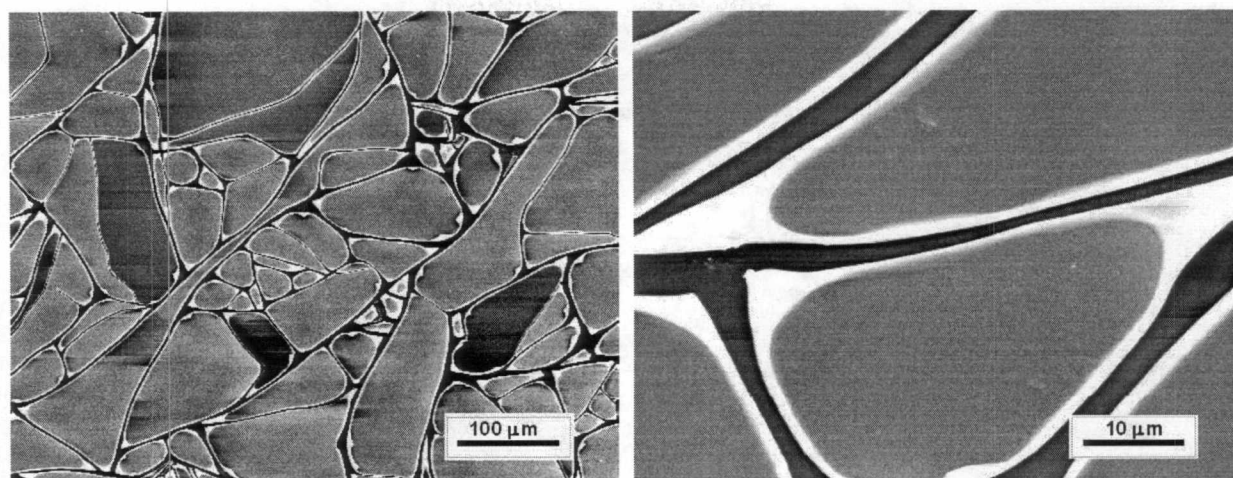
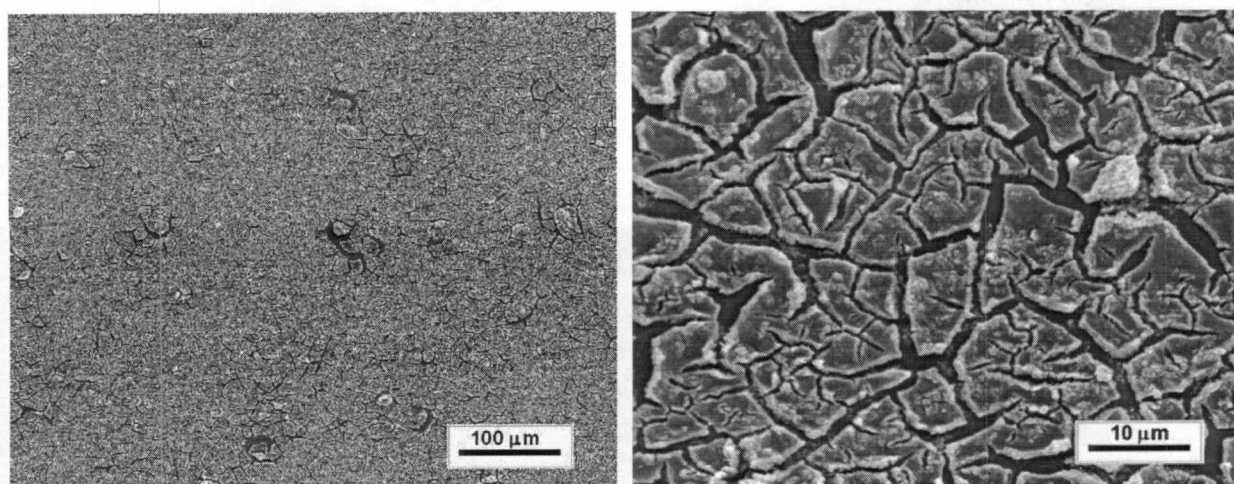
a) *SI*b) *SI+P-25(pol)*

Figura 15. Micrografías MEB de recubrimientos de *SI* y *SI+P-25(pol)*.

En el caso *SI*, como no se ha modificado la composición del sol, sino simplemente el orden en que se colocan los reactivos, también se supone que las fisuras se producen al generarse tensiones de tracción debido a la evaporación del solvente durante el secado [27], que se acentúan durante el tratamiento térmico, como puede observarse en las micrografías de la Figura 16. Allí se observa que las fisuras están presentes antes (a) y después del tratamiento a 500 °C (b), lo que confirma que su formación se produce previamente al tratamiento térmico y después de éste sólo cambia el aspecto de los bordes entre las fisuras.

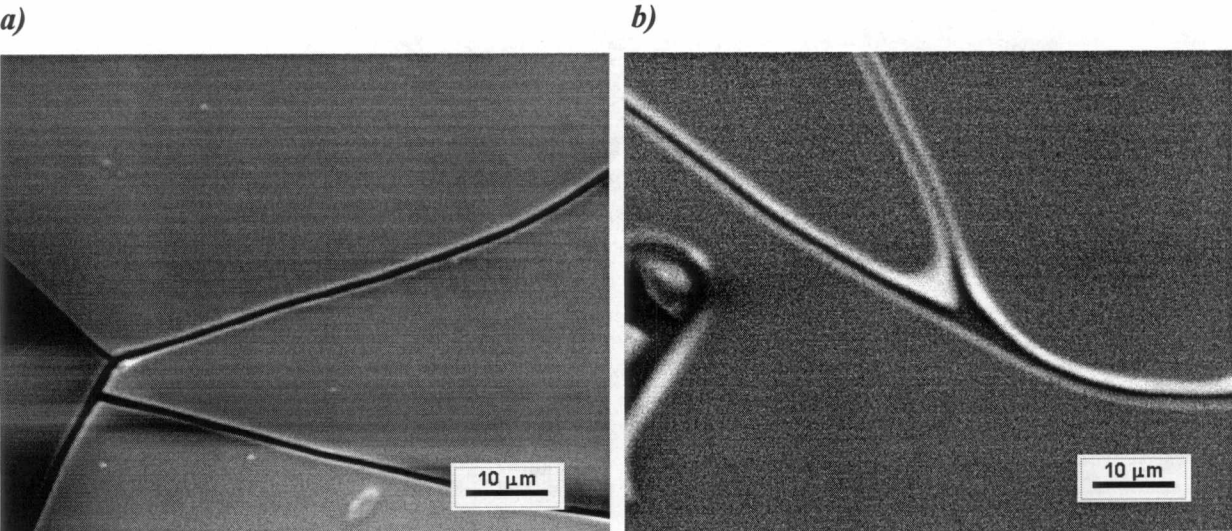


Figura 16. Micrografías MEB de placas con SI: a) sin calcinar y, b) calcinada 1 h a 500 °C.

Tabla 9. Cantidad de TiO₂ adherida a las placas recubiertas con 2 capas de soles y suspensiones.

<i>2 capas 1 h, 500 °C</i>	<i>SI</i>	<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>P-25(H₂O) 5%</i>
<i>Cantidad de TiO₂ [mg/cm²]</i>	<i>0,113</i>	<i>0,327</i>	<i>0,057</i>
<i>Cantidad irradiada de TiO₂ [mg]</i>	<i>0,516</i>	<i>1,487</i>	<i>0,261</i>

En la Tabla 9 se presentan las cantidades de TiO₂ adheridas en cada caso a las placas. Se observa que el agregado de P-25 aumenta la cantidad de TiO₂ en el SI+P-25(pol). Por lo tanto, la mayor eficiencia fotocatalítica que presenta esta placa (ver Figura 17) se debería a la mayor cantidad de TiO₂ adherido, que incluso es considerablemente mayor que la que presenta la preparada con P-25 solo. También, como ya hemos mencionado previamente, las fisuras pueden influir positivamente en la actividad fotocatalítica.

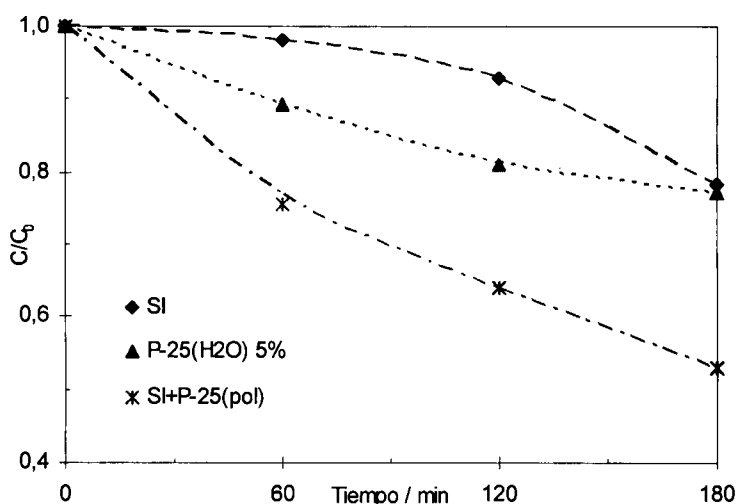


Figura 17. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas de vidrio con 2 capas con TT intermedio de *SI*, *SI+P-25(pol)* y *P-25(H₂O) 5%*. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Figura 18 se presentan los difractogramas de los polvos de *SI*, *P-25* y *SI+P-25(pol)*. Puede observarse que el *SI* presenta solamente la fase anatasa, mientras que los que contienen *P-25*, presentan además la fase rutilo.

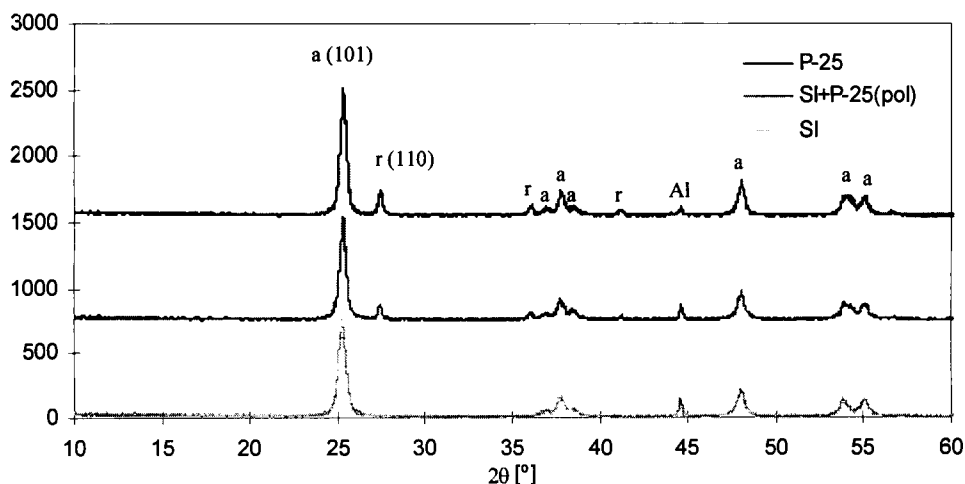


Figura 18. Comparación de espectros de DRX de polvos de *SI*, *P-25* y *SI+P-25(pol)*.

En la Tabla 10 se indica la composición de fases de las muestras. Se observa que el tamaño de cristales de anatasa del *SI+P-25(pol)* es mayor que el de *P-25* y el *SI* solos y, de acuerdo al valor de W_A , *SI+P-25(pol)* es la muestra más cristalina, lo que también contribuiría a su mayor fotoactividad.

Tabla 10. Porcentaje de fases, ancho de pico principal y tamaño de cristales de anatasa.

<i>Muestra</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>X_R [%]</i>	<i>W_A (101) [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>SI</i>	100	0	0,546	15,20
<i>P-25</i>	78	22	0,412	19,76
<i>SI+P-25(pol)</i>	86	14	0,393	20,73

ii.2.6. Comparación entre soles compuestos: *SD+P-25(EtOH)* vs. *SI+P-25(pol)*

En la Figura 19 se compara la actividad fotocatalítica para la degradación de 4-CP de las muestras obtenidas por agregado de P-25 a los soles (SD y SI) de dos maneras distintas, disperso en EtOH y en polvo, dando *SD+P-25(EtOH)* y *SI+P-25(pol)* respectivamente. Se puede ver que ambas curvas de degradación coinciden hasta los 60 min de irradiación y, a partir de allí, el sol con P-25 en polvo presenta mayor actividad. Este diferente comportamiento fotocatalítico intentará explicarse más adelante.

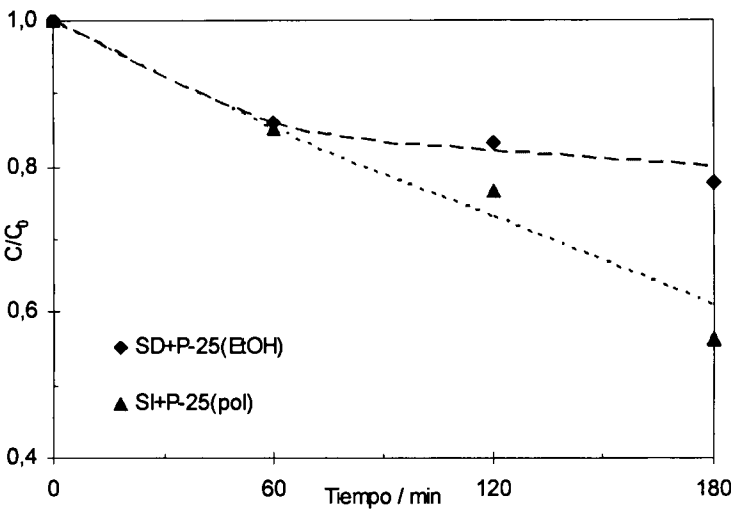


Figura 19. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas de vidrio con 2 capas sin TT intermedio de distintos recubrimientos de soles compuestos con P-25: *SD+P-25(EtOH)* y *SI+P-25(pol)*. Condiciones: [4-CP] = $2 \cdot 10^{-4}$ M; pH 3; $I_{SD+P-25(EtOH)}$ = $4500 \mu W/cm^2$; $I_{SI+P-25(pol)}$ = $4800 \mu W/cm^2$.

En la Figura 20 se muestran micrografías con igual aumento de los dos recubrimientos que tienen agregado P-25: a) *SD+P-25(EtOH)* y b) *SI+P-25(pol)*. Si bien en ambos casos se observan aglomerados, en *SI+P-25(pol)* éstos son más pequeños (5-10 μm) y están más

uniformemente distribuidos que en $SD+P-25(EtOH)$, que muestra aglomerados más grandes (20-30 μm) e irregulares.

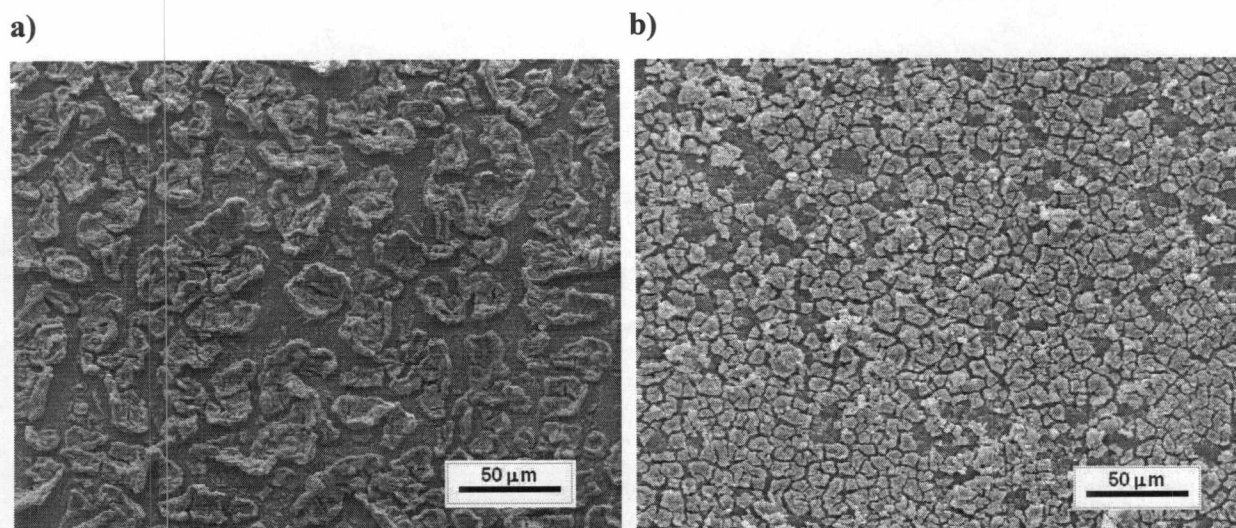


Figura 20. Micrografías MEB con igual aumento de: a) $SD+P-25(EtOH)$ y b) $SI+P-25(pol)$.

En la Tabla 11 puede observarse que los valores de composición de fases, W_A y D_A (calculados a partir de los difractogramas la Figura 21), de $SI+P-25(pol)$ y $SD+P-25(EtOH)$, son muy similares para ambos.

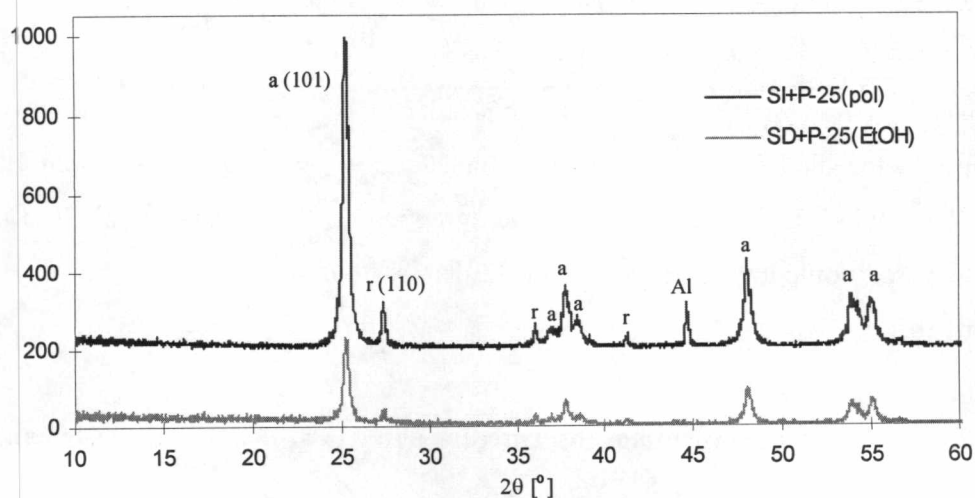


Figura 21. Difractograma de $SD+P-25(EtOH)$ y $SI+P-25(pol)$.

Tabla 11. Ancho de picos, tamaño de granos y porcentaje de fases de los polvos de soles compuestos.

<i>Muestra</i>	<i>X_A [%]</i>	<i>X_R [%]</i>	<i>W_A (101) [°]</i>	<i>D_A [nm]</i>
<i>SD+P-25(EtOH)</i>	85	15	0,394	20,67
<i>SI+P-25(pol)</i>	86	14	0,393	20,73

En la Tabla 12 se observa que el *SI+P-25(pol)* tiene más cantidad de TiO₂ adherida que el *SD+P-25(EtOH)*, lo cual podría ser la causa de la mayor actividad de la primera muestra. Otra posible explicación podría ser el efecto inhibitorio del C residual proveniente del etanol, como ya se ha mencionado previamente para la muestra P-25(EtOH)10% en la Sección ii.2.2 del presente capítulo.

Además, como hemos visto en la Sección ii.2.4, la actividad fotocatalítica de SI es superior a la de SD intrínsecamente, lo cual indicaría que en general las muestras con SI son más activas.

Tabla 12. Cantidad de TiO₂ adherida a las placas recubiertas con *SD+P-25(EtOH)* y *SI+P-25(pol)*.

<i>2 impregnaciones 1 h 500 °C</i>	<i>SD+P-25(EtOH)</i>	<i>SI+P-25(pol)</i>
<i>Cantidad de TiO₂ [mg/cm²]</i>	0,228	0,326
<i>Cantidad irradiada de TiO₂[mg]</i>	1,039	1,485

Como factor distintivo, puede mencionarse que el agregado de P-25 en EtOH al *SD* disminuye la cantidad de TiO₂ depositado y el agregado de P-25 en polvo al *SI* la incrementa, como puede verse comparando los datos de la Tabla 12 con los de la Tabla 6 y la Tabla 9 respectivamente.

ii.2.7. Tratamientos térmicos intermedios entre la aplicación de cada capa

Recordamos que denominamos “capas sin TT intermedio” a los procesos de inmersión-emersión de la placa en un sol o suspensión por *dip-coating*, sin que medie ningún tratamiento térmico entre los sucesivos procesos, salvo un secado al aire después de cada inmersión-emersión antes de realizar la siguiente. En este caso, el tratamiento térmico se realiza solamente al final. En el caso de las “capas con TT intermedio”, cada proceso de inmersión-emersión va

seguido de un secado al aire, un calentamiento en estufa y finalmente un tratamiento térmico en mufla.

La Figura 22 muestra la diferencia en los resultados fotocatalíticos de la preparación mediante 2 capas sin y con TT intermedio de *SI+P-25(pol)*.

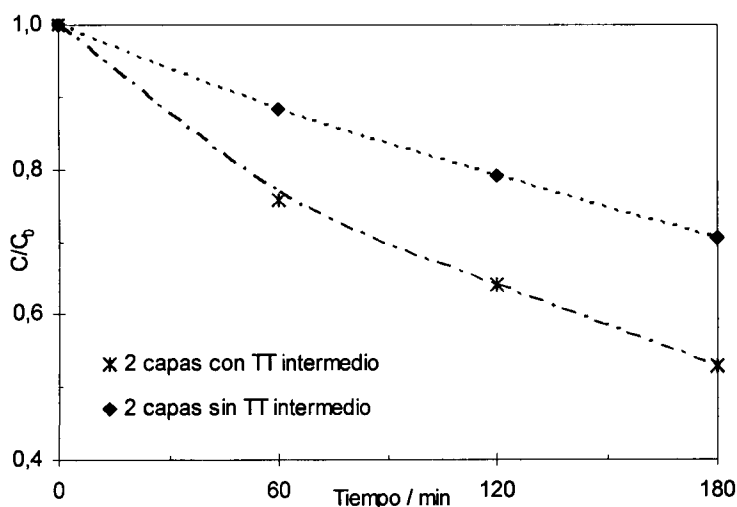


Figura 22. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas con 2 capas con TT intermedio y 2 capas sin TT intermedio de *SI+P-25(pol)*. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3;

$I_2 \text{ capas sin TT intermedio} = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 \text{ capas con TT intermedio} = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; dilución 1/10.

En la Figura 22 puede observarse que la placa preparada con 2 “capas con TT intermedio” de *SI+P-25(pol)* presenta mayor actividad fotocatalítica que la preparada con 2 “capas sin TT intermedio” del mismo recubrimiento. Un resultado similar, aunque menos notable, se ha obtenido para *SI* y *P-25* entre placas preparadas con 2 capas con TT intermedio y sin TT intermedio.

En la Tabla 13 se presentan los valores de la cantidad de TiO_2 adherida al preparar las placas con y sin tratamiento térmico intermedio. De acuerdo a la Tabla, 2 capas con TT intermedio de *SI* tienen menor cantidad de TiO_2 que 2 capas sin TT intermedio. Lo contrario ocurre en el caso de *P-25(H₂O)* 5%. En el caso de *SI+P-25(pol)* la cantidad de TiO_2 prácticamente no varía.

Tabla 13. Cantidad de TiO_2 [mg] adherida a las placas recubiertas con *SI*, *P-25* y *SI+P-25(pol)* (2 capas sin TT y con TT intermedio).

<i>Recubrimiento</i>	<i>sin TT intermedio</i>	<i>con TT intermedio</i>
<i>SI</i>	1,032	0,516
<i>P-25(H₂O)5%</i>	0,214	0,261
<i>SI+P-25(pol)</i>	1,485	1,487

La menor cantidad de TiO_2 en el caso de las capas con TT intermedio de *SI*, en el que se hacen dos tratamientos térmicos, podría deberse a una mayor sinterización y a la eliminación completa de alcohol y agua en cada capa. Por otra parte, el aumento de la cantidad en el caso de las capas de *P-25*, se podría explicar por el hecho de que las partículas de *P-25* presenten mayor adherencia a la superficie tratada térmicamente que a la superficie secada al aire. En el caso de *SI+P-25(pol)*, como ya lo hemos mencionado, la cantidad de TiO_2 prácticamente no varía; esto podría deberse a una combinación de los efectos anteriormente mencionados para *SI* y *P-25*.

Aparentemente la variación de la cantidad de TiO_2 adherida al sustrato según se realicen o no tratamientos intermedios entre inmersión-emersión por *dip-coating*, depende de las propiedades fisicoquímicas del sol o suspensión. Debería estudiarse más profundamente el tema para sacar conclusiones al respecto.

En las micrografías de la Figura 23 se ve que la placa con 2 capas sin TT intermedio de *SI+P-25(pol)* (a) revela algunas zonas desnudas y otras con aglomerados, mientras que la que tiene 2 capas con TT intermedio del mismo sol compuesto (b) presenta toda la superficie cubierta de TiO_2 .

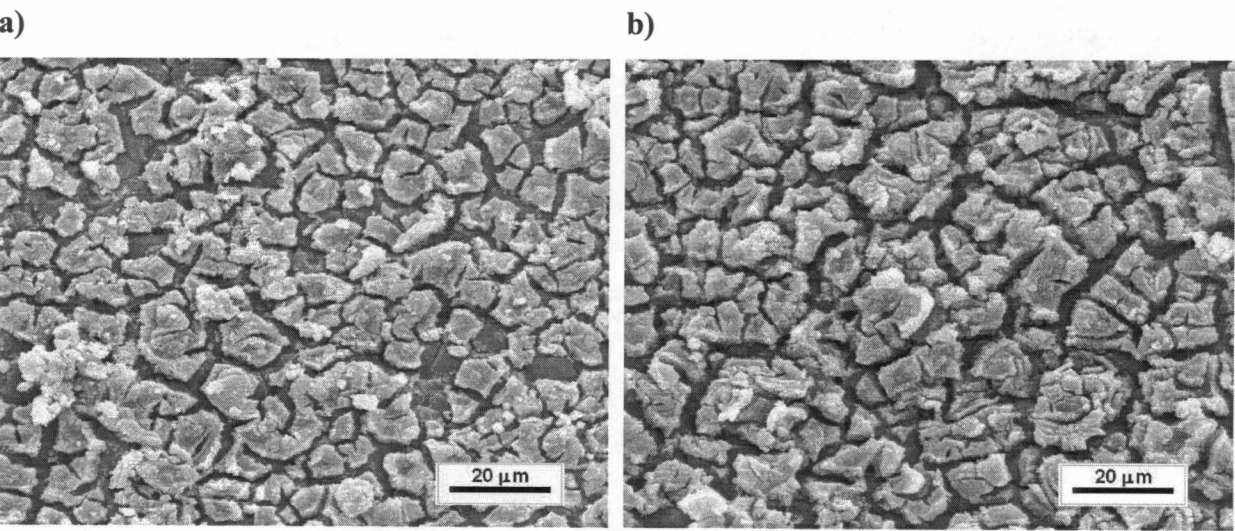


Figura 23. Micrografías MEB con igual aumento de recubrimientos realizados con 2 capas: a) sin TT intermedio y b) con TT intermedio de *SI+P-25(pol)*.

De acuerdo a lo expuesto, los resultados fotocatalíticos, más favorables para todos los recubrimientos preparados con TT intermedio, no pueden explicarse directamente con las variaciones de cantidad de TiO_2 . Podríamos suponer que la mayor actividad se debe a una cristalización más completa del material luego de los dos tratamientos térmicos, sumado a lo observado en las micrografías de la Figura 23.

ii.2.8. Número de capas con TT intermedio de *SI+P-25(pol)*

Es importante mencionar que con el número de capas aumenta el área cubierta de las placas como así también el área superficial del catalizador disponible para las reacciones, tal como se observa comparando la Figura 24 a) y Figura 24 b).

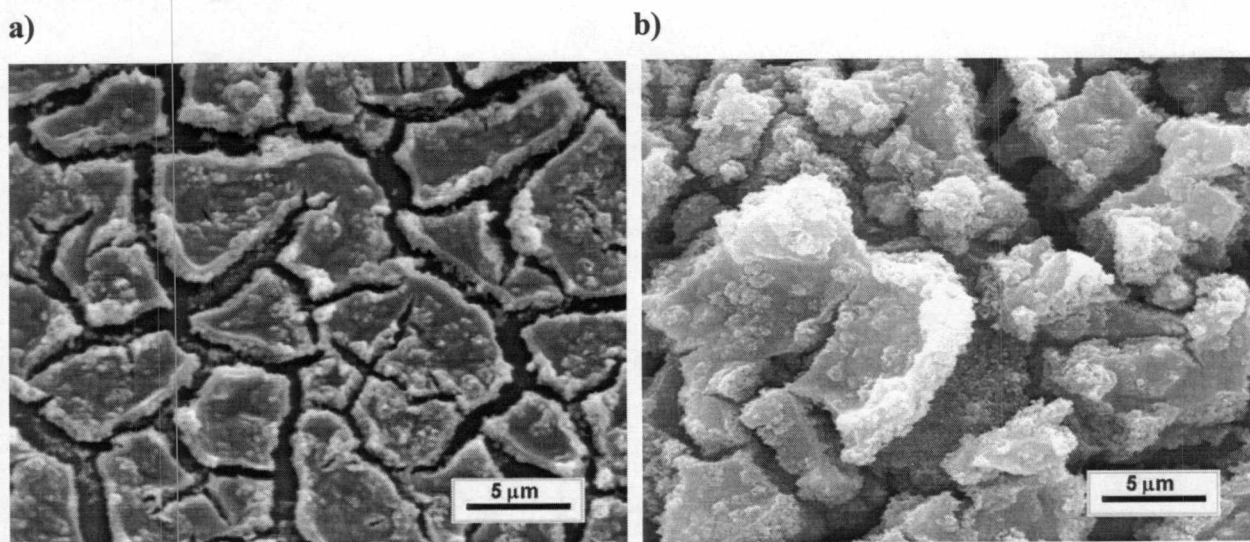


Figura 24. Micrografías MEB con igual aumento de recubrimientos realizados con: a) 1 capa y b) 2 capas de *SI+P-25(pol)*.

Como se observa en la Figura 25 y Tabla 14, la actividad aumenta con la cantidad de TiO_2 adherido. Conviene hacer notar que la muestra con 2 capas de *SI+P-25(pol)* presenta una cantidad de TiO_2 adherida que prácticamente duplica a la de 1 capa del mismo recubrimiento, esta relación prácticamente cuantitativa también se da en los valores de remoción fotocatalítica del contaminante (25,3% con la de 1 capa y 47,1% con la de 2 capas).

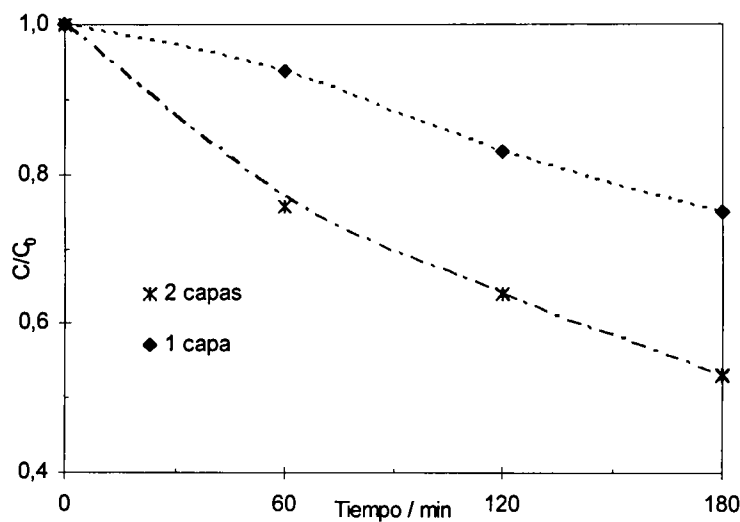


Figura 25. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con placas con 1 y 2 capas del *SI+P-25(pol)*. Condiciones: [4-CP] = $2 \cdot 10^{-4}$ M; pH 3; $I_{1 \text{ capa}} = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_{2 \text{ capas}} = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; dilución 1/10.

Tabla 14. Cantidad de TiO_2 adherida a las placas recubiertas con *SI+P-25(pol)* con diferentes cantidades de capas.

<i>SI+P-25(pol)</i> 1 h 500 °C	1 capa	2 capas
Cantidad de TiO_2 [mg/cm²]	0,181	0,327
Cantidad irradiada de TiO_2 [mg]	0,821	1,487

ii.2.9. Reutilización de la muestra *SI+P-25(pol)* en experimentos fotocatalíticos con 4-CP

En la Figura 26 se muestra la respuesta fotocatalítica con tres usos sucesivos de la misma placa recubierta con *SI+P-25(pol)*. Se observa que la actividad disminuye en los reusos. Si bien las placas fueron lavadas entre cada uso, pudieron haber quedado intermediarios de la degradación del 4-CP que envenenaron el fotocatalizador. A diferencia de los casos vistos, en que la actividad aumentaba en los reusos, es posible que la permanencia de los intermediarios pueda deberse a que quedan ocluidos en las numerosas grietas y poros.

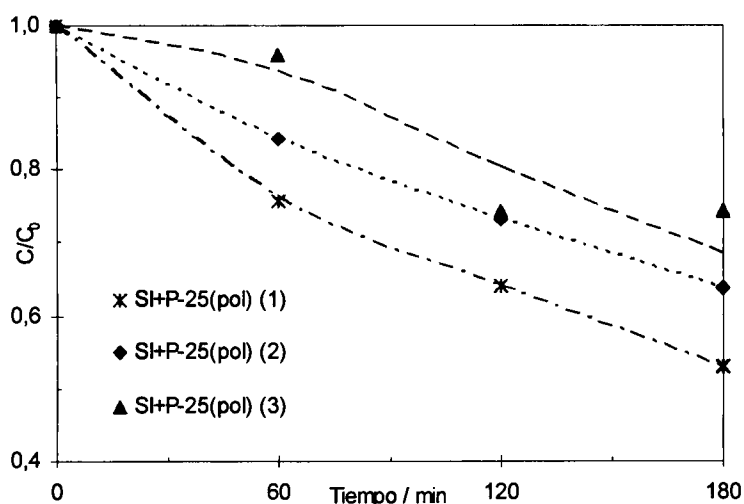


Figura 26. Sucesivos experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV realizados a la misma placa con 2 capas con TT intermedio de SI+P-25(pol). Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I_1 = 5200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_2 = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $I_3 = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

ii.2.10. Resumen de resultados fotocatalíticos con 4-CP

En la Tabla 15 se muestra un resumen de los resultados de degradación fotocatalítica de 4-CP de los recubrimientos presentados en el presente capítulo.

Tabla 15. Tabla resumen de resultados de degradación de 4-CP con todos los recubrimientos a los 180 min

<i>Recubrimiento</i>	<i>Características</i>	<i>Fases cristalinas</i>	<i>Cantidad irradiada TiO₂ [mg]</i>	<i>% remoción 4-CP; 3h</i>
<i>SD</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A</i>	<i>1,253</i>	<i>3,3</i>
<i>SD+P-25(EtOH)</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>1,039</i>	<i>22,2</i>
<i>P-25(EtOH)10%</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>0,618</i>	<i>15</i>
<i>P-25(H₂O)10%</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>0,426</i>	<i>49,2</i>
<i>P-25(H₂O)5%</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>0,214</i>	<i>22,2</i>
<i>P-25(H₂O)5%</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>0,261</i>	<i>22,9</i>
<i>SI</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A</i>	<i>1,032</i>	<i>20,3</i>
<i>SI</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A</i>	<i>0,516</i>	<i>21,8</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>1 capa</i>	<i>A+R</i>	<i>0,821</i>	<i>25,3</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>2 capas SIN TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>1,485</i>	<i>43,7</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>1,487</i>	<i>47,1</i>

En la Tabla 15 puede observarse que:

- SI es el más activo de los recubrimientos obtenidos a partir de un sol simple, que presentan solamente la fase anatasa;
- los recubrimientos a partir de soles compuestos con P-25 son considerablemente más activos que los realizados a partir de soles simples;
- *SI+P-25(pol)* es el más activo de los recubrimientos a partir de un sol compuesto, incluso más activo que los recubrimientos de P-25 solo;
- 2 capas con TT intermedio de *SI+P-25(pol)* dan mejores resultados que 1 sola capa, debido a la mayor cantidad de TiO_2 adherida;
- todos los recubrimientos preparados con 2 capas con TT intermedio resultaron de mayor actividad a los 180 min de irradiación que los preparados con 2 capas sin TT intermedio;
- para los recubrimientos con 2 capas con TT intermedio, la actividad para la degradación del 4-CP varía en el orden $SI < P-25(\text{H}_2\text{O})\ 5\% < SI+P-25(pol)$; el mismo orden de variación de la actividad se encontró para los recubrimientos con 2 capas sin TT intermedio;
- los recubrimientos de $P-25(\text{H}_2\text{O})10\%$ resultaron considerablemente más activos que los de $P-25(\text{EtOH})10\%$ a pesar de que estos últimos presentaban mayor cantidad de TiO_2 adherida;
- los recubrimientos de $P-25(\text{H}_2\text{O})10\%$ presentaban mayor actividad que los de 5%, lo que se corresponde con la mayor cantidad de TiO_2 adherida.

ii.2.11. Fotocatálisis con Cr-EDTA

La evaluación de los fotocatalizadores se realizó también empleando otro sistema fotocatalítico modelo muy estudiado en nuestro laboratorio, la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA [28-30]. La ventaja de este sistema es que se obtiene una muy buena conversión del Cr(VI) en un tiempo relativamente corto y permite hacer comparaciones más exactas entre las muestras.

Para mejor comprensión del sistema Cr(VI)-EDTA, es conveniente presentar el espectro del mismo, en exceso de EDTA (pH 2), (Figura 27), en el cual se observan picos a 257 nm y a 352 nm, correspondientes a la absorción de especies de Cr(VI).

La actividad fotocatalítica con este sistema se realizó con los recubrimientos que dieron mejores resultados en la degradación de 4-CP, esto es, con 2 capas con TT intermedio de *SI*, *SI+P-25(pol)* y *P-25(H₂O) 5%* (Ver Tabla 15).

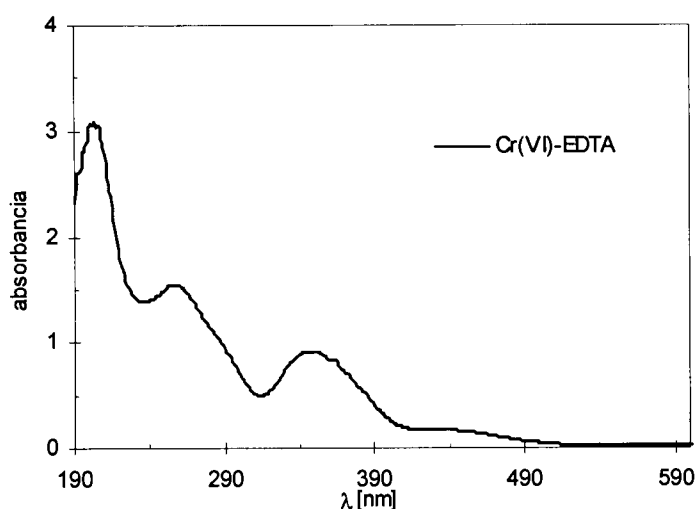


Figura 27. Espectro de absorción de la solución inicial de Cr(VI)-EDTA, con una concentración de Cr(VI) = $8 \cdot 10^{-4}$ M y una relación de concentraciones de $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$, pH 2.

La Figura 28 muestra los resultados de un experimento realizado con Cr(VI)-EDTA ($[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4}$ M; $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$; pH = 2) empleando como fotocatalizador una placa impregnada por *dip-coating* con una capa de TiO_2 P-25(H_2O) 5%. Se observa la disminución del pico de absorbancia a 352 nm en muestras tomadas cada 60 min de irradiación durante 6 h. A partir de estos valores se determina la concentración de Cr(VI) que queda en el sistema utilizando la Ley de Lambert-Beer.

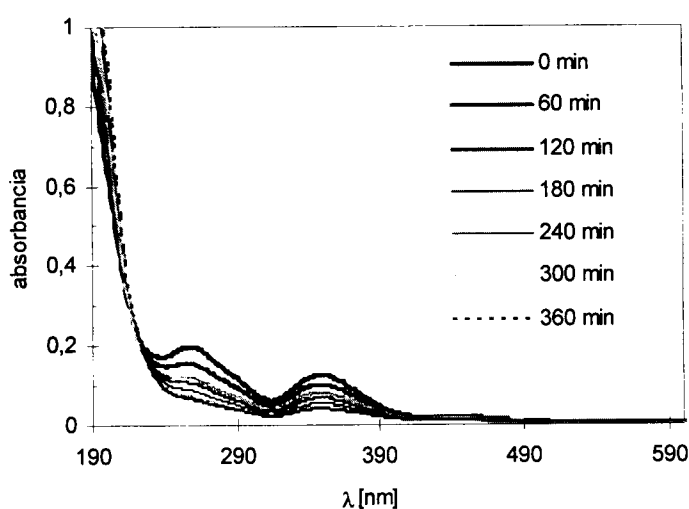


Figura 28. Espectros de absorción de la solución de Cr(VI)-EDTA irradiada 6 h en presencia de 1 placa con 1 capa de TiO_2 P-25(H_2O) 5%. Condiciones: $[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4}$ M; $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$; pH = 2; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Figura 29 siguiente se presenta la evolución de la concentración normalizada con relación a la concentración inicial (C_0 , correspondiente a una muestra tomada antes del comienzo de la irradiación) para las muestras *SI*, *SI+P-25(pol)* y *P-25(H₂O) 5%* y a la suspensión de P-25 equivalente a la muestra con dos capas de *SI+P-25(pol)*.

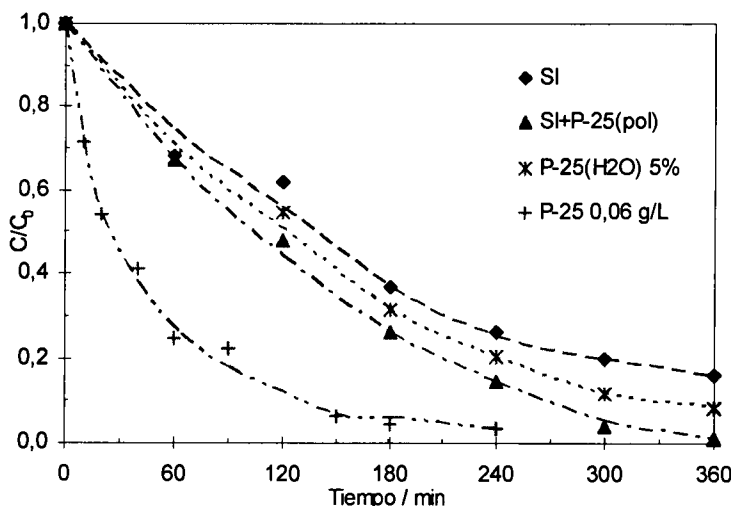


Figura 29. Experimentos fotocatalíticos de degradación de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo irradiación UV realizados a las placas con 2 capas con TT intermedio de *SI*, *SI+P-25(pol)* y *P-25(H₂O) 5%* y a la suspensión de P-25 equivalente (0,06g/L) a la muestra *SI+P-25(pol)*. Condiciones: $[Cr(VI)] = 8 \cdot 10^{-4}$ M; $R = [EDTA]/[Cr(VI)] = 1,25$; pH 2; $I = 5500 \mu W/cm^2$.

Con respecto al P-25 en suspensión, es conveniente mencionar que la concentración equivalente de TiO₂ corresponde a la cantidad total de TiO₂ depositado, no solamente a la fracción de P-25 presente en esta muestra. Es importante mencionarlo porque el hecho de que el material del recubrimiento sea una combinación de P-25 con otro tipo de TiO₂, también influye en la reducción de eficiencia, ya que habría una fracción correspondiente a *SI*, que es sólo anatasa, y menos eficiente que P-25.

En la Figura 29 y en la Tabla 16 se observa que la actividad para la remoción de Cr(VI) varía en el orden $SI < P-25(H_2O) 5\% < SI+P-25(pol)$, resultado similar al obtenido en la remoción de 4-CP (ver Figura 17 y Tabla 15).

Tabla 16. Tabla resumen de resultados fotocatalíticos en la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA.de los recubrimientos *SI*, *SI+P-25(pol)*, *P-25(H₂O)5%*.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Características</i>	<i>Fases cristalinas</i>	<i>Cantidad irradiada TiO₂ [mg]</i>	<i>% remoción Cr(VI) 6h</i>
<i>SI</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A</i>	<i>0,516</i>	<i>84</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>1,487</i>	<i>99,2</i>
<i>P-25(H₂O)5%</i>	<i>2 capas CON TT intermedio</i>	<i>A+R</i>	<i>0,261</i>	<i>91,4</i>

ii.2.12. Adherencia de los recubrimientos

Al combinar el proceso sol-gel con el agregado de P-25, se busca combinar la reconocida adherencia que se logra por el método sol-gel con la alta actividad fotocatalítica del P-25. Por ello, se han realizado ensayos de evaluación de la adherencia a los recubrimientos.

Como ya se ha mencionado en el Capítulo I, una de las técnicas posibles para este fin es la de rayado, que permite determinar la carga crítica de adherencia. Los daños resultantes en el recubrimiento se inspeccionaron visualmente con un microscopio óptico para determinar el punto de falla, es decir, el punto en el que el indentador comienza a rayar la superficie del sustrato (medida de adherencia) o cuando se evidencia el resquebrajamiento del recubrimiento (medida de cohesión); la fuerza correspondiente a este punto es la carga crítica, que se considera como indicativa de la resistencia del recubrimiento a la falla por *scratch* [14]. En nuestro caso resulta complicado adoptar un criterio de falla debido a la heterogeneidad en la morfología de los recubrimientos. En este caso se ha tomado como el punto, sobre la raya, en que se evidencia por primera vez el desprendimiento del sustrato del recubrimiento. En la Tabla 17 se presentan los valores de carga crítica de los recubrimientos *SI*, *P-25(H₂O) 5%* y *SI+P-25(pol)*.

Tabla 17. Carga crítica correspondiente a cada recubrimiento en el ensayo de *scratch*.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Carga crítica (N)</i>
<i>P-25</i>	<i>0-0,2 [14]</i>
<i>SI</i>	<i>0,2-0,9</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>≥ 10 (con fisuras)</i>

En el caso del *SI*, si bien la adherencia es mayor que la P-25, los recubrimientos fallarían por cohesión, debido a la presencia de fisuras, tal como indica la morfología presentada en las

micrografías MEB (Figura 15). En la Figura 30 (b) se observa que el recubrimiento comienza a fallar a determinada carga a partir de una fisura preexistente. Luego de la primera falla, y a medida que aumenta la carga, la película se desprende en los bordes de la raya, pero sin embargo no llega a removerse completamente el recubrimiento dentro de la misma.

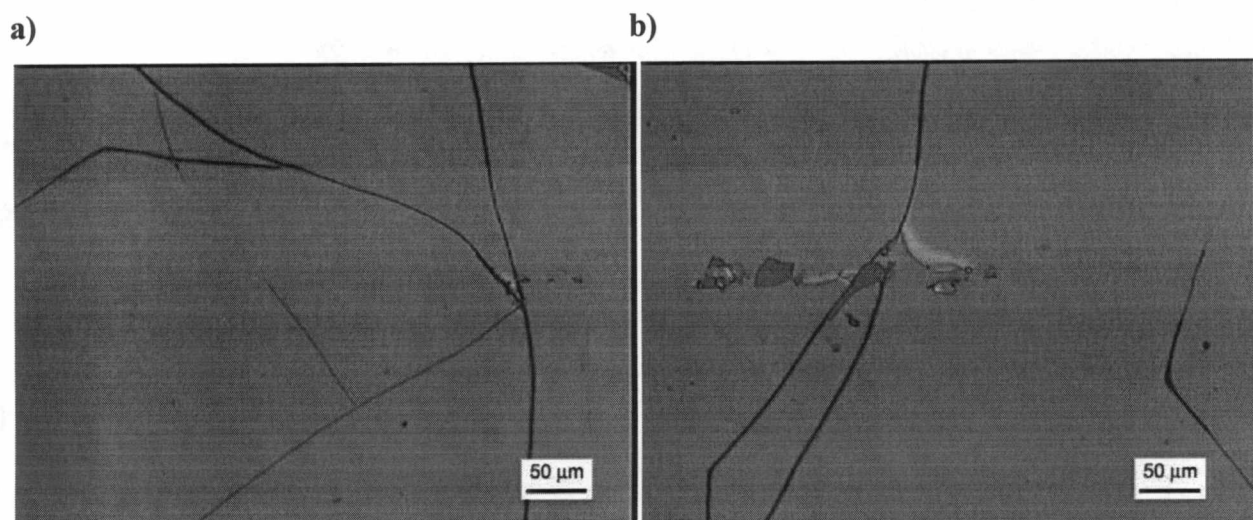


Figura 30. Micrografías ópticas de *SI*, posterior al ensayo de rayado: a) fragmento de raya sin falla; b) falla a partir de la cual se determinó la carga crítica.

En el caso del *SI+P-25(pol)* no se ha podido determinar exactamente el punto de falla debido a la morfología del recubrimiento. También en este caso habría falla por cohesión porque el material se depositó en forma de aglomerados. Sin embargo, no se observó que comiencen a desprenderse partes del recubrimiento a una carga determinada, y a lo largo de todo su recorrido, el rayado no llega a remover todo el recubrimiento (Figura 31).

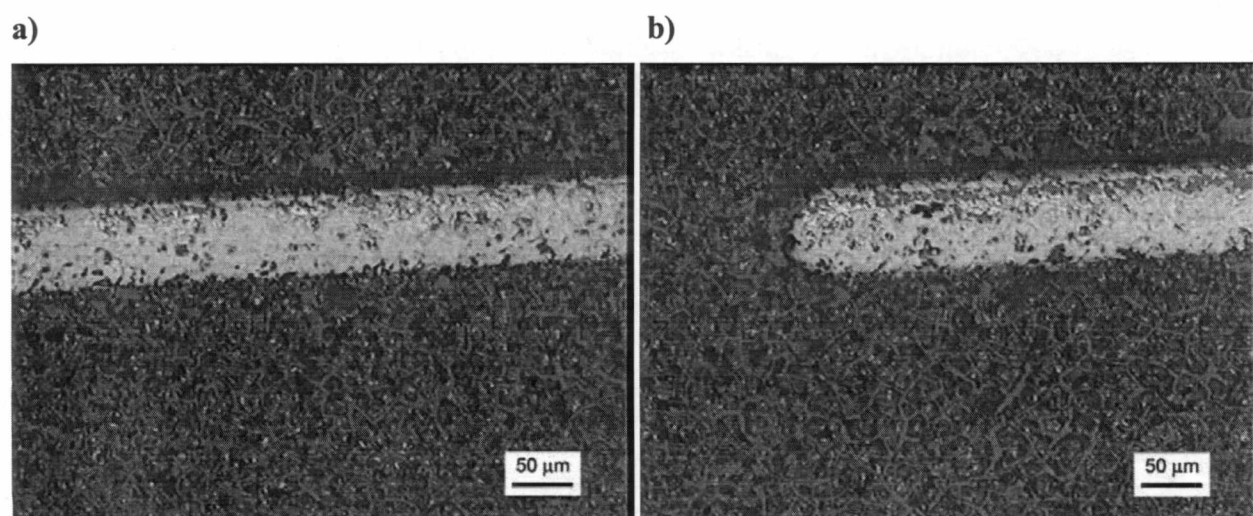


Figura 31. Micrografía óptica de *SI+P-25(pol)*, posterior al ensayo de rayado: a) fragmento de raya representativa del total de la misma; b) fragmento final de la raya.

Es importante mencionar que la carga normal que se requiere para remover el recubrimiento depositado a partir de una suspensión de TiO_2 Degussa P-25 está en el rango 0-0,2 N, es decir que prácticamente falla al tacto, y esto ha sido superado en nuestras muestras.

Este ensayo no ha sido realizado a las esferas y anillos recubiertos con P-25, descritos en el Capítulo II, porque requiere que las muestras sean planas.

ii.2.13. Recubrimientos de TiO_2 *SD* y *SD+P-25(EtOH)* sobre Ti metálico oxidado térmicamente

Conviene mencionar que estos resultados se presentan en forma adicional porque se refieren a recubrimientos de TiO_2 sobre un sustrato diferente (Ti metálico) al empleado a lo largo de todo el presente capítulo (vidrio). Este estudio resultó sumamente interesante y valioso para incorporar a esta Tesis.

Los metales comunes, como aluminio, acero y latón, son soportes atractivos para el TiO_2 debido a su bajo costo y versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas [31]. Entre los más estudiados, se encuentran el acero, el titanio y el aluminio [16,32-35]. En el caso del acero, para facilitar el recubrimiento, se realiza un tratamiento térmico en atmósfera de aire que conduce a la formación de una película de óxido de hierro que mejora la adhesión del TiO_2 [33].

En esta parte del trabajo, hemos utilizado titanio metálico (grado 2) como sustrato, que, si bien no es un metal económico, resulta un buen soporte para estas aplicaciones por tratarse de un material resistente a la corrosión electroquímica [31]. Se deseaba probar si el recubrimiento por sol-gel se depositaba de mejor manera sobre el óxido crecido por oxidación que sobre el vidrio. Para ello, el sustrato de Ti fue sometido previamente a un tratamiento térmico en aire (900 °C, 1 h), que permitió el crecimiento de TiO_2 en fase rutilo [1]. Sobre esta superficie oxidada se depositaron algunos de los soles usados para recubrir los soportes de vidrio (*SD* y *SD+P-25(EtOH)*[†]) (ver esquema de la Figura 32).

[†] Los recubrimientos sobre Ti fueron realizados al comenzar los ensayos de sol-gel, razón por la cual se realizaron con *SD* y *SD+P-25(EtOH)*, que como ya hemos visto, no resultaron los más eficientes.

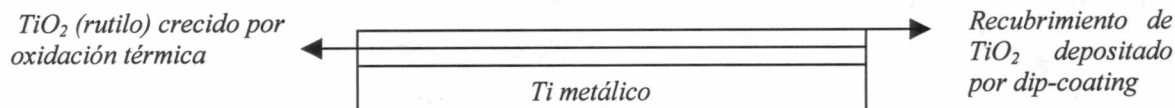
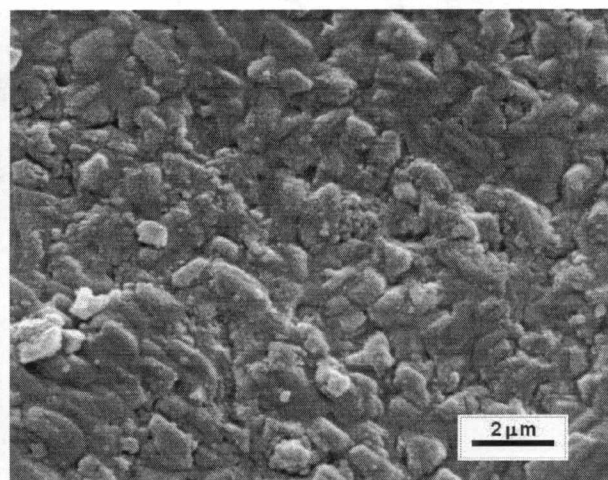
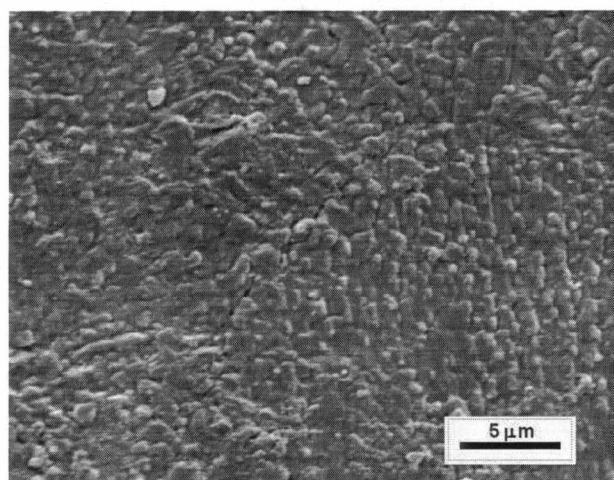


Figura 32. Esquema de la deposición de los soles sobre Ti metálico previamente oxidado.

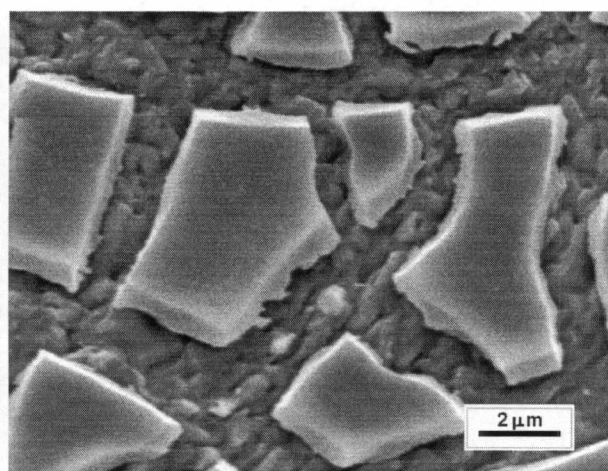
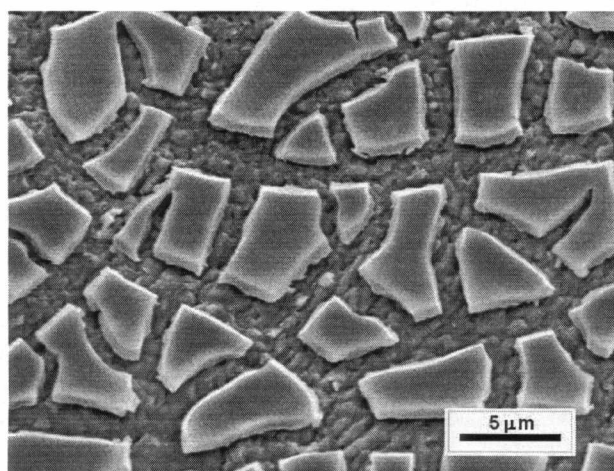
En las micrografías de la Figura 33 (a) se observa el TiO_2 (rutilo) crecido por oxidación térmica del Ti metálico. En las demás micrografías de esta Figura se observan los diferentes recubrimientos depositados sobre el rutilo: (b) SD, (c) SD+P-25(EtOH) y (d) P-25 solo.

En las micrografías de las placas recubiertas con el sol solo (b) y con el sol compuesto (c) se observan las mismas fisuras del recubrimiento que se veían cuando se usó vidrio como sustrato (Figura 8). En la micrografía (c) se ve que el recubrimiento copia el relieve de la superficie del óxido sobre el que se apoya.

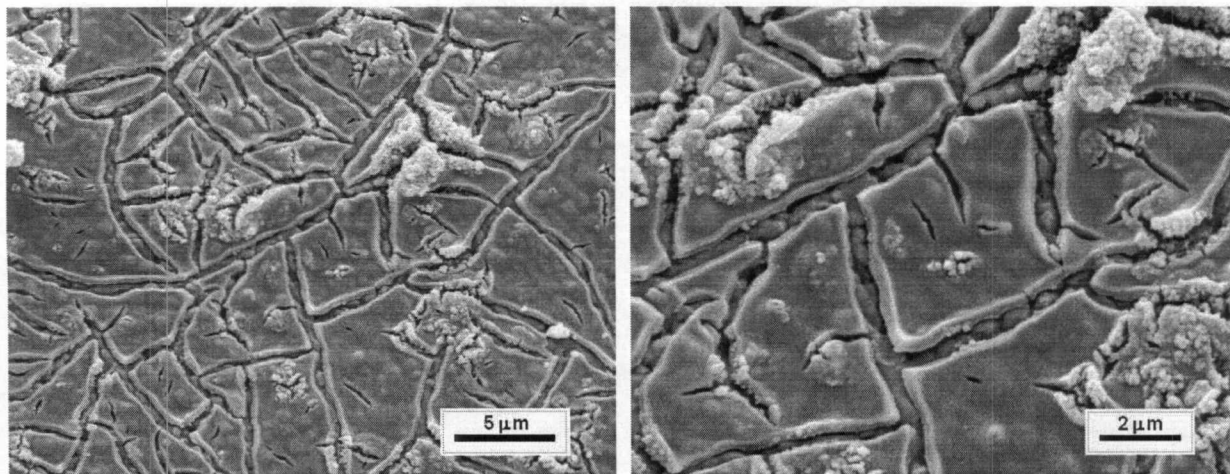
a) Recubrimiento de rutilo



b) SD



c) $SD+P-25(EtOH)$



d) $P-25$

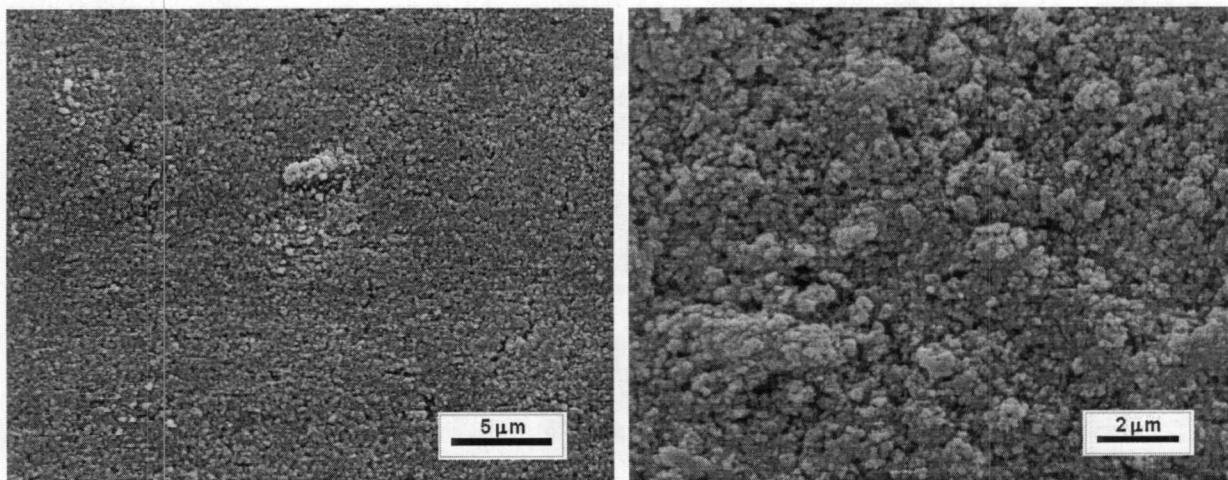


Figura 33. Micrografías MEB de recubrimientos de TiO_2 sobre Ti oxidado térmicamente, sintetizados por: (a) sol-gel (b) sol-gel combinado con el agregado de P-25 en EtOH y (c) suspensión de P-25 5% p/v en agua.

Los resultados de los experimentos fotocatalíticos con 4-CP presentados en la Figura 34 coinciden con los que se obtuvieron con los recubrimientos de TiO_2 sobre vidrio (Figura 10), es decir, nuevamente el SD presenta muy poca actividad mientras que el sol compuesto correspondiente ($SD+P-25(EtOH)$) es más activo debido a su combinación con el P-25, aunque no llega a alcanzar la del $P-25(H_2O)$ 10%.

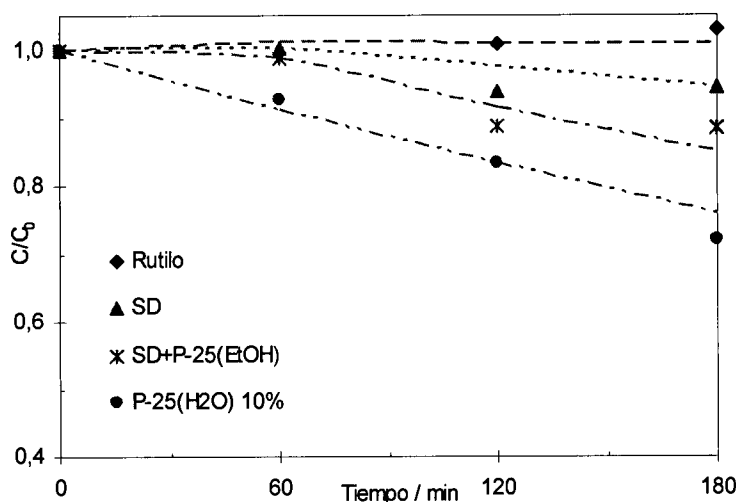


Figura 34. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con TiO_2 soportado en titanio con 2 capas sin TT intermedio de distintos recubrimientos: *rutilo*, *SD*, *SD+P-25(EtOH)*, *P-25(H₂O) 10%*. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; dilución 1/10.

En la Figura 34 también se observa que la fase rutilo del TiO_2 obtenida por oxidación térmica del Ti metálico no presenta actividad fotocatalítica. Es conveniente mencionar que si bien Candal y col. han informado la formación de películas activas a partir de la oxidación térmica de Ti puro, el tratamiento térmico ha sido realizado en ese caso a menor temperatura (500°C) durante 5 h, tratamiento que produce solamente la fase anatasa [34].

Para examinar el efecto del sustrato se comparó la actividad de placas preparadas de la misma manera pero con sustratos diferentes. En la Figura 35 se presentan los resultados fotocatalíticos de los recubrimientos fijados sobre Ti con los de fijación en vidrio. Si bien las placas de vidrio y de Ti tenían una pequeña diferencia de áreas (455 y 420 mm^2 respectivamente), esta se consideró prácticamente despreciable.

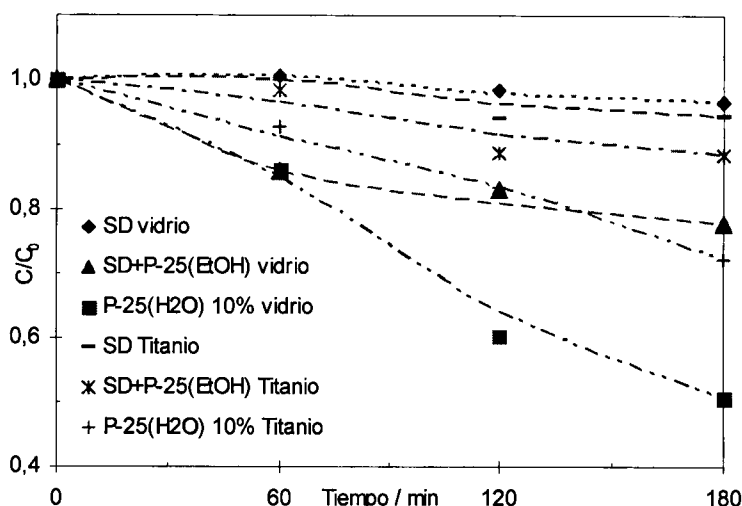


Figura 35. Comparación de experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con TiO_2 soportado en vidrio y titanio con 2 capas sin TT intermedio de distintos recubrimientos: *SD*, *SD+P-25(EtOH)*, *P-25(H₂O) 10%*. Condiciones: $[4\text{-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; $I = 5300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; dilución 1/10.

En la Tabla 18 se presentan los porcentajes de remoción del 4-CP a las 3 h de irradiación con los recubrimientos de TiO_2 sobre vidrio y titanio oxidado. Se observa que la eficiencia del Ti recubierto con *SD* es ligeramente superior que la del vidrio recubierto con el mismo sol. Sin embargo estos resultados se invierten para los recubrimientos con *SD+P-25(EtOH)* y *P-25(H₂O) 10%*, resultando considerablemente más eficientes los soportados sobre vidrio. Esto podría deberse a alguna interacción entre el Ti oxidado a rutilo y los recubrimientos, que resulte inhibitoria en el proceso fotocatalítico.

Tabla 18. Porcentajes de degradación de 4-CP con distintos recubrimientos de TiO_2 sobre vidrio y sobre Ti.

Recubrimientos	% degradación 4-CP	
	Vidrio	Ti
<i>SD</i>	3,3	5,5
<i>SD+P-25(EtOH)</i>	15	11,5
<i>P-25(H₂O) 10%</i>	49,2	22,2

También se han hecho ensayos de *scratch* a los recubrimientos sobre Ti metálico preoxidado, pero en estos casos no se llegó a distinguir el punto de falla debido a la superposición de los dos tipos de TiO_2 : el rutilo crecido por oxidación térmica y el obtenido por recubrimiento por sol-gel.

CONCLUSIONES

En este capítulo hemos obtenido recubrimientos de TiO_2 empleando la técnica sol-gel y sol-gel combinada con el agregado de P-25 y hemos evaluado la influencia de diferentes parámetros de ambas en la actividad fotocatalítica.

Se encontró que la estabilidad y actividad fotocatalítica de los recubrimientos dependen fuertemente de la variación del orden en que se colocan los reactivos para obtener el sol. El *SI* resultó el sol simple que dio mejores resultados y permitió incluso la incorporación de P-25 en polvo sin necesidad de agregar aditivos.

Si bien la actividad fotocatalítica de los recubrimientos obtenidos por sol-gel no es muy alta, el agregado de P-25 a los mismos la aumenta considerablemente. El *SI+P-25(pol)* resultó el recubrimiento más activo obtenido a partir de un sol compuesto.

En cuanto a la adherencia, el recubrimiento obtenido con el sol compuesto *SI+P-25(pol)* presentó mayor resistencia al *scratch* que el P-25 solo.

Se encontró que, en general, las propiedades de los soles compuestos resultan de la combinación directa de sus componentes: sol solo y P-25.

Si bien se probó que la combinación del método sol-gel con el agregado de P-25 resulta efectiva. Como tareas futuras, se propone seguir trabajando sobre la química del sol, la incorporación de P-25 y el proceso de deposición por *dip-coating* para encontrar recubrimientos de TiO_2 que posean buena actividad fotocatalítica pero que no presenten fisuras, ya que se supone que si bien las fisuras aumentan la eficiencia, sin las mismas se lograría mayor adherencia.

REFERENCIAS Capítulo III

- [1] E. De Las Heras: Obtención de Óxidos Blancos para Implantes Dentales. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dra. Fanny Dymont, Dr. Manuel Iribarren. Universidad Nacional De General San Martín, Comisión Nacional De Energía Atómica, Instituto De Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato ". República Argentina, 2005.
- [2] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano: Supported Titanium Oxides as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art; *Catalysis Today*, 1997, 39, 219-231.
- [3] J. M. Criado, C. Real: Mechanism of Inhibiting Effect of Phosphate on the Anatase $\rightarrow$ Rutile Transformation Induced by Thermal and Mechanical Treatment of TiO_2 ; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 1983, 79, 2765-2771.
- [4] M. Toyoda , Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki: Effect of Crystallinity of Anatase on Photoactivity for Methyleneblue Decomposition in Water; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49, 227-232.
- [5] H. P. Klug, L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edn, Wiley, New York, 1974, p 656 y pp 687-708.
- [6] H. Kominami, H. Kumamotoa, Y. Kera, B. Ohtani: Immobilization of Highly Active Titanium(IV) Oxide Particles. A Novel Strategy of Preparation of Transparent Photocatalytic Coatings; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 30, 329-335.
- [7] A. Niederhofer, P. Nesladek, H. -D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek: Structural Properties, Internal Stress and Thermal Stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N Superhard Nanocomposite Coatings Reaching the Hardness of Diamond; *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120-121, 173-178.
- [8] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez: Titanium Dioxide Sol-Gel Deposited over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 165, 241-246.
- [9] Y. Chen, D. D. Dionysiou: TiO_2 Photocatalytic Films on Stainless Steel: The Role of Degussa P-25 in Modified Sol-Gel Methods; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62, 255-264.
- [10] W. A. Zeltner, C. G. Hill Jr., M. A. Anderson: Supported Titania for Photodegradation; *Chemtech*, 1993, 21-28.
- [11] B. Surowskaa, J. Bienias'a, M. Walczaka, K. Sangwalb, A. Stochc: Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic Coatings on Ti and Ti-Based Alloy; *Applied Surface Science*, 2004, 238, 288-294.
- [12] S. Boujday, F. Wünsch, P. Portes, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin: Photocatalytic and Electronic Properties of TiO_2 Powders Elaborated by Sol-Gel Route and Supercritical Drying; *Solar Energy Mater & Solar Cells*, 2004, 83, 421-433.
- [13] J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. J. L. Murray (Editor), ASM International, USA, 1990, pp 211-228. ISBN: 0-87170-248-7.
- [14] M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski: Development of Novel TiO_2 Sol-Gel-Derived Composite and its Photocatalytic Activities for Trichloroethylene Oxidation; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53, 209-219.
- [15] Yu. V. Kolen'ko, A. V. Garshev, B. R. Churagulov, S. Bportes, C. Colbeau-Justin: Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived Titania Coverted into Nanocrystalline Powders by Supercritical Drying; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172, 19-26.
- [16] G. Balasubramanian, D. D Dionysiou, M. T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin, J. M. Laîné: Titania Powder Modified Sol-Gel Process for Photocatalytic Applications; *Journal of Materials Science*, 2003, 38, 823-831.

- [17] C. Guillén, M.A. Martínez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero: Leveling Effect of Sol-Gel SiO₂ Coatings onto Metallic Foil Substrates; *Surface and Coatings Technology*, 2001, 138, 205-210.
- [18] C. J. Brinker, A. J. Hurd: Fundamentals of Sol-Gel dip-coating; *Journal de Physique III France*, 1994, 4, 1231-1242.
- [19] E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, C. Massaro: Preparation and Characterisation of Titania/Hydroxyapatite Composite Coatings Obtained by Sol-Gel Process; *Biomaterials*, 2001, 22, 1425-1431.
- [20] J.b.A. Byrne, B.b.R. Egghins, N. M. D. Brown, B. McKinney, M. Rouse: Immobilisation of TiO₂ Powder for the Treatment of Polluted Water; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17, 25-36.
- [21] J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poullos, S. Sotiropoulos: Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Electrosynthesised Titanium Dioxide Deposits on Stainless Steel Substrates; *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 2076-2087.
- [22] Q. Xu, M. A. Anderson: Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO₂ and ZrO₂ Xerogels; *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77, 1939-1945.
- [23] C. J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science*, Capítulo 13, Academic Press INC, USA, 1990, pp. 787-837. ISBN 0-12-134970-3.
- [24] M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda, A. W. Morawski: Carbon-Modified TiO₂ Photocatalyst by Ethanol Carbonisation; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63, 272-276.
- [25] M. A. Alterach, P. Favilla, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov: Estudio de la Estabilidad de Soles de Óxido de Titanio; 1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales; Bs.As., 2006.
- [26] Y. Takahashi, Y. Matsuoka: Dip-Coating of TiO₂ Films Using a Sol Derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH System; *Journal of Materials Science*, 1988, 23, 2259-2266.
- [27] M. C. Fuertes: Films delgados macro y mesoporosos: arquitecturas supramoleculares para el diseño de materiales avanzados. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Director: Dr. Galo J. de A. A. Soler-Illia. Universidad Nacional De General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto De Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato". República Argentina, 2005.
- [28] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter: Iron-Doped Titania Powders Prepared by a Sol-Gel Method. Part II: Photocatalytic Properties; *Applied Catálisis A: General*, 1999, 178, 191-203.
- [29] J. J. Testa, M. A. Grela, M. I. Litter: Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂; *Langmuir*, 2001, 17, 3515-3517.
- [30] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno: Heterogeneous Photocatalytic Reactions Comparing TiO₂ and Pt/ TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148, 247-255.
- [31] R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez González, M. A. Blesa: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, pp 143-166. ISBN: 987-43-3809-1.
- [32] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, J-M. Lainé: Evaluating the Activities of Immobilized TiO₂ Powder Films for the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47, 73-84.

- [33] H. Y. Ha, M. A. Anderson: Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania; Journal of Environmental Engineering, 1996, 122, 217-221.
- [34] R. J. Candal, W. A. Zeltner, M. A. Anderson: Titanium-Supported Titania Photoelectrodes Made by Sol-Gel Processes; Journal of Environmental Engineering, 1999, 125, 906-912.
- [35] R. J. Candal, W. A. Zeltner, M. A. Anderson: TiO₂-Mediated Photoelectrocatalytic Purification of Water; Journal of Advanced Oxidation Technologies, 1998, 3, 270-276.

Capítulo IV.

***EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA
FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO_2
OBTENIDAS POR ARCOS CATÓDICOS***

OBJETIVOS GENERALES

- Evaluar la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 obtenidos por un arco catódico sobre placas de vidrio a diferentes temperaturas y tratamientos térmicos.
- Comparar la eficiencia fotocatalítica de placas de vidrio recubiertas con TiO_2 por un arco catódico con las preparadas por *dip-coating* a partir de una suspensión de P-25 ($\text{P-25 (H}_2\text{O)5\%}$), sol-gel (*SI*) y sol-gel combinado con el agregado de P-25 en polvo (*SI+P-25(pol)*).

INTRODUCCIÓN

El uso de los arcos catódicos o de baja presión para la producción de recubrimientos superficiales resulta muy atractivo, comparado con otras tecnologías, por su simplicidad, por la alta tasa de evaporación y por las propiedades de los filmes depositados. En los últimos cinco años, se han publicado algunos trabajos sobre recubrimientos de TiO_2 crecidos por esta técnica [1-3].

El proceso básico consiste en generar una descarga eléctrica de alta corriente (~ 100 A) y baja tensión (~ 20 V) entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío. Desde la superficie del cátodo, es eyectado un haz de iones metálicos con energías entre 20 – 100 eV, que contribuyen a alrededor de un 10% de la corriente total [4]. Al ser interceptado el haz por un sustrato, se forman recubrimientos metálicos con una alta tasa de deposición. Si en la cámara se inyecta un gas reactivo a presiones entre 10^{-4} y 10 torr, los iones metálicos se combinan químicamente con el gas y puede ser depositada una gran variedad de compuestos. Las características del recubrimiento obtenido dependen fuertemente de las condiciones del sustrato durante el proceso, en particular, de la temperatura y la polarización empleadas [5, 6].

La técnica de preparación de las películas de TiO_2 cuya actividad fotocatalítica se estudia en este trabajo está detallada en las referencias [7-10]. Dado que la síntesis de los recubrimientos no ha sido realizada por la autora de esta tesis, detallaremos básicamente la obtención y caracterización de los mismos, realizadas por el Grupo de Descargas Eléctricas del Instituto de Física del Plasma (INFIP-CONICET-UBA).

En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo de descarga catiónica empleado.

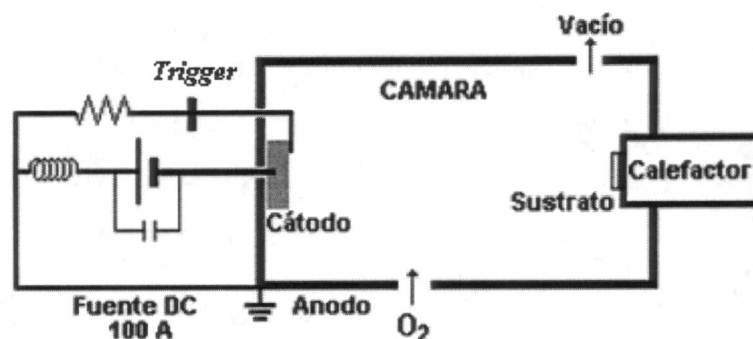


Figura 1. Esquema del equipo del INFIP empleado para la obtención de las películas de TiO_2 . Extraída de [10].

En la Figura 2 se muestran configuraciones típicas de electrodos para este método de deposición. En el caso (a) el sustrato es el ánodo, por lo tanto el mismo debe ser conductor, igual que el recubrimiento. En la configuración (b), el ánodo es un anillo que rodea al cátodo; los electrones se mueven hacia él, mientras que los iones salen eyectados hacia adelante, donde se coloca el sustrato. De esta manera, el sustrato está aislado eléctricamente del ánodo y puede ser de un material no conductor (como el vidrio). La configuración de los electrodos empleada para la síntesis de los recubrimientos estudiados en el presente capítulo es del tipo que se muestra en la Figura 2 (b), con la cámara de vacío actuando como ánodo.

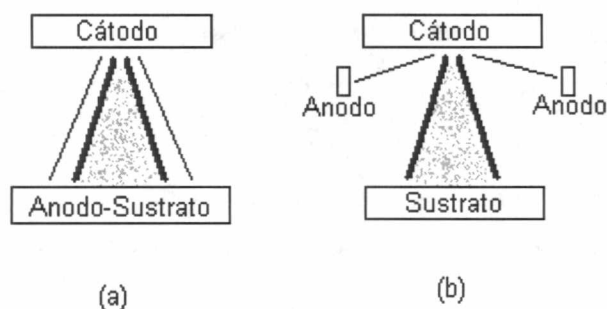


Figura 2. Configuraciones típicas de electrodos para arcos catódicos. La línea delgada representa la trayectoria de los electrones, responsables de la corriente; la línea gruesa, la de los iones metálicos. Extraída de [7].

Las películas se obtuvieron mediante un arco continuo a baja presión en una atmósfera de oxígeno, utilizando un cátodo de titanio. La descarga se realizó entre el cátodo de titanio y la cámara de vacío que, como ya se ha mencionado, actuó como ánodo, empleando una corriente

continua de 100 A y un flujo de entrada de O₂ de 30 sccm*. Se utilizaron sustratos de vidrio de 3 × 3 cm² ubicados frente al cátodo a una distancia de aproximadamente 30 cm. Los mismos fueron colocados sobre un calefactor que permitía variar la temperatura hasta 400 °C con una precisión de 50 °C. Los recubrimientos fueron obtenidos a dos temperaturas distintas: uno a temperatura ambiente, que fue sometido a un tratamiento térmico posterior de 400 °C durante 1 h (a esta muestra la llamaremos 25-400); los otros fueron crecidos directamente a 400 °C, sin y con tratamiento posterior a 400 °C durante 1 h (los llamaremos 400 y 400-400, respectivamente).

La caracterización de estos filmes (detallada en las referencias [7, 11]) consistió básicamente en la observación con un microscopio electrónico de barrido ambiental (MEBA, Philips ElectroScan 2010) y con un microscopio de fuerza atómica (MFA, Nanoscope III Digital-VEECO); las fases presentes fueron identificadas por difracción de rayos X (DRX, difractómetro Philips PW 3710), empleando radiación de CuK α .

Los recubrimientos obtenidos resultaron transparentes con una tonalidad uniforme a inspección visual. Como puede observarse en la Figura 3.A (a) y (b), la superficie de los recubrimientos observada por MEBA resultó completamente uniforme, aún para los mayores aumentos (10000 X), con pequeñas gotas, típicas de esta técnica de deposición [7, 12], y de diámetro máximo del orden de 500 nm.

En la Figura 3.B se pueden ver imágenes de MFA de las muestras (a) 25-400 y (b) 400. La primera presenta granos entre 50 y 80 nm, y la segunda entre 15 y 30 nm.

El análisis por DRX mostró que el film obtenido a temperatura ambiente (25-400) es amorfo, y cristaliza en fase anatasa durante el tratamiento térmico posterior (Figura 3.C (a)), mientras que el recubrimiento depositado a 400 °C (400) crece completamente cristalizado en fase anatasa (Figura 3.C (b)). Se obtuvieron recubrimientos de TiO₂ sin que se detectara por DRX la presencia de titanio puro o de otros óxidos [7, 10].

* *standard cubic centimeter per minute* (cm³/min).

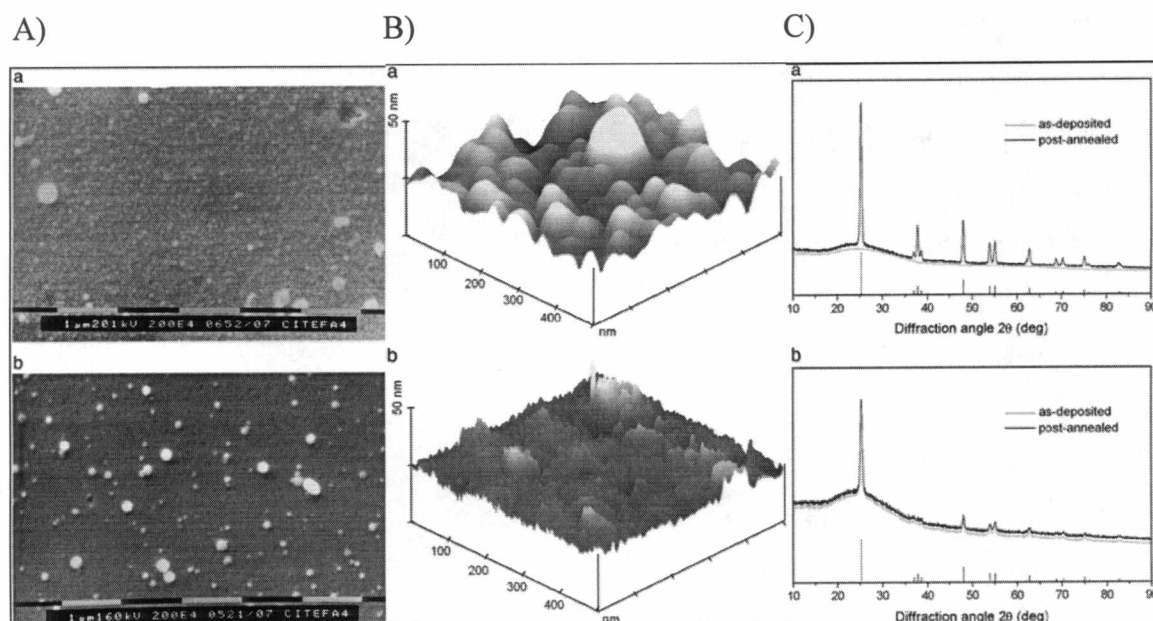


Figura 3. Micrografías MEBA y de MFA y espectros XRD de las muestras: a) 25-400 y b) 400. Figuras extraídas de [7]

En el presente trabajo se realizaron, en primer lugar, experimentos fotocatalíticos con las placas recubiertas por descarga arco para verificar si presentaban actividad fotocatalítica; para ello, se realizaron experimentos de degradación de 4-CP y de reducción de Cr(VI) en presencia de ácido cítrico y EDTA. Como se comprobó que funcionaban con relativa eficiencia para esta aplicación, se decidió compararlas con placas recubiertas por sol-gel (*SI*) y sol-gel combinado con el agregado de P-25 (*SI+P-25(pol)*) (descriptas en el Capítulo III y que habían dado mejores resultados fotocatalíticos). Las diferencias de actividad fueron analizadas a partir de la cantidad de TiO₂ depositada y de algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales, tales como la transmitancia difusa, *band-gap* y fases cristalinas observadas por DRX. Adicionalmente, se evaluó comparativamente la adherencia de los recubrimientos, mediante ensayos de *scratch*.

i. DESARROLLO EXPERIMENTAL

i.1. Materiales y equipamiento

A los materiales descriptos en los capítulos anteriores, deben sumarse los siguientes:

- Sustratos de vidrio de 5,32 cm² y 3 mm de espesor recubiertos en una sola cara con TiO₂ por el procedimiento resumido en la Introducción del presente capítulo.

- Sustratos de vidrio de 5,32 cm² y 3 mm de espesor recubiertos en una sola cara con TiO₂ por impregnación a partir de una suspensión de P-25 (*P-25 (H₂O)5%*), por sol-gel (*SI*) y sol-gel combinado con P-25 (*SI+P-25(pol)*) preparados como se ha descrito en el Capítulo III pero con tratamientos térmicos de 1 h a 400 °C (ver Sección i.2).
- Ácido cítrico (Riedel de Haën).

Los equipos empleados para la caracterización de los recubrimientos se detallan en la sección correspondiente (Sección i.3).

i.2. Preparación de los fotocatalizadores

Para comparar la eficiencia fotocatalítica se recubrieron placas de vidrio con una capa de TiO₂ por *dip-coating* (3,3 mm/seg) a partir de las siguientes suspensiones o soles:

- una suspensión de TiO₂ Degussa P-25 (5% p/v en agua, pH 2,5 ajustado con HClO₄ 1 M). Esta muestra se llamará *P-25*.
- un sol obtenido agregando al precursor Ti(O-iC₃H₇)₄ gota a gota una solución de C₂H₅OH, H₂O y HCl en la relación molar 18:2:0,08:1, manteniendo agitación magnética. Esta muestra se llamará *SI*.
- una suspensión de TiO₂ Degussa P-25 (5% p/v en el *SI*). El agregado de P-25 en polvo se realizó lentamente, mientras el sol era vigorosamente agitado para evitar la formación de aglomerados. Luego se sonicó el sol compuesto durante 5 min. Esta muestra se llamará *SI+P-25(pol)*.

En todos los casos, luego de impregnar las placas por *dip-coating*, se retiró la suspensión depositada de una de las caras para que sólo una cara quedara cubierta (análogamente a las depositadas por descarga arco), se las secó en estufa a 75 °C durante 24 h y se las calcinó en una mufla a 400 °C durante 1 h.

i.3. Caracterización de los fotocatalizadores

Los análisis de DRX se realizaron con un difractómetro Philips PW 3710 con longitud de onda CuK α , empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de 1°.

Las mediciones de transmitancia difusa[†] se realizaron empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV3101PC en el rango 300-800 nm con un ángulo de incidencia de 8°.

La cantidad de TiO₂ fijada a las placas fue determinada gravimétricamente. El procedimiento consistió en pesar las placas antes y después de recubrirlas (ver Capítulo III, Sección i.3).

Los valores de la cantidad de TiO₂ depositada se emplearon para calcular la concentración de la suspensión de P-25 equivalente y comparar su eficiencia fotocatalítica con la del TiO₂ soportado.

La adherencia de los recubrimientos se evaluó a partir de ensayos de rayado, realizados con un equipo CSEM REVESTEST, punta de diamante Rockwell C de 0,2 mm de radio, en las mismas condiciones que en el Capítulo III (Sección i.3), esto es, con una carga variable de 2 N/mm y hasta una carga máxima de 10 N. Los daños resultantes en el recubrimiento se inspeccionaron visualmente con un microscopio óptico Reichert.

i.4. Experimentos fotocatalíticos bajo luz artificial

Los experimentos fotocatalíticos que se describirán a continuación con 4-CP y con Cr(VI)-cítrico se realizaron con las muestras 400, 25-400 y P-25, mientras que los experimentos con Cr(VI)-EDTA se realizaron con las muestras 400, 25-400, 400-400, P-25, SI y SI+P-25(pol).

i.4.1. Ensayo de fotocatálisis con 4-CP realizado a las placas recubiertas con TiO₂

Previamente a los ensayos de fotocatálisis, las placas fueron lavadas con abundante agua y se secaron en estufa a 75 °C durante 24 h.

Se realizó el mismo ensayo que en el caso de las esferas (Capítulo II, Sección A.i.4.1) y placas (Capítulo III, Sección i.4.1), colocando una placa de 5,32 cm² de área expuesta a la luz UV en placas de Petri conteniendo 30 ml de 4-CP 2.10⁻⁴ M, pH 3 (HClO₄ 1 M).

Se tomaron muestras de 0,5 ml a cada hora de irradiación durante 3 h.

La variación de la concentración de 4-CP se siguió por espectrofotometría de la muestra diluida 1/10.

[†] El equipo empleado permitía medir transmitancia difusa y transmitancia total. Al realizarse ambas mediciones sobre una misma muestra (25-400), se obtuvieron espectros muy similares, por lo cual sólo se realizaron mediciones de transmitancia difusa para el resto de las muestras.

i.4.2. Ensayo de fotocátalisis con Cr(VI)-ácido cítrico realizado a las placas recubiertas con TiO₂

Estos ensayos se realizaron en las mismas condiciones que los anteriores, pero empleando como contaminante modelo una solución $4 \cdot 10^{-4}$ M de dicromato de potasio que contenía 10^{-3} M de ácido cítrico, en una relación de concentraciones molar $R = [\text{ácido cítrico}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$, ajustada a pH 2 con HClO₄ 1 M.

Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectroscopía UV midiendo la absorbancia a 352 nm de la muestra diluida 1/10.

i.4.3. Ensayo de fotocátalisis con Cr-EDTA realizado a las placas recubiertas con TiO₂

En estos ensayos (al igual que en el Capítulo III, Sección i.4.3), se utilizó como contaminante modelo una solución (30 ml) $4 \cdot 10^{-4}$ M de dicromato de potasio conteniendo 10^{-3} M de EDTA, $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$, ajustada a pH 2 con HClO₄ 1 M, y se siguieron los cambios en la concentración de Cr(VI) por espectroscopía UV a 352 nm de la muestra diluida 1/10.

i.4.4. Ensayo de fotocátalisis realizado a las suspensiones equivalentes de TiO₂ Degussa P-25

Se calculó por diferencia de peso la cantidad de TiO₂ adherida a la placa recubierta con P-25 y, teniendo en cuenta que en los experimentos catalíticos se habían usado 30 ml, se preparó una suspensión de 0,002 g/l en cada contaminante a irradiar (4-CP, Cr(VI)-ácido cítrico, Cr(VI)-EDTA), que se irradió en las mismas condiciones que las placas, filtrando las muestras para medir la absorbancia (ver Capítulo A.i.4.2).

Para la comparación con las placas recubiertas con TiO₂ por sol-gel y sol-gel combinado con P-25, se irradió una suspensión de 0,03 g/l (cantidad equivalente a la soportada en la placa *SI+P-25(pol)* que había dado mejores resultados fotocatalíticos) en una solución de Cr(VI)-EDTA.

También se realizaron comparaciones con suspensiones de P-25 1 g/l para cada contaminante dado que ésa es la concentración empleada típicamente en los experimentos fotocatalíticos con TiO₂ en suspensión.

ii. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ii.1. Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas depositadas por descarga arco en la remoción de diferentes compuestos contaminantes

Para comparar la eficiencia fotocatalítica de las placas recubiertas por descarga arco, se empleó la muestra *P-25* como control. Las muestras de TiO_2 soportado y las suspensiones de *P-25* se irradiaron simultáneamente. Se evaluó la actividad fotocatalítica para la oxidación del 4-CP y para la reducción de Cr(VI) tanto en presencia de ácido cítrico como en presencia de EDTA.

ii.1.1. Fotocatálisis con 4-CP

En la Figura 4 puede observarse que la muestra *25-400* da resultados similares a la recubierta con *P-25* (13% de remoción) al cabo de 3 horas. La eficiencia de la muestra *400* es algo menor. Se ve también, una vez más, que la inmovilización de *P-25* en el soporte resulta en una considerable pérdida de eficiencia cuando se la comparó con la suspensión de 0,002 g/l, cantidad equivalente a la que había sobre la placa.

Con la suspensión de *P-25* de 1 g/L se consigue remoción completa del 4-CP a los 60 min de irradiación.

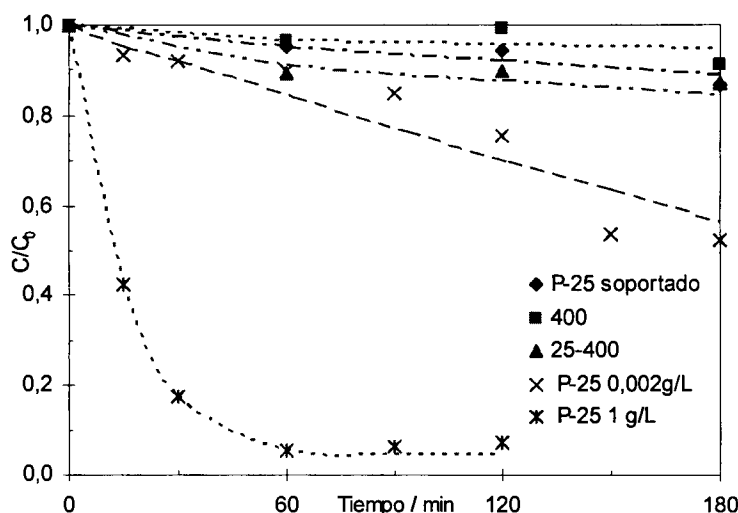


Figura 4. Experimentos fotocatalíticos de degradación de 4-CP bajo irradiación UV con 2 placas recubiertas de TiO_2 por descarga arco (*400* y *25-400*), 1 placa recubierta a partir de una suspensión de *P-25* 5% en agua (*P-25*) y suspensiones de *P-25* 0,002 y 1 g/l. Condiciones: $[\text{4-CP}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; pH 3; 1 muestra por placa de Petri; $I = 5800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

ii.1.2. Fotocatálisis con Cr(VI)-ácido cítrico

Los ensayos con Cr(VI) se realizaron para evaluar la eficiencia en reacciones de reducción. Se utilizó el sistema con ácido cítrico debido a que en esas condiciones se acelera la reacción y permite visualizar los cambios con facilidad [13].

Como puede observarse en la Figura 5, las 3 muestras presentan eficiencias similares en este sistema (del orden del 25% de remoción de Cr(VI)), e incluso es menor la diferencia con la actividad del TiO₂ en suspensión (0,002 g/l) que en el caso de la degradación del 4-CP.

En el sistema Cr(VI)-ácido cítrico se consigue reducción completa del Cr(VI) con la suspensión de P-25 1 g/L aproximadamente a los 40 min de irradiación.

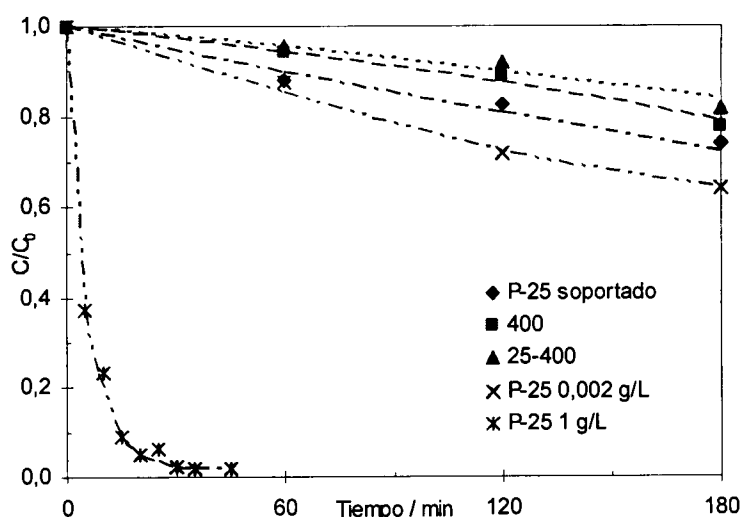


Figura 5. Experimentos fotocatalíticos de degradación de Cr(VI) en presencia de ácido cítrico bajo irradiación UV realizados con las muestras P-25, 400 y 25-400 y suspensiones de P-25. Condiciones: $[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $R = [\text{ác. cítrico}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$; $\text{pH } 2$; $I = 5100 \mu\text{W/cm}^2$.

ii.1.3. Fotocatálisis con Cr(VI)-EDTA

Como puede observarse en la Figura 6, la cinética de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA es muy elevada y permite ver con claridad las diferentes eficiencias fotocatalíticas de las distintas placas [14].

En este caso, se ensayó la actividad fotocatalítica de la muestra 400-400 para evaluar la influencia del tratamiento térmico posterior a la deposición a alta temperatura. La eficiencia de esta muestra fue menor que las obtenidas por las demás, es decir que el tratamiento a 400 °C no

mejora la actividad fotocatalítica en el caso de la muestra crecida a 400 °C, sino que la eficiencia es incluso levemente menor.

La muestra 400-400 da un porcentaje de remoción de Cr(VI) de 40% a los 360 min, la 400 44% y la 25-400 53%, lo cual puede atribuirse en parte a la mayor masa de TiO₂ depositada en esta última muestra (0,067 frente a 0,03 mg/cm², como se verá en la Tabla 3).

En la Figura 6 también se presentan resultados de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA realizados con P-25 en suspensión en la concentración correspondiente a la de la placa P-25. Una vez más, se observa claramente la disminución de la eficiencia de P-25 al soportarlo. P-25 da 63% de remoción en comparación con P-25 0,002 g/l que da 75% a los 360 min de irradiación.

También se presenta la curva de remoción correspondiente a una suspensión de P-25 1 g/l, con la que se logra remoción completa de Cr(VI) a los 30 min de irradiación.

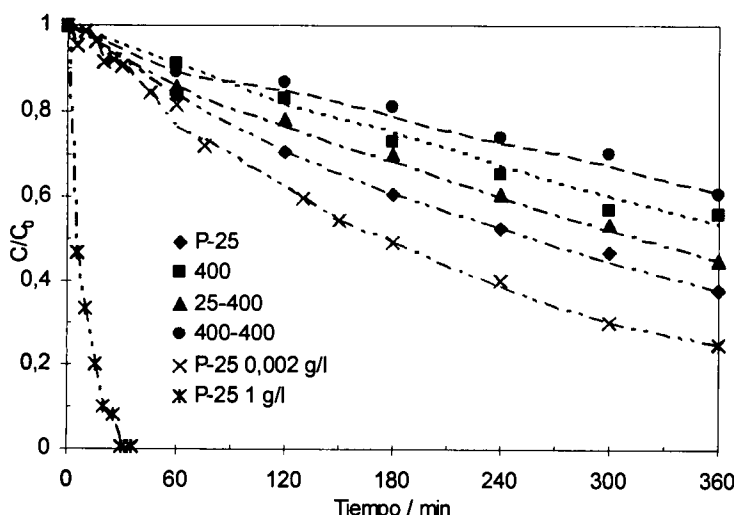


Figura 6. Experimentos fotocatalíticos de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo irradiación UV realizados con las muestras P-25, 400, 25-400, 400-400 y suspensiones de P-25 (0,002 y 1 g/l). Condiciones:

$$[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}; R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25; \text{pH } 2; I = 5000 \mu\text{W/cm}^2.$$

ii.2. Comparación de películas de TiO₂ sobre vidrio depositadas por tres técnicas diferentes

Como ya se ha mencionado previamente en la Introducción del capítulo, a los efectos de hacer las comparaciones entre las películas de TiO₂ depositadas por las diferentes técnicas, se eligieron las muestras del Capítulo III que dieron los mejores resultados fotocatalíticos y se

prepararon muestras con una sola capa y con tratamiento térmico de 1 h a 400 °C (para comparar con las muestras depositadas por arcos catódicos).

ii.2.1. Propiedades ópticas

ii.2.1.1. Transmitancia difusa

Conviene mencionar que las muestras depositadas por descarga arco y la *SI* eran transparentes, mientras que las muestras *P-25* y *SI+P-25(pol)* son blancas y opacas debido a la presencia de las partículas de P-25 en las mismas.

En la Figura 7 se muestran los espectros de transmitancia de cada película. En todos los casos, la transmitancia (*T*) cae abruptamente a longitudes de onda menores que 400 nm debido a la absorción UV por el TiO₂. Las curvas correspondientes a las películas depositadas por arcos catódicos (400, 25-400, 400-400) y la depositada por sol-gel (*SI*) presentan una serie de crestas y valles que pueden ser atribuidos a la interferencia de los frentes reflejados en cada cara del filme. Los efectos de interferencia desaparecen si el espesor del filme no es uniforme, y la curva de transmitancia, en ese caso, presenta sólo la caída en el UV [15], tal como se observa en los espectros de las películas que contienen partículas de P-25 (*P-25* y *SI+P-25(pol)*).

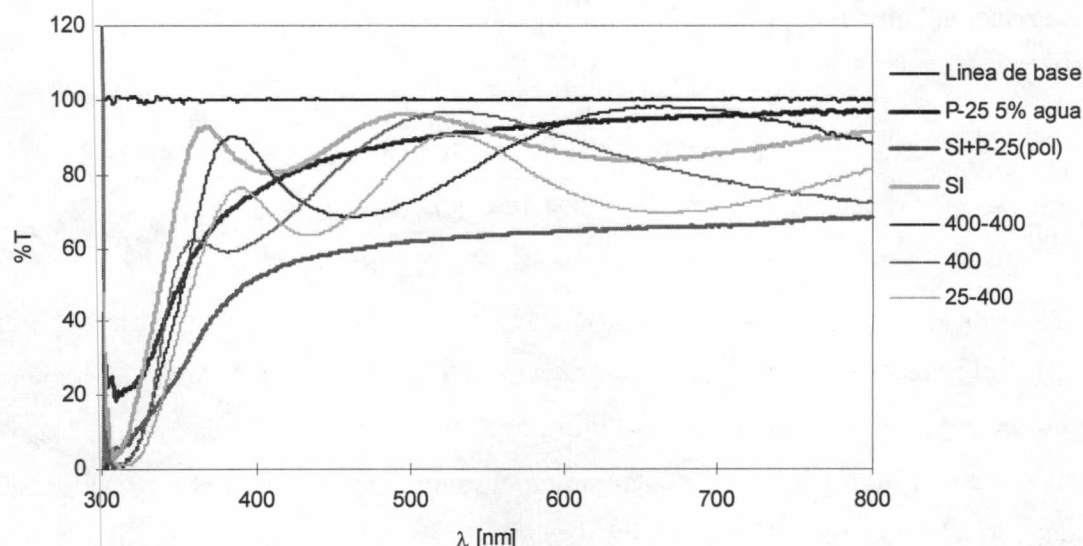


Figura 7. Espectros de transmitancia difusa de las muestras preparadas por descarga arco y otras presentadas en esta tesis.

También en la Figura 7 se observa que a $\lambda > 360$ nm la transmitancia media de las muestras fue de aproximadamente 60% en la *SI+P-25(pol)*, 80% en la muestra *25-400*, 85% en las muestras *400*, *400-400* y *SI* y superior al 90% en la *P-25*.

A partir de estas mediciones, se determinaron los *band-gap* (E_g) de los filmes y se estimaron los espesores de las películas de las muestras que presentaron interferencia.

ii.2.1.1.1. Cálculos de *band-gap*[‡]

Cuando un haz de luz incide sobre un sólido, una fracción A es adsorbida, una fracción T es transmitida y una fracción R es reflejada:

$$I = A + T + R \quad (1)$$

En la literatura se indica que el *band-gap* puede obtenerse a partir de la variación de $(\alpha E)^{1/2}$ con E [16], donde α es el coeficiente de absorción y E la energía de la radiación ($h\nu = hc/\lambda$). En la región UV ($\lambda \leq 400$), el filme absorbe la radiación y la transmitancia decrece linealmente; el *band-gap* se calcula en la intersección de la recta con el eje de las abscisas, es decir, $E_g = -\text{pendiente}/\text{ordenada al origen}$.

La relación entre T y α está dada por la siguiente fórmula [17]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \left[1 + \left(\frac{k}{n} \right)^2 \right] \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2)$$

donde n es el índice de refracción, k el coeficiente de extinción (parte imaginaria del índice de refracción), d el espesor del filme y R es la reflectancia. Como el término $(k/n)^2$ del numerador y el término negativo del denominador son despreciables frente a 1, dado que los valores reportados en la literatura para k se encuentran en el rango de 1 a 10^{-6} [12] y considerando $R < 0,2$ (de acuerdo a los valores calculados a partir de T), la fórmula queda reducida a:

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

[‡] Colaboración con el Grupo de Física del Plasma (INFIP-UBA).

Entonces, α se define como:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad (4)$$

d es el espesor de la película, por lo que es una constante que cambia la escala de α y si R es pequeño queda la conocida fórmula de cálculo de α :

$$\alpha = -\ln(T) \quad (5)$$

En este caso se calculó R como $1 - T$ en la región donde no hay absorción. Para las muestras que tienen picos de interferencia se empleó el valor de transmitancia media.

El cálculo de α se realizó según la Ecuación 4 y se hizo el mencionado ajuste de $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E para determinar el *band-gap*. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de *band-gap* calculados a partir de la transmitancia ($\pm 2\%$).

<i>Muestra</i>	<i>E_g [eV]</i>
<i>P-25</i>	3,08
<i>SI+P-25(pol)</i>	3,15
<i>SI</i>	3,54
<i>400-400</i>	3,43
<i>400</i>	3,46
<i>25-400</i>	3,38

Los valores teóricos de *band-gap* de anatasa y rutilo encontrados en la bibliografía son respectivamente 3,2 eV, (correspondiente a una longitud de onda UV de 385 nm) y 3,0 eV (correspondiente a una longitud de onda UV de 410 nm) [18].

En la Tabla 1 se observa que los valores de *band-gap* correspondientes a las muestras obtenidas por descarga arco coinciden entre sí, mientras que el de la *SI* es mayor y los de las muestras que contienen P-25 (*P-25* y *SI+P-25(pol)*) son marcadamente menores. El valor de *band-gap* de P-25 puro (75% anatasa y 25% rutilo), si bien es intermedio entre los valores teóricos de anatasa y rutilo, se esperaría que fuera más cercano a 3,2 eV, que es el valor correspondiente a la anatasa, debido a la mayor proporción de esta fase. Sin embargo el valor de E_g calculado para el P-25 coincide con el obtenido por Bickley y col. a partir de medidas de reflectancia difusa [19]. El valor de *SI+P-25(pol)* resultó intermedio entre los valores

correspondientes al *SI* y al P-25 que lo componen (pero más cercano al de P-25).

Los valores correspondientes a las muestras 400, 25-400, 400-400 y *SI*, si bien presentan solamente la fase anatasa en su composición, tienen menor valor absoluto que el teórico para esta fase, probablemente porque, para diámetros de partículas menores que 10 nm, el E_g disminuye con el aumento del tamaño de las partículas [20].

ii.2.1.1.2. Cálculo del espesor de las películas

A partir del análisis de los máximos y mínimos de interferencia observados en los gráficos de transmitancia vs. λ , puede estimarse el espesor de los filmes. La ecuación básica para las franjas de interferencia es [15]:

$$2nd = m\lambda \quad (6)$$

donde n es el índice de refracción del filme, d el espesor, λ la longitud de onda de la luz incidente y m es un número entero o semientero, según si indica el orden del máximo o mínimo de interferencia. Para obtener el espesor, se debe conocer el índice de refracción y viceversa.

En general, n depende de λ , considerando una dependencia de la forma [21]:

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{1+a_1}{1+\frac{a_2}{\lambda^2}}} \quad (7)$$

donde a_1 y a_2 son parámetros de ajuste; se considera que n no varía en más del 10% dentro del rango de longitudes de onda consideradas.

Considerando $n = 2,52$ (valor de tablas para anatasa en el espectro visible [21]), se puede obtener d . Este resultado sirve como una estimación del espesor; para una determinación más precisa y exacta es necesario medir, con otro método, el índice de refracción, para conocer su valor y su dependencia con la longitud de onda.

Se puede obtener una estimación del espesor a partir de la separación entre dos máximos consecutivos mediante la relación (8) [15]:

$$d = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2n(\lambda_m - \lambda_{m+1})} \quad (8)$$

siempre considerando que n no varía apreciablemente con λ .

En la Tabla 2 se muestran los valores calculados de los espesores de las películas de las cuatro muestras que presentaron picos de interferencia en la Figura 7. Puede observarse que todos están entre 180 y 300 nm. Entre las depositadas por descarga arco resultaron más delgadas las películas con tratamiento térmico posterior (400-400 y 25-400), en tanto la crecida directamente a 400 °C es la de mayor espesor y la que más se acerca a la depositada por sol-gel (SI).

Tabla 2. Espesores de las películas.

<i>Muestra</i>	<i>Espesor [nm]</i>
<i>SI</i>	275
<i>400-400</i>	184 [§]
<i>400</i>	296 [§]
<i>25-400</i>	215 [§]

ii.2.1.2. Cantidad de TiO₂ adherida

La Tabla 3 presenta la cantidad de TiO₂ adherida a cada muestra. Puede observarse que la cantidad de TiO₂ depositada en la 25-400 duplica a la cantidad presente en las 400 y 400-400. En general, entre las muestras depositadas por descarga arco, las cristalizadas durante la deposición tuvieron menos masa que las cristalizadas mediante tratamiento térmico.

Como los espesores calculados a partir del análisis de los máximos y mínimos de interferencia en la transmisividad son similares (Tabla 2), y los valores de cantidad de TiO₂ son diferentes, se concluye que las películas tienen distinta densidad.

Comparando con los valores de cantidad de TiO₂ adherida a las muestras depositadas por impregnación directa de P-25, sol-gel y sol-gel combinado con P-25, se observa que la que presenta mayor cantidad de TiO₂ es la SI+P-25 (pol), la P-25 es la que tiene menos y la SI tiene una cantidad similar a las depositadas por descarga arco.

Con el valor de cantidad de TiO₂ y el volumen de solución del contaminante irradiado (30 ml), se determinó la concentración de la suspensión de P-25 equivalente, que se presenta en la última línea de la Tabla 3.

[§] Calculado por el grupo de Física del Plasma (INFIP-UBA).

Tabla 3. Cantidades de TiO₂ depositados en cada placa y concentración de suspensión de P-25 equivalente a cada caso.

<i>1 capa 1h 400 °C</i>	<i>SI</i>	<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>P-25</i>	<i>400**</i>	<i>25-400**</i>	<i>400-400**</i>
<i>Cantidad de TiO₂ [mg/cm²]</i>	0,054	0,181	0,011	0,030	0,067	0,033
<i>Cantidad irradiada de TiO₂ [mg]</i>	0,287	0,963	0,060	0,159	0,356	0,175
<i>Concentración de suspensión de P-25 equivalente [g/L]</i>	0,009	0,032	0,002	0,005	0,012	0,006

ii.2.1.3. Identificación de fases cristalinas por DRX

En la Figura 8 se muestran los difractogramas de todas las muestras. Puede verse que la única fase presente en las depositadas por descarga de arco es la anatasa.

De las muestras depositadas por *dip-coating*, puede observarse (como ya se ha mencionado en el Capítulo III, con relación a difractogramas de polvos) que la *SI* presenta solamente la fase anatasa, mientras que las otras dos muestras (P-25 y SI+P-25(pol)) presentan además la fase rutilo.

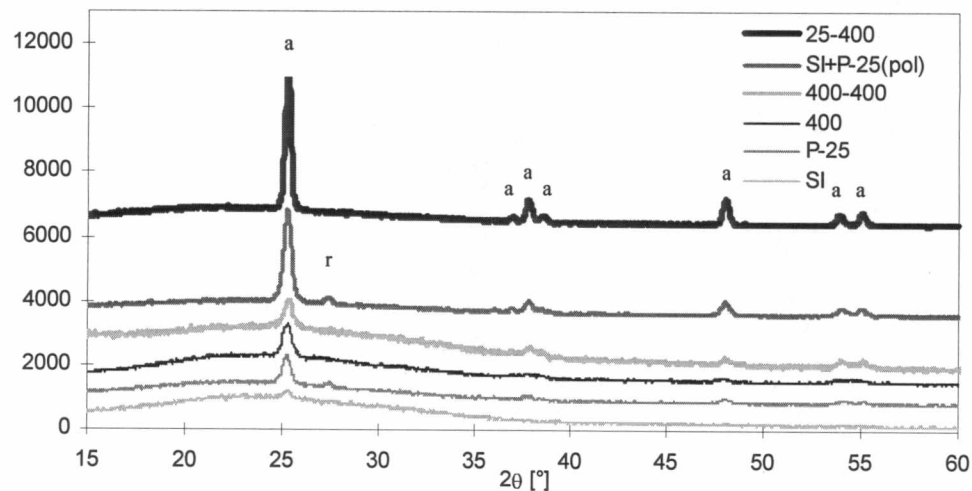


Figura 8. Difractograma de los recubrimientos de TiO₂ depositados por las diferentes técnicas: descarga de arco, inmersión por *dip-coating*, sol-gel, y sol-gel combinado.

** Valores determinados gravimétricamente por el grupo de Física del Plasma (INFIP-UBA).

ii.2.2. Eficiencia fotocatalítica en la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA

Resulta conveniente mostrar en la Figura 9 la comparación de la eficiencia fotocatalítica de la muestra *SI+P-25(pol)* tratada durante 1 h a 500 °C (tratamiento empleado en el Capítulo III) y la misma muestra tratada 1 h a 400 °C (que se utiliza para la comparación en el presente Capítulo). Puede observarse que las actividades fotocatalíticas de ambas muestras son muy similares.

En la misma Figura 9 también se presentan resultados de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA realizados con P-25 en suspensión en la concentración correspondiente a la placa *SI+P-25(pol)* (0,03 g/l). *SI+P-25(pol)* da 80% de remoción a los 360 min, en relación con *P-25* 0,03 g/l, que alcanza la remoción completa a los 180 min. Una vez más, es conveniente mencionar que la concentración equivalente de TiO₂ corresponde a la cantidad total de TiO₂ depositado, que no solamente es P-25 presente sino que en parte es anatasa pura.

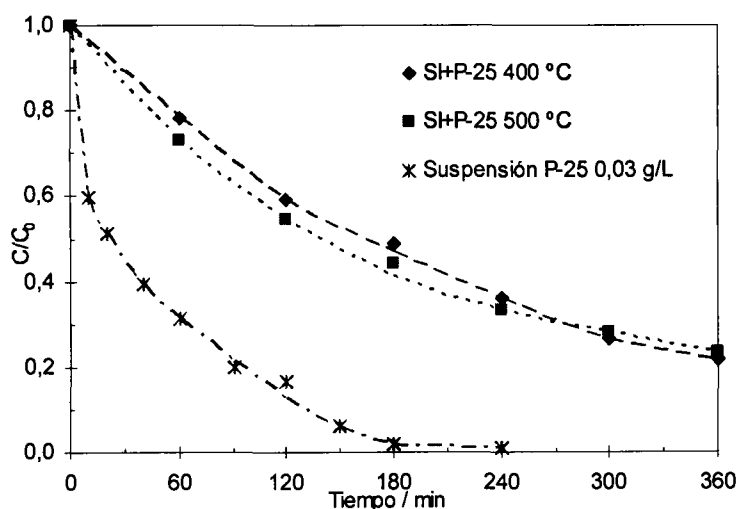


Figura 9. Experimentos fotocatalíticos de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo irradiación UV realizados con las placas recubiertas con *SI+P-25(pol)* con diferente temperatura de tratamiento térmico y una suspensión de P-25 equivalente de 0,03 g/L. Condiciones: $[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$; pH 2; $I = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En la Figura 10 se muestra la comparación de eficiencias fotocatalíticas de placas recubiertas con TiO₂ por las tres técnicas: descarga arco a 3 temperaturas, inmersión por *dip-coating* en una suspensión de P-25, sol-gel (*SI*) y sol-gel combinado con P-25 (*SI+P-25(pol)*).

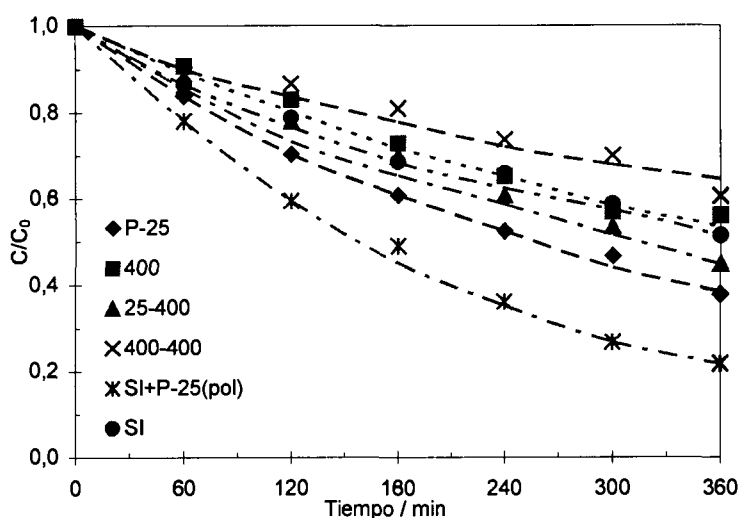


Figura 10. Experimentos fotocatalíticos de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo irradiación UV realizados con las placas y suspensiones de P-25. Condiciones: $[\text{Cr(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $R = [\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$; pH 2; $I = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Puede observarse que la curva de respuesta fotocatalítica de *SI* es intermedia entre la de la 400 y la 25-400, lo que coincide con la cantidad de TiO_2 adherido (Ver Tabla 3). No se puede extraer otra conclusión en relación con otras propiedades de las muestras, que son anatasa pura en todos los casos.

Entre las depositadas por descarga de arco, la muestra que presenta mayor actividad es la 25-400, lo que se debería a la mayor cantidad de TiO_2 (con la ventaja de haber sido depositada en el mismo tiempo que las otras muestras de descarga de arco).

Las muestras que contienen P-25 son las de mayor actividad. La elevada eficiencia de la muestra *P-25* (que presenta menor cantidad de TiO_2 depositado de acuerdo a la Tabla 3) puede atribuirse a la peculiar reactividad intrínseca del TiO_2 Degussa P-25 [22]. En cuanto a la *SI+P-25(pol)*, que presenta relativamente alta actividad, la misma puede deberse a una combinación de la cantidad de TiO_2 adherida y la mencionada reactividad del P-25.

ii.2.3. Resumen de resultados fotocatalíticos

En la Tabla 4 se muestra un resumen de los resultados fotocatalíticos en la degradación de las soluciones de 4-CP, Cr(VI)-cítrico, Cr(VI)-EDTA, de todas las películas comparadas en el presente capítulo.

Tabla 4. Tabla resumen de resultados fotocatalíticos de todos los recubrimientos con todos los contaminantes empleados.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Cantidad irradiada TiO₂ [mg]</i>	<i>% remoción 4-CP 3h</i>	<i>% remoción Cr(VI)-cítrico 3h</i>	<i>% remoción Cr(VI)-EDTA 3h</i>	<i>% remoción Cr(VI)-EDTA 6h</i>
<i>400</i>	<i>0,159</i>	<i>9</i>	<i>22,6</i>	<i>27,3</i>	<i>44,2</i>
<i>25-400</i>	<i>0,356</i>	<i>12,8</i>	<i>18,5</i>	<i>30,2</i>	<i>55,4</i>
<i>400-400</i>	<i>0,175</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>19,1</i>	<i>39,7</i>
<i>SI</i>	<i>0,287</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>31,7</i>	<i>48,7</i>
<i>SI+P-25(pol)</i>	<i>0,963</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>51,2</i>	<i>78,4</i>
<i>P-25</i>	<i>0,060</i>	<i>12,8</i>	<i>25,9</i>	<i>39,3</i>	<i>62,4</i>

Puede observarse en la Tabla 4 que en el caso del 4-CP, la 25-400 dio el mismo porcentaje de remoción que la P-25 empleada como control. En la reducción de Cr(VI) en presencia de ácido cítrico, la P-25 fue más eficiente y entre las depositadas por descarga de arco, la mejor resultó la 400. Para la degradación de Cr(VI) en presencia de EDTA (solución contaminante con la que se compararon todas las muestras) resultó más eficiente la SI+P-25(pol) seguida de la P-25, la SI, y finalmente las depositadas por descarga de arco, entre las que resultó mejor la 25-400, que presenta mayor cantidad de TiO₂.

Conviene distinguir que los valores presentados en la Tabla 4, para SI, SI+P-25(pol) y P-25 no coinciden con los presentados en el Capítulo III (Sección ii.2.11, Tabla 16) debido a que en el presente capítulo las placas tienen una sola capa de recubrimiento y con tratamiento térmico de 1 h a 400 °C, mientras que en el Capítulo III para la reducción de Cr(VI) se utilizaron placas con 2 capas tratadas 1 h a 500 °C, que presentaban mayor cantidad de TiO₂ adherida, razón por la cual los valores de remoción fueron más elevados en este último caso.

A partir de los valores de la Tabla 4 resulta interesante la comparación de los sistemas Cr(VI)-ácido cítrico y Cr(VI)-EDTA. Puede observarse que para el mismo tiempo de irradiación (3 h), con el sistema Cr(VI)-EDTA se obtienen mejores resultados de reducción de Cr(VI). Esto indica que el EDTA es un mejor agente sinérgico que el ácido cítrico, lo cual se debe a su mayor poder reductor [13, 23]. Con este mismo sistema al prolongar la irradiación a 6 h se consiguen muy buenos porcentajes de reducción y con algunas horas más se podría alcanzar la reducción completa.

ii.2.4. Adherencia de los recubrimientos

Nuevamente, como en el Capítulo III, la determinación del punto de falla en el ensayo de rayado resultó complicada debido a la heterogeneidad de morfología de los recubrimientos.

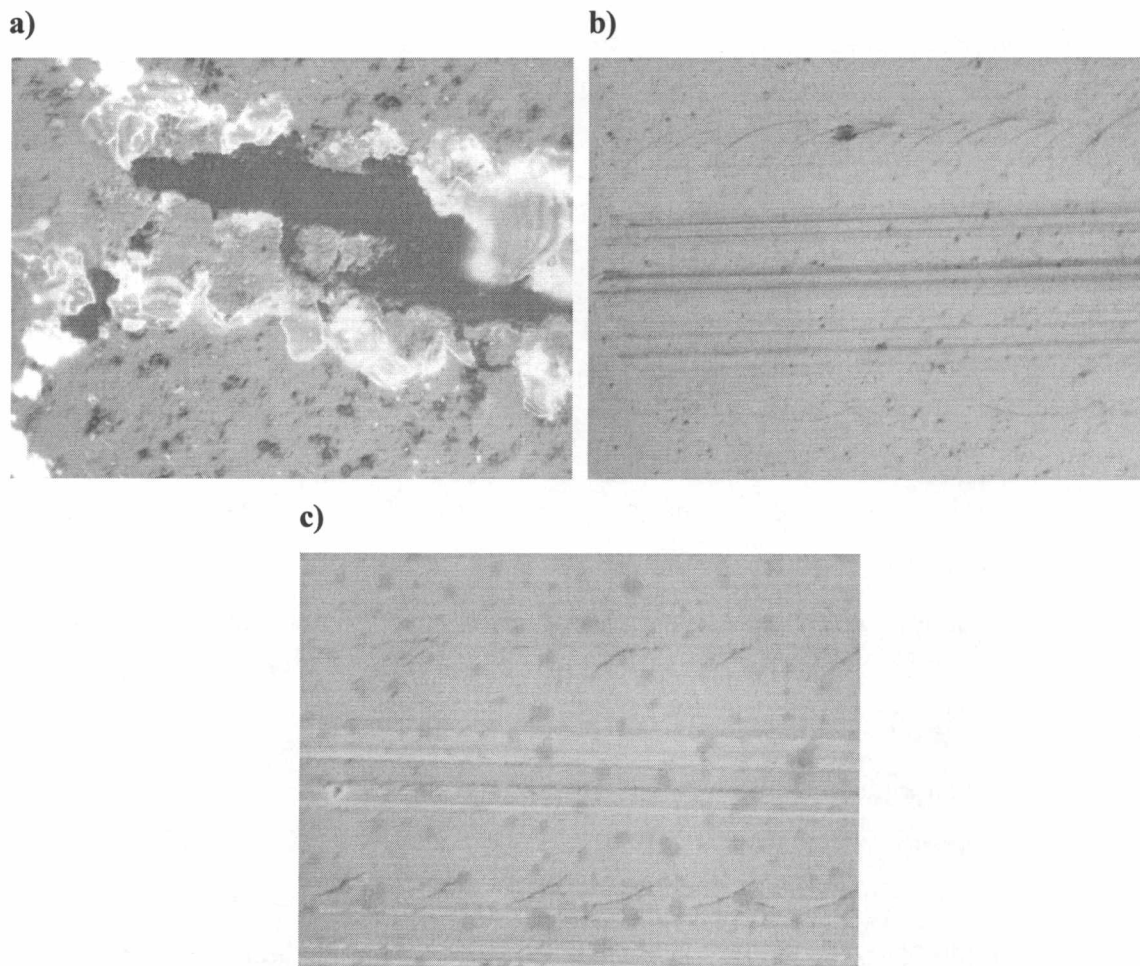


Figura 11. Micrografías ópticas luego de los ensayos de rayado (500 X): a) 25-400; b) 400-400; c) 400.

En las micrografías ópticas de la Figura 11 se observa que el recubrimiento de la muestra 25-400 (a) se desprende del sustrato desde el comienzo de la raya, por lo que su resistencia a la falla por *scratch* es nula; en cambio, los recubrimientos que crecen cristalinos a 400°C ((b) y (c)) no evidencian ningún tipo de falla a lo largo de toda la raya, es decir, resistieron hasta la carga máxima aplicada (10 N).

Tabla 5. Carga crítica correspondiente a cada recubrimiento en el ensayo de *scratch*.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Carga Crítica (N)</i>
<i>P-25</i>	<i>0-0,2 [24]</i>
<i>SI</i>	<i>0,2-0,9</i>
<i>SI+P-25(polvo)</i>	<i>≥ 10 (con fisuras)</i>
<i>25-400</i>	<i>0</i>
<i>400-400</i>	<i>≥ 10 (sin fisuras)</i>
<i>400</i>	<i>≥ 10 (sin fisuras)</i>

En el Capítulo III se mencionó que, si bien se consiguió mejorar la resistencia al rayado con el *SI+P-25(pol)* respecto del *P-25* solo, este recubrimiento fallaría por cohesión debido a las fisuras que presenta. Esto no ocurre en los recubrimientos depositados por arcos catódicos a alta temperatura, que no presentan ningún tipo de fisuras en su superficie.

CONCLUSIONES

En el presente capítulo hemos evaluado la respuesta fotocatalítica de películas de TiO_2 sintetizadas por un arco catódico en comparación con recubrimientos vía sol-gel, sol-gel combinado con P-25 y P-25 sólo.

Con las películas de TiO_2 sintetizadas mediante un arco catódico se obtuvieron buenos resultados de actividad fotocatalítica, que no se alejaron significativamente de la actividad de la placa recubierta con P-25 empleada como control.

En particular, para cada uno de los sistemas estudiados, puede mencionarse que tanto en la oxidación del 4-CP como en la reducción del Cr(VI) en presencia de EDTA se observó una mayor eficiencia fotocatalítica en la muestra crecida a temperatura ambiente (25-400), en la cual se obtuvo mayor cantidad de TiO_2 en un mismo tiempo de deposición. En el sistema Cr(VI) -ácido cítrico las tres muestras presentaron eficiencias similares.

En la comparación de todas las técnicas, es decir de las películas depositadas por arco con los recubrimientos de TiO_2 depositados por sol-gel y sol-gel combinado, este último resultó más eficiente debido a la presencia de P-25 y a la mayor cantidad del catalizador adherida.

En cuanto a la adherencia de los recubrimientos, entre las depositadas por arco, las crecidas a 400 °C presentaron notable adherencia, muy superior a las sintetizadas por sol-gel, y sol-gel combinado; en tanto la crecida a temperatura ambiente tiene resistencia nula al ensayo de rayado, igual que la P-25.

En general, las más eficientes en ensayos de fotocátalisis resultaron ser las de menor adherencia. Una vez más es necesario encontrar una relación de compromiso entre estos factores.

De acuerdo a estos resultados, entre las tareas futuras para completar este estudio, se propone obtener muestras depositadas a 400 °C por un arco catódico, con una masa similar a la crecida a temperatura ambiente, con el fin de comparar sólo el efecto de la temperatura en la respuesta fotocatalítica y ver si se consigue combinar efectivamente adherencia y actividad fotocatalítica.

REFERENCIAS Capítulo IV

- [1] A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa: Deposition and Modification of Titanium Dioxide Thin Films by Filtered Arc Deposition; *Thin Solid Films*, 2000, 360, 241-249.
- [2] Y. X. Leng, J. Y. Chen, H. Sun, P. Yang, G. J. Wan, J. Wang, N. Huang: Properties of Titanium Oxide Synthesized by Pulsed Metal Vacuum Arc Deposition; *Surface & Coatings Technology*, 2004, 176, 141-147.
- [3] W. Attenberger, G. Thorwarth, D. Manova, S. Mändl, B. Stritzker, B. Rauschenbach: Interface Properties of TiO₂ on Si Formed by Simultaneous Implantation and Deposition of Titanium and Oxygen Ions; *Surface & Coatings Technology*, 2001, 142-144, 412-417.
- [4] R. L. Boxman, P. J. Martin, D. M. Sanders: "Handbook of vacuum arc science and technology"; 1995, Noyes Publications.
- [5] Y. H. Cheng, B. K. Tay, S. P. Lau, X. Shi: Influence of Substrate Bias on the Structure and Mechanical Properties of Ta-C:W Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc; *Surface & Coatings Technology*, 2001, 146-147, 398-404.
- [6] A. Márquez, G. Blanco, M. E. Fernández de Rapp, D. G. Lamas, R. Tarulla: Properties of Cupric Oxide Coatings Prepared by Cathodic Arc Deposition; *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187, 154-160.
- [7] A. J. Kleiman: Obtención de Recubrimientos de Dióxido de Titanio Mediante una Descarga Arco; Tesis para obtener el Título de Licenciado en Ciencias Físicas. Directora: Dra. Adriana Marquez; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2005.
- [8] A. Kleiman, A. Márquez, D. G. Lamas: Optimization of a DC Vacuum Arc to Obtain Anatase Phase TiO₂ Coatings, *American Institute of Physics, Plasma and Science*, 2006.
- [9] A. Márquez, G. Blanco, M.E. Fernandez de Rapp, D.G. Lamas, R. Tarulla: Properties of Cupric Oxide Coatings Prepared by Cathodic Arc Deposition; *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187, 154-160.
- [10] A. Kleiman, A. Márquez, D. G. Lamas: Caracterización de la Estructura de Recubrimientos de Dióxido de Titanio Obtenidos por Descarga Arco; *Jornadas SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005*, Mar del Plata, 2005.
- [11] A. Kleiman, A. Márquez, D. G. Lamas: Anatase TiO₂ Films Obtained by Cathodic Arc Deposition; *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201, 6358-6362.
- [12] H. Takikawaa, T. Matsui, T. Sakakibaraa, A. Bendavidb, P. J. Martin: Properties of Titanium Oxide Film Prepared by Reactive Cathodic Vacuum Arc Deposition; *Thin Solid Films*, 1999, 348, 145-151.
- [13] J. M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, M. I. Litter: Heterogeneous Photocatalysis of Cr(VI) in the Presence of Citric Acid over TiO₂ Particles: Relevance of Cr(V)-Citrate Complexes; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 71, 101-107.
- [14] S. G. Botta, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, M. I. Litter: Photocatalytic Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Semiconductors Prepared by a Sol-Gel Technique; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 1999, 129, 89-99.
- [15] R. Swanepoel: Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon; *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, 16, 1214-1222.
- [16] S. Gelover, P. Mondragónb, A. Jiménez: Titanium Dioxide Sol-Gel Deposited over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 165, 241-246.
- [17] H. Kuzmany: *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*, 1998, Springer-Verlag, Berlin.

- [18] D. C. Hurum, A.G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer: Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO_2 Using EPR; *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 4545-4549.
- [19] R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley: A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts; *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 92, 178-190.
- [20] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis; *Chemical Reviews*, 1995, 95, 69-96.
- [21] D. Mardare, P. Hones: Optical Dispersion Analysis of TiO_2 Thin Films Based on Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry Measurements; *Materials Science and Engineering*, 1999, B68, 42-47.
- [22] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, M. I. Litter: Iron-Doped Titania Powders Prepared by a Sol-Gel Method. Part II: Photocatalytic Properties; *Applied Catálisis A: General*, 1999, 178, 191-203.
- [23] J. J. Testa, M. A. Grela, M. I. Litter: Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO_2 ; *Langmuir*, 2001, 17, 3515-3517.
- [24] M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski: Development of Novel TiO_2 Sol-Gel-Derived Composite and its Photocatalytic Activities for Trichloroethylene Oxidation; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53, 209-219.

PRESENTACIONES A CONGRESOS

“Inmovilización de TiO_2 sobre soportes para su uso en fotocatalisis heterogénea”.

M. L. Vera y M. I. Litter, *Primer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*. Buenos Aires. 28 y 29 Septiembre 2006.

“Optimization of photocatalytic oxidation conditions for the removal of indoor air pollutants”. H. Destailats, M. L. Vera, M. I. Litter. *Second International Conference on Semiconductor Photochemistry*. Aberdeen, United Kingdom, July 23-25th, 2007.

“Evaluación de la respuesta fotocatalítica de películas de TiO_2 obtenidas por arcos catódicos”. M. L. Vera, A. Kleiman, M. Litter, A. Marquez. *Taller Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Mar del Plata. 19 y 20 Octubre 2007.

“Evaluación de la respuesta fotocatalítica de películas de TiO_2 obtenidas por arcos catódicos”. M. L. Vera, A. Kleiman, M. I. Litter, A. Marquez. *Jornadas de Investigación Científico Tecnológicas 2007 de la FCEQyN, UNAM*. Posadas, Misiones. Noviembre 2007.

“Inmovilización de TiO_2 particulado para descontaminación de aguas por fotocatalisis heterogénea”. M. L. Vera, M. I. Litter. *Jornadas de Investigación Científico Tecnológicas 2007 de la FCEQyN, UNAM*. Posadas, Misiones. Noviembre 2007.

“Inmovilización de TiO_2 para descontaminación de aguas por fotocatalisis heterogénea”. M. L. Vera, M. I. Litter. *V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental*. Mar del Plata. Abril 2008. (Resumen aceptado).

“Descomposición fotocatalítica de tolueno en aire. Efecto de parámetros críticos en el diseño de purificadores de aire”. N. Quici, M. L. Vera, H. Choi, D. D. Dionysiou, M. Litter, H. Destailats. *V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental*. Mar del Plata. Abril 2008. (Resumen aceptado).

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC