



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS
DE ZrO_2 Y Fe/ZrO_2
PREPARADAS POR LA
TÉCNICA SOL-GEL**

Silvia Gladys Botta

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sábato"

Propiedades Fotocatalíticas de ZrO_2 y Fe/ZrO_2
Preparados por la Técnica Sol-Gel^(*)

por Lic. Silvia Botta

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Directora

Dra. Marta Litter

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

República Argentina

1998

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Marta I. Litter por el interés puesto en este trabajo y su permanente estímulo.

Al Dr. J. A. Navío, Gloria Restrepo y Carmen Hidalgo del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (España), quienes colaboraron en la síntesis y parte de la caracterización de las muestras de ZrO_2 y Fe/ZrO_2 .

Al Lic. Luis García Ródenas (UAQ) por las mediciones de movilidades electrocinéticas.

A la Dra. Marina Villegas y Elvira Furci por la preparación de las muestras para SEM.

A la Dra. Sara Bilmes y Lic. Carlos Alcober del INQUIMAE (FCEyN-UBA) por su colaboración en las mediciones fotoelectroquímicas.

Al Dr. Enrique San Román por las fructíferas discusiones.

A la Fundación Antorchas por los subsidios para viajes.

Finalmente, un especial agradecimiento a todos los miembros del Grupo de Coloides (UAQ), donde se realizó el presente trabajo, quienes me hicieron sentir parte del mismo.

ÍNDICE

ABSTRACT.....	3
RESUMEN	4
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	6
1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA FOTOCATÁLISIS.....	6
2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	8
3. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES.....	9
4. CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA ..	11
5. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA	14
6. FOTOESTABILIDAD DE LOS SEMICONDUCTORES	15
7. ZrO ₂ : PROPIEDADES.....	16
8. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO	18
8.1 Oxidación de nitrito a nitrato	18
8.2 Degradación oxidativa de EDTA	19
8.3 Reducción de Cr(VI) a Cr(III)	19
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES	20
2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	21
3. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	23
3.1 Materiales.....	23
3.2 Procedimiento general.....	23
3.3 Sistemas estudiados	24
3.3.1 Oxidación de nitrito a nitrato	24
3.3.2 Degradación oxidativa de EDTA	25
3.3.3 Reducción de Cr(VI) a Cr(III).....	25
4. ESTUDIO DE LA FOTOESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES ..	26
CAPÍTULO 3: RESULTADOS	27
1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS.....	27
2. ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS.....	32
2.1. Reacción de oxidación fotocatalítica de nitrito	32
2.2 Reacción de degradación de EDTA.....	38
2.3 Reducción de Cr(VI)	39
3. ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES	42
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS.....	43
1.1 Área superficial específica y tamaño de partícula	43
1.2 Fases cristalinas	44
1.3 Propiedades ópticas	44
1.4 Propiedades superficiales	45
1.5 Adsorción de los sustratos	46
2. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS	47
2.1 Datos Cinéticos	47
2.1.1 Reacción de oxidación de NO ₂ ⁻	48

2.1.2 Degradación oxidativa de EDTA	50
2.1.3 Reducción de Cr(VI)	50
2.1.4 Reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA	52
2.2 Eficiencias fotocatalíticas	54
2.2.1. Reacción de oxidación de NO ₂ ⁻	54
2.2.2 Degradación oxidativa de EDTA	59
2.2.3 Reducción de Cr(VI)	60
2.3 Comparación entre distintos sistemas estudiados	61
3. ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES	62
4. COMPARACIÓN CON OTROS FOTOCATALIZADORES	63
CONCLUSIONES.....	64
APÉNDICE 1: DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO	66
1. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA CUÁNTICA DEL ACTINÓMETRO (η).....	66
2. CÁLCULO DEL FLUJO FOTÓNICO	69
REFERENCIAS	71

ABSTRACT

The study of the photocatalytic efficiency of semiconductors and its relationship with the structural properties is a very important aspect of heterogeneous photocatalysis. ZrO_2 has been assayed as a photocatalyst, although its efficiency was found always lower than that of TiO_2 . However, modification of the semiconductor with trapping centers could enhance the photocatalytic activity.

In this work, photocatalytic studies under near ultraviolet irradiation with pure ZrO_2 and iron-doped zirconia are presented.

Pure ZrO_2 and 0.5-20 % wt. iron-containing samples have been prepared by a sol-gel technique and completely characterised by DRS, XRD, SEM, S_{BET} and other techniques. Introduction of iron in zirconia produced a phase transition from monoclinic to tetragonal. In contrast to generally reported values of zirconia bandgap (5 eV), the values of the present samples ranged between 2.2 and 3.8 eV, determined from DRS, depending on the preparation conditions and on the iron content.

The photocatalytic efficiency was explored in nitrite and EDTA oxidation and in Cr(VI) reduction in the absence and in the presence of EDTA. In almost all systems, the activity of pure and doped zirconium oxides was lower than that of TiO_2 . Nevertheless, the presence of iron increased the activity for nitrite photooxidation, with the maximum efficiency at 5 wt.% Fe. At higher Fe content, the efficiency decreased but it was always higher than the undoped sample. For EDTA oxidation and Cr(VI) reduction, the same trend was observed. Cr(VI) reduction was strongly accelerated by EDTA addition, all zirconia samples being as active as TiO_2 , although initial rates were slightly detrimentally affected by the presence of iron.

The photocatalytic activity depends on the structural, surface and optical properties of the samples, on the preparation conditions and on the nature of the photocatalytic reaction.

Neither Fe nor Zr dissolution was detected after the reaction in all cases and, due to the particle size, zirconia catalyst could be easily removed by fast precipitation. These properties make these materials promissory for photocatalytic applications.

RESUMEN

El estudio de la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores y su relación con las propiedades estructurales es un aspecto muy importante de la fotocatalisis heterogénea. El ZrO_2 ha sido ensayado como fotocatalizador, aunque su eficiencia es menor que la del TiO_2 . Sin embargo, la modificación del semiconductor con centros atrapadores puede aumentar la eficiencia fotocatalítica.

En este trabajo se presentan estudios fotocatalíticos bajo irradiación ultravioleta con ZrO_2 puro y circonia dopada con Fe.

Se prepararon muestras de ZrO_2 puro y conteniendo 0,5 a 20% en peso de hierro por el método sol-gel, que fueron caracterizadas por DRS, XRD, SEM, S_{BET} y otras técnicas. El agregado de hierro en la circonia produce una transición de fase desde la monoclinica a la tetragonal. En contraste con los valores de band gap de la circonia generalmente informados (5 eV), los valores para las muestras estuvieron en el rango de 2.2 a 3.8 eV, determinados por DRS, dependiendo de las condiciones de preparación y del contenido de hierro.

La eficiencia fotocatalítica fue ensayada en la oxidación de nitrito y EDTA y en la reducción de Cr(VI) en ausencia y en presencia de EDTA. En casi todos los sistemas, la actividad de los óxidos de circonio puro o dopado fue menor que la de TiO_2 (P-25). Sin embargo, la introducción de hierro aumentó la actividad de la circonia en la fotooxidación de nitrito, con un eficiencia máxima a 5% de Fe. A mayores contenidos de Fe la eficiencia disminuyó, pero siguió siendo mayor que la de la muestra sin dopar. La misma tendencia se observó en la oxidación de EDTA y en la reducción de Cr(VI). La reducción de Cr(VI) fue fuertemente acelerada por la presencia de EDTA; todas las muestras de circonia fueron tan activas como el P-25, aunque la presencia de hierro afectó negativamente las velocidades iniciales.

Se encontró que la actividad fotocatalítica depende de las propiedades estructurales, superficiales y ópticas de las muestras, de las condiciones de preparación y de la naturaleza de la reacción fotocatalítica.

En ningún caso se detectó fotodisolución de Fe o Zr en las muestras después de la reacción y, debido al elevado tamaño de partícula, los catalizadores de circonia

podrían ser removidos fácilmente por precipitación rápida. Estas propiedades hacen a estos materiales promisorios para su aplicación en fotocatalisis.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA FOTOCATÁLISIS

Un material semiconductor se caracteriza por su estructura electrónica de bandas en la cual la banda llena de más alta energía (banda de valencia, BV) y la banda vacía de más baja energía (banda de conducción, BC) están separadas por un band gap¹ (E_g), es decir, una región de energías prohibidas en un cristal perfecto.

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 1).

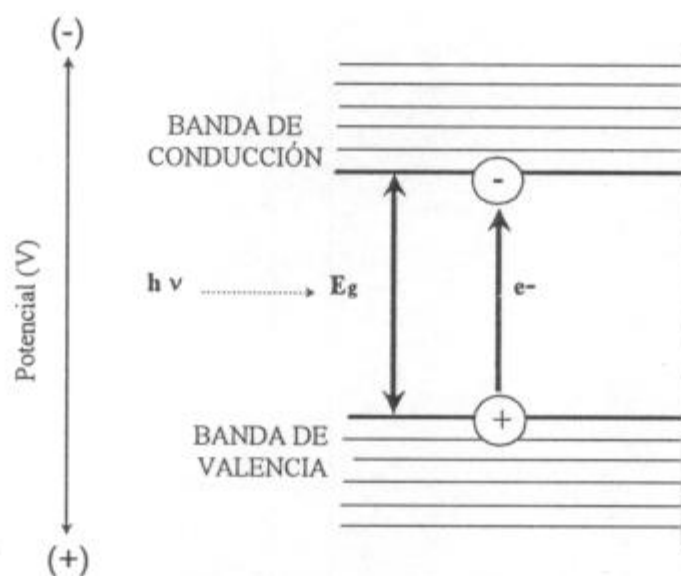


Figura 1: Generación de un par (e^-h^+) por fotoexcitación de un semiconductor.

Estas características de los semiconductores hacen 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

¹ "Band gap" es el nombre más comúnmente utilizado para designar el intervalo de energías prohibidas en un material semiconductor. Dado que aún no existe acuerdo en la IUPAC sobre su denominación en castellano, en el presente trabajo se adoptará la expresión en inglés. Una traducción aproximada sería "brecha interbanda".

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 2. 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^+ [1].

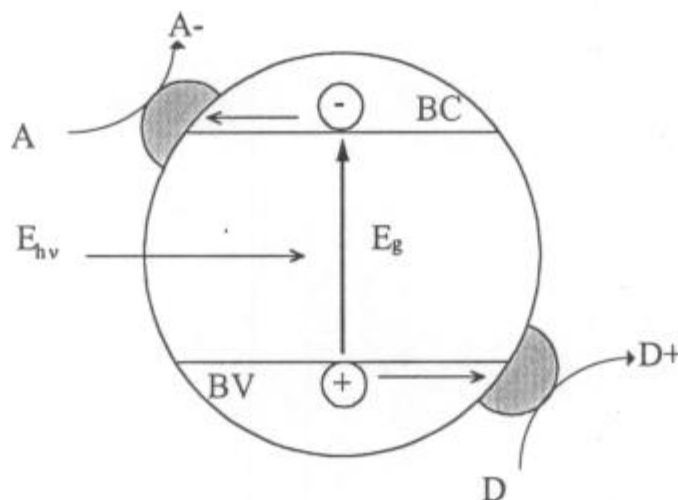
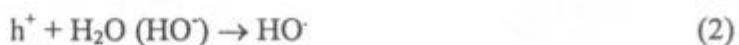
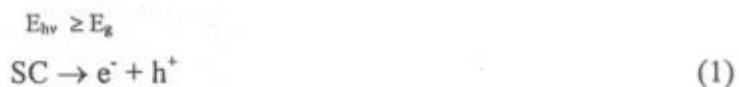


Figura 2: Procesos redox en la superficie de un semiconductor.

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



*La especie oxidante puede ser el h^+ o el radical hidroxilo (HO^\cdot) libre o adsorbido en la superficie. Generalmente, A es el O_2 disuelto, que se transforma en el anión radical superóxido (O_2^-) y que posteriormente conduce a la formación

adicional de HO[•]:



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



2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de un semiconductor depende de diversos factores. En primer lugar, el E_g determina la menor longitud de onda a partir de la cual el semiconductor puede absorber luz. Una vez que el semiconductor es activado, las reacciones que pueda sensibilizar dependerán de los niveles de energía de la BV y de la BC, es decir, de los potenciales redox de h^+ y e^- , respectivamente. La velocidad de recombinación de pares h^+e^- generados por la absorción de un fotón es un factor que puede limitar la fotorreactividad y, generalmente, el que más la afecta [2]. Las investigaciones más recientes están abocadas al mejoramiento de la actividad del semiconductor de modo de influir, principalmente, en la reducción de la velocidad de recombinación.

Además, diferentes muestras de un mismo tipo de material semiconductor pueden exhibir diferentes actividades fotocatalíticas. Estas diferencias se atribuyen a diferencias en morfología, fases cristalinas presentes, área superficial específica, tamaño de agregados de partículas, densidad superficial de grupos hidroxilo (HO[•]), propiedades ácido-base superficiales, porosidad, cantidad de radiación absorbida por la suspensión, grado de dispersión de fotones, etc.. Estas diferencias pueden surgir como resultado de los distintos procedimientos de síntesis y tratamientos posteriores a que hayan sido sometidas las muestras.

El tamaño de los agregados de partícula juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica. Por un lado, un mayor tamaño de partícula facilita su separación del medio. Sin embargo, como el tiempo de vida de un par h^+e^- es

generalmente de nanosegundos en una partícula de semiconductor, el proceso de recombinación en el volumen será un proceso competitivo en partículas con tamaño de micrometros o mayores [1].

Dado que la fotocatalisis es un proceso que ocurre en la superficie de las partículas, son deseables grandes áreas para facilitar la adsorción del sustrato. Sin embargo, la ausencia de porosidad facilita la iluminación homogénea de las partículas [3].

Todos aquellos parámetros que afecten el estado de la superficie, tales como grado de hidratación/hidroxilación, cristalinidad, carga generada por exceso de especies catiónicas o aniónicas en la superficie o pretratamiento de las muestras, pueden influir en la actividad fotocatalítica del semiconductor; también influyen aquéllos que causen perturbaciones en el volumen, como presencia de dopantes o impurezas [3]. En particular, el dopado con metales de transición tiene como efecto el aumento de absorción de luz por las partículas en la región visible del espectro. Además, la carga del semiconductor con iones metálicos puede producir fotocatalizadores con una relación mejorada entre velocidad de atrapamiento y de recombinación [1].

Es de particular interés en fotocatalisis la acidez superficial de los óxidos, la cual proviene del tipo y concentración de grupos hidroxilos superficiales. Los hidroxilos básicos son de fundamental importancia para la actividad fotocatalítica dado que son aceptores de h^+ fotogenerados y forman radicales $HO\cdot$ que actúan entonces como mediadores en los procesos de fotooxidación [4]. A mayor número de estos grupos, puede esperarse una mayor eficiencia fotocatalítica. Además, los sitios superficiales con alta acidez favorecen la adsorción y son mejores trampas para h^+ . Se ha demostrado que las mezclas de TiO_2/SiO_2 y TiO_2/ZrO_2 muestran actividades mayores que el TiO_2 puro en la oxidación fotocatalítica del etileno debido a una mayor acidez superficial [5].

3. APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES

La sensibilización con partículas de semiconductores ha originado diversas

aplicaciones: en celdas fotoelectroquímicas; en la reducción, oxidación o disociación del agua; en reacciones para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua o aire; en la fotorreducción de nitrógeno y dióxido de carbono; en procesos fotosintéticos orgánicos; en la fotodestrucción de células cancerígenas, bacterias y virus [6].

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos más estudiados entre las llamadas Técnicas de Oxidación Avanzada (TOA) o, más correctamente, Procesos de Reacciones Asistidas por Radiación (PRAR). En los últimos años, se ha incrementado significativamente el interés por estas técnicas, debido a sus posibles aplicaciones ambientales. Para la destrucción de contaminantes, la fotocatalisis con semiconductores aparece como un método alternativo a los convencionales de incineración, digestión de barros activados, digestión anaeróbica o tratamiento fisicoquímico. Ha sido usada exitosamente para el tratamiento de contaminantes gaseosos y los desarrollos para tratamiento de efluentes acuosos se encuentran muy avanzados. La posibilidad del aprovechamiento de la energía solar para la activación del semiconductor hace al método aún más tentador.

Los requisitos que debe cumplir un semiconductor para su aplicación práctica son los siguientes [6]:

- 1) ser fotoactivo,
- 2) ser capaz de utilizar luz visible o del UV-cercano,
- 3) ser biológica y químicamente inerte,
- 4) ser fotoestable,
- 5) ser económico.

El TiO_2 satisface todos estos requisitos y es el fotocatalizador más empleado y más estudiado hasta el momento. Sin embargo, las investigaciones en la búsqueda del mejoramiento de sus propiedades y en el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes son, al presente, un campo de extensa actividad.

El presente trabajo se enfoca dentro de este último objetivo, para lo cual se evaluarán las propiedades fotocatalíticas del ZrO_2 y ZrO_2 dopado con Fe^{III} sintetizados por el método sol-gel, tratando de establecer relaciones con sus propiedades fisicoquímicas.

4. CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Muchas reacciones heterogéneas en superficie siguen un modelo cinético que responde al tratamiento de Langmuir-Hinshelwood (L-H). De acuerdo a este modelo, la velocidad de degradación fotoquímica se expresa en términos del oxidante y del reductor según [1]:

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = -\frac{d[\text{Red}]}{dt} = k \theta_{\text{ox}} \theta_{\text{red}} \quad (8)$$

donde k es la constante de fotodegradación y θ_{red} y θ_{ox} las fracciones de las especies reductora y oxidante, respectivamente, adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. La aplicación de este modelo implica la suposición de que la adsorción de las especies involucradas es un proceso de equilibrio rápido y que el paso limitante involucra a ambas especies presentes en una monocapa en la interfaz sólido-líquido. La constante k representa la reactividad intrínseca de la superficie fotoactiva por el sustrato y es proporcional a la velocidad de absorción de luz [7].

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

$$\theta_s = \frac{K[S]}{1+K[S]} \quad (9)$$

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

En el caso de una fotooxidación, el reactivo oxidante está, generalmente, en exceso y, por ello, θ_{ox} es una constante que se incluye en k . Si la especie oxidante es O_2 , k depende de la fracción del mismo adsorbida en la superficie del catalizador [7]. Análogamente, para una fotorreducción, θ_{red} es constante. Con esta simplificación, la expresión para la velocidad de degradación del sustrato S de interés (oxidación o reducción) es:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{kK[S]}{1+K[S]} \quad (10)$$

Por integración de esta ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\ln(1-x)}{x} = [S]_0 K - kK \frac{t}{x} \quad (11)$$

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

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \quad (12)$$

cuya ecuación integrada de velocidad es:

$$x = k \frac{t}{[S]_0} \quad (13)$$

siendo $x = ([S]_0 - [S])/[S]_0$.

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

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

$$-\frac{d[S]}{dt} = kK[S] \quad (14)$$

que por integración da:

$$\ln(1-x) = -kKt \quad (15)$$

Si los datos experimentales se ajustan a esta aproximación, un gráfico de $\ln(1-x)$ vs. t debe ser una recta con pendiente kK .

Otras especies presentes en el medio de reacción (solvente, intermediarios y

productos de reacción, otros reactivos, etc.) pueden adsorberse simultáneamente en los mismos sitios de la superficie del catalizador. Este hecho influirá en la cinética observada; por lo tanto, la concentración de estas especies (en forma genérica [S']) debe tenerse en cuenta en el modelo cinético [8]:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{kK[S]}{1+K[S]+\Sigma K'[S']} \quad (16)$$

donde K' es la constante de adsorción de la especie S'. Por integración de esta expresión y suponiendo que S' es un producto de la reacción y la única especie competitiva, se obtiene:

$$\frac{\ln(1-x)}{x} = [S]_0 \frac{K-K'}{1+K'[S]_0} - \frac{kK}{1+K'[S]_0} \frac{t}{x} \quad (17)$$

En este caso $x = ([S]_0 - [S])/[S]_0 = [S']/[S]_0$. Si S' es otro reactivo presente en el medio de reacción, la integración de la ecuación (16), es dificultosa y resulta en expresiones más complejas.

El ajuste de los datos experimentales al modelo de L-H simple o corregido por adsorción competitiva de un producto de reacción puede verificarse a través de un gráfico lineal de $\ln(1-x)$ vs. t/x .

Como ya dijimos, el modelo de L-H es el más frecuentemente empleado para el ajuste de reacciones en fotocatalisis heterogénea. Si bien en muchos casos las formas de las curvas cinéticas obtenidas pueden responder a dicho modelo, esto no significa que el paso determinante sea la adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador, sobre todo en el caso de sustratos de baja afinidad. También, reacciones que ocurren en solución y no en la interfaz pueden originar curvas cinéticas del tipo de saturación como la de L-H, aunque éste no sea el modelo correcto para explicar la cinética. Por lo tanto, el modelo de L-H es sólo uno de varios posibles y se ha elegido aquí para la determinación de parámetros cinéticos. De todos modos, dado que los sustratos aquí considerados poseen alta afinidad por la superficie, creemos que la cinética debería estar dominada por la adsorción.

5. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA

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

$$\Phi_\lambda = \frac{\Delta n}{N_{a\lambda}} \quad (18)$$

donde Δn es el número de moléculas de reactivo transformado (o de producto formado) durante un tiempo t , y $N_{a\lambda}$ es el número de fotones absorbidos a la longitud de onda λ durante el mismo tiempo t [9].

Cuando se trabaja con luz policromática y en sistemas heterogéneos, es más conveniente (y actualmente adoptado en la mayoría de los trabajos en fotocatalisis heterogénea) emplear la eficiencia fotónica (ξ) como parámetro [1]. Ésta se define como el cociente entre la velocidad de reacción y el flujo fotónico incidente:

$$\xi = \frac{-d[S]/dt}{P_0} \quad (19)$$

donde P_0 es el flujo de fotones incidente.

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

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

Es frecuente el empleo de ξ porcentual ($\xi\%$) como parámetro, es decir:

$$\xi\% = \frac{-d[S]/dt}{P_0} \times 100 \quad (20)$$

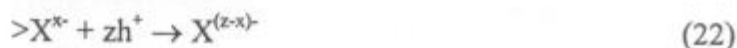
Por otra parte, en fotocatalisis es muy importante conocer el grado de conversión a tiempos largos de la reacción, ya que esto determina las posibilidades de aplicación práctica. Esta eficiencia final sólo será igual a la inicial si la velocidad de reacción se mantiene constante, es decir, para sistemas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

Se encuentra, generalmente, que las eficiencias relativas de distintos fotocatalizadores en iguales condiciones de reacción no difieren en el transcurso de la reacción; es decir, el catalizador más activo inicialmente es también el más eficiente a tiempos largos. En ciertos casos, sin embargo, se ha demostrado que esto no es cierto, debido a la degradación del material por fotocorrosión, a la adsorción diferencial de productos, etc. [4].

6. FOTOESTABILIDAD DE LOS SEMICONDUCTORES

Los h^+ y e^- fotogenerados en un semiconductor pueden iniciar reacciones redox en el medio circundante o bien pueden oxidar o reducir al semiconductor mismo causando su descomposición [10].

Considerando al semiconductor como un compuesto binario MX, donde M es un ión metálico y X es oxígeno o un calcógeno, el proceso de fotocorrosión se puede esquematizar de la siguiente manera:



(el símbolo ">" indica especies en la superficie).

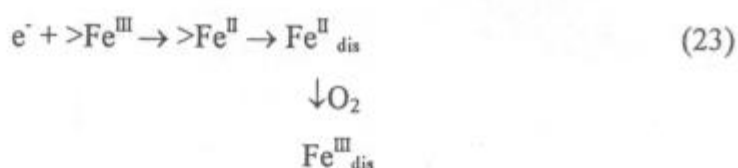
*La expresión (21) representa la fotocorrosión reductiva por los e^- de la BC, que da lugar a la reducción y disolución del catión. Este proceso será termodinámicamente posible si el potencial redox de esta reacción está por debajo

del de la BC.

La fotocorrosión oxidativa por los h^+ de la BV se representa en (22) y resulta en la oxidación del anión. Si el potencial de esta reacción está por arriba del de la BV, el proceso es termodinámicamente posible.

Sin embargo, factores cinéticos pueden modificar marcadamente las predicciones termodinámicas. Deben tenerse en cuenta las influencias estructurales (orientación superficial, defectos estructurales, etc.) y las condiciones de irradiación. La fotocorrosión de los óxidos semiconductores es un efecto indeseable debido a que puede causar inactivación del fotocatalizador aumentando el tamaño de partícula, reduciendo el área superficial o disminuyendo la cantidad de grupos hidroxilos activos.

La fotocorrosión de Fe se inicia por ataque de un e^- a los centros superficiales de Fe^{III} [11]:



Respecto del Zr, se ha propuesto la existencia de especies oxocatiónicas solubles sólo a pH menores que 0,3. La determinación experimental de los potenciales de electrodo en solución acuosa presenta impedimentos que hacen difícil su realización y dichos valores se desconocen [12]; por lo tanto, no es posible predecir si la fotodisolución del ZrO_2 es un proceso termodinámicamente posible.

7. ZrO_2 : PROPIEDADES

El ZrO_2 o circonia es un material semiconductor muy estudiado y usado en la alta tecnología de cerámicos [13]. Se utiliza también como catalizador o como soporte de catalizadores en reacciones en fase heterogénea [14 ,15].

En la naturaleza se encuentra en el mineral baddeleyita. Puede obtenerse por pirólisis de compuestos de circonio que se encuentren en un estado muy puro

(cloruro, alcóxidos, etc.). La obtención por métodos de precipitación sol-gel es un campo que sólo se ha comenzado a estudiar en los últimos años [16].

La forma cristalina estable a temperatura ambiente es la monoclinica y a 1100-1200 °C se produce la transformación reversible a la forma tetragonal. La forma cúbica aparece recién a los 2373 °C. Esta estructura cúbica puede estabilizarse a temperaturas más bajas introduciendo vacancias en la red aniónica, por ejemplo, por agregado de óxido de calcio u óxidos de tierras raras (como Y₂O₃). El ZrO₂ obtenido por pirólisis de sales de circonio, presenta fases tetragonal o cúbica metaestables que, por calentamiento, revierten a la fase monoclinica [17].

Respecto de sus propiedades como semiconductor, no existe acuerdo entre los distintos autores respecto del valor de E_g. En la Tabla 1 se presenta una revisión de los datos disponibles en la literatura para ZrO₂ en distintas formas y obtenidos por distintos métodos.

	Modo de preparación	E_g (eV)	Ref.
ZrO ₂ polvo	Descomposición térmica de ZrOCl ₂	3,25	18
ZrO ₂ film	“sputtering”	4,1	19
ZrO ₂ film pasivante	Oxidación anódica de Zr ⁰	4,8	20
ZrO ₂ film pasivante	Oxidación anódica de Zr ⁰	4,9	21
ZrO ₂	TAM Division of National Lead Co. (m.c.)	4,99	22
ZrO ₂	Kadux 25 (m.c.)	5,0	23
ZrO ₂ polvo	Precipitación de ZrOCl ₂	5,0	24
ZrO ₂ film pasivante	Oxidación anódica de Zr ⁰	5,1	25
ZrO ₂ film	Oxidación anódica de Zr ⁰	4,9-5,1	19
Fe/ZrO ₂ film pasivante	Oxidación anódica de aleaciones Zr/Fe	3,3	20

Tabla 1: E_g de ZrO₂ recopilados de la literatura (m.c. = muestra comercial).

El valor de E_g que se menciona con mayor frecuencia es el de 5 eV, siendo el potencial de la BC de -1.0 V vs. NHE (pH 0) [21]. El elevado valor de E_g y el valor de potencial de BC, altamente negativo, han permitido su utilización como fotocatalizador en la producción de H_2 [26]. Ha sido también ensayado como fotocatalizador, tanto en suspensiones líquidas como gaseosas. Algunos ejemplos en este aspecto son la oxidación de isopropanol a acetona [27], la fotodegradación de 4-clorofenol [28], 4-nitrofenol [29] y 1,4-pentanodiol [30], la descomposición fotocatalítica del H_2O y la reducción de CO_2 [26], procesos en los cuales ha resultado un catalizador activo, aunque de eficiencia siempre menor que la del TiO_2 .

Las propiedades superficiales, como se mencionó anteriormente, son determinantes para el comportamiento de un óxido semiconductor como fotocatalizador. La circonia se caracteriza por poseer propiedades ácido-base bifuncionales [31].

El ZrO_2 es estable en la mayoría de los reactivos pero se disuelve lentamente en $H_2SO_4(c)$ y $HF(c)$ [17].

8. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO

Para evaluar las propiedades fotocatalíticas bajo irradiación UV de los óxidos sintetizados, se seleccionaron reacciones tanto de oxidación como de reducción. Los sustratos elegidos son de interés por su impacto ambiental, ya que son contaminantes comúnmente encontrados en aguas residuales domésticas o industriales. Se estudiaron:

1. Oxidación de nitrito a nitrato.
2. Degradación oxidativa de EDTA.
3. Reducción de Cr(VI) a Cr(III) (en presencia o en ausencia de EDTA).

8.1 Oxidación de nitrito a nitrato

El nitrito es un contaminante común en el ambiente; a pesar de que la velocidad de oxidación de nitrito por O_2 en soluciones acuosas es muy lenta a

temperatura ambiente, la oxidación a nitrato puede ocurrir, al menos parcialmente, en presencia de partículas de semiconductores suspendidas en nieblas o nubes en la atmósfera por absorción de luz solar. De esta manera, el nitrito puede ser una de las principales fuentes de ácido nítrico, a partir del cual se origina el problema de la lluvia ácida [32].

8.2 Degradación oxidativa de EDTA

El EDTA es un contaminante comúnmente encontrado en aguas residuales. Es un agente complejante de uso muy difundido en diversas aplicaciones: en jabones, como aditivo de alimentos, como agente surfactante, como complejante del hierro y otros iones metálicos y en los procesos de limpieza química de calderas y descontaminación de componentes de reactores nucleares [2]. No es fácilmente biodegradable, escasamente degradable por cloro, y otros métodos de eliminación, como filtros de carbón activado, ozonización y UV/H₂O₂, han mostrado resultados variados. La degradación fotocatalítica de EDTA con TiO₂ en el UV cercano alcanza altos valores (80-90 %) en tiempos cortos de irradiación (2 horas) [2, 11].

8.3 Reducción de Cr(VI) a Cr(III)

El Cr(VI) es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales provenientes de procesos de cromado, curtido de cueros y manufactura de pigmentos y pinturas. Debido a sus propiedades carcinogénicas, ha sido regulado en algunos países. El tratamiento habitual para su eliminación es la reducción a Cr(III), que es menos peligroso y que puede ser precipitado en solución neutra o alcalina como Cr(OH)₃ [4].

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se dividió en cuatro partes:

1. Síntesis de los semiconductores (ZrO_2 y Fe/ZrO_2).
2. Caracterización fisicoquímica de los óxidos sintetizados.
3. Experimentos fotocatalíticos en reacciones de óxido-reducción.
4. Estudio de la estabilidad de los fotocatalizadores.

1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

Los óxidos semiconductores cuyas propiedades fotocatalíticas se estudiaron en el presente trabajo fueron ZrO_2 y ZrO_2 dopados con distintas cantidades de Fe^{III} .

Estos óxidos fueron preparados por el método sol-gel de precipitación/coprecipitación siguiendo el Esquema 1. La síntesis por este método presenta diversas ventajas frente a otros métodos tradicionales, como la descomposición térmica de sales. Éstas son: más baja temperatura de síntesis, más alta pureza y mayor homogeneidad del producto. Para la síntesis, se utilizaron precursores inorgánicos. Se partió de una cantidad fija de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a la cual se agregaron las cantidades de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ correspondientes a los contenidos nominales de Fe, en disoluciones acuosas a pH entre 9 y 10 y con agitación continua.

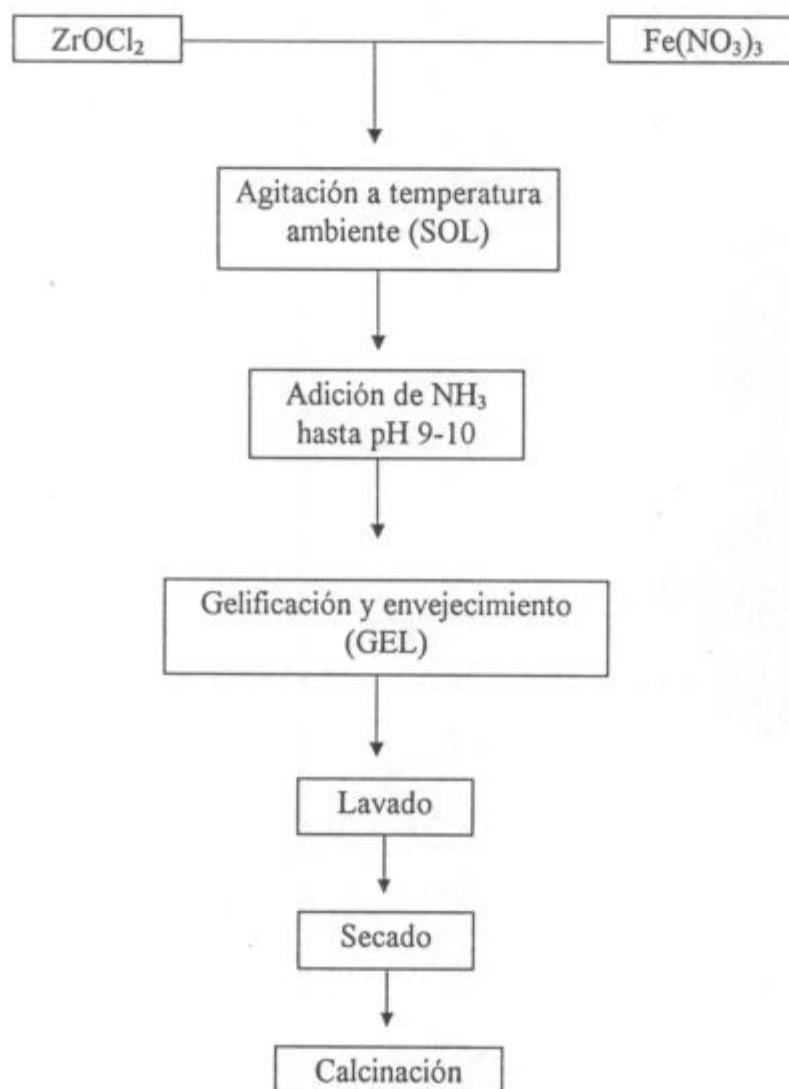
Para identificar las distintas muestras de ZrO_2 se usará la siguiente nomenclatura: X-Y, donde X es el porcentaje en peso de Fe e Y es la temperatura de calcinación en grados centígrados.

Para las muestras 0-0, 0-500, 0,5-500 y 5-500, el tiempo de agitación máximo fue de media hora; después de filtradas y lavadas, las muestras se secaron en estufa a $110^\circ C$ por 12 hs.

Las muestras 0-600, 5-600, 10-500 y 20-500 se mantuvieron en agitación durante 3 hs. antes del proceso de filtración y lavado, luego de lo cual se secaron en aire a temperatura ambiente.

Como tratamiento final, todas las muestras fueron sometidas a calcinación a

distintas temperaturas (500 y 600 °C) y tiempos (3 y 24 hs.).



Esquema 1: Diagrama de flujo del procedimiento de preparación de las muestras de ZrO_2 y Fe/ZrO_2 estudiadas en el presente trabajo.

2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Dado que las propiedades fotocatalíticas de un material dependen fuertemente de sus características fisicoquímicas, se determinaron algunas de ellas simultáneamente a los experimentos fotocatalíticos, con el objetivo de establecer relaciones estructura-actividad.

El análisis del contenido de Fe^{III} en las muestras de óxido se llevó a cabo por absorción atómica, usando un espectrofotómetro Perkin Elmer 2380.

Los valores de superficie específica se obtuvieron por medidas BET con nitrógeno como adsorbato, con un sistema automático (Micromeritics 2200A) y a la temperatura del nitrógeno líquido.

Para el análisis por difracción de rayos X a temperatura ambiente, se empleó un difractómetro Siemens D-501. Se utilizó la radiación K_{α} del Cu filtrada.

El tamaño de partícula se determinó por medidas SEM, para lo cual las muestras fueron previamente metalizadas con Au. Se usó un equipo JEOL modelo JSM-5400 para las muestras 0-500, 0,5-500 y 5-500 y uno Phillips SEM 500 para las restantes.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) se registraron con equipos Shimadzu UV-2021 y Shimadzu UV-210A, provistos de esfera integradora.

Para las determinaciones de movilidades electrocinéticas, se prepararon suspensiones de los óxidos ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$ y $1,3 \text{ g dm}^{-3}$ para las muestras 0-500 y 5-500, respectivamente), controlando la fuerza iónica con KCl 0,01 M y ajustando el pH a distintos valores en el intervalo de 4 a 9. Las movilidades de las suspensiones resultantes se midieron con un equipo PenKem S3000 a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 883, usando pastillas de KBr.

Con el objetivo de determinar los potenciales redox de e^{-} y h^{+} en el ZrO_2 , se intentaron realizar medidas fotoelectroquímicas para determinar el potencial de banda plana (E_{fb}). Esta medida requiere montar el polvo semiconductor sobre un vidrio soporte conductor, lo cual presentó serias dificultades. Por tratarse de polvos de elevado tamaño de partícula (μm), la técnica de depositado y sinterizado a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ no fue efectiva para la adhesión. El montaje fue sólo exitoso cuando se mezcló el polvo con una resina (ARALDYT CY 248, CIBA GEIGY), con posterior curado a $55\text{-}60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 a 3 hs. El polvo quedó entonces soportado en el vidrio conductor. A pesar de esto, un voltagrama con este electrodo en una solución de HClO_4 a pH 3 no dio respuesta alguna, posiblemente por no haberse logrado una buena conductividad. La realización exitosa de estos experimentos aportaría, seguramente, datos valiosos para explicar la fotoactividad de estos materiales. Sin embargo, dado que el trabajo experimental que ello implica insumiría cierto tiempo, se realizará en investigaciones posteriores.

3. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

3.1 Materiales

Las muestras de ZrO_2 y Fe/ZrO_2 fueron sintetizadas según el procedimiento previamente descrito. El TiO_2 (Degussa P-25) fue provisto por el fabricante y utilizado sin ningún tratamiento previo.

$NaNO_2$ (Merck), Na_2EDTA (Carlo Erba) y $K_2Cr_2O_7$ (Carlo Erba), en todos los casos de calidad para análisis, fueron usados sin otro tratamiento.

El ajuste del pH se llevó a cabo con soluciones diluidas de $HClO_4$ y $NaOH$. El H_2O fue bidestilada en un aparato de cuarzo.

3.2 Procedimiento general

Los experimentos fotocatalíticos se efectuaron bajo distintas condiciones de irradiación, dependiendo del sistema estudiado (ver más adelante). En todos los casos, se ajustó el pH de una solución fresca al valor deseado y sobre 10 cm^3 de la misma se agregó el óxido en el momento de iniciar el experimento. La suspensión se irradió en una celda cilíndrica de Pyrex termostalizada a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación magnética.

La concentración de catalizador (de base ZrO_2) fue de $4,0\text{ g dm}^{-3}$. Los ensayos comparativos con TiO_2 (P-25) se realizaron con una concentración de $1,0\text{ g dm}^{-3}$. Ambas concentraciones garantizan absorción total de la luz por el óxido.

Antes de la irradiación, las suspensiones se mantuvieron en agitación en la oscuridad durante un tiempo suficiente para asegurar la equilibración del sustrato con la superficie de óxido. La cantidad de sustrato adsorbido se determinó por comparación de la concentración del mismo antes y después de la agitación.

Durante la equilibración e irradiación, las suspensiones se mantuvieron en atmósfera de O_2 ($1,4\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) o abiertas al aire, según el sistema en estudio.

La fuente de luz usada fue una lámpara de xenón de alta presión (OSRAM XBO 150'W) con un filtro de paso de banda (catálogo Schott No. BG 1, espesor 3 mm; $270\text{ nm} < \lambda < 510\text{ nm}$; máximo de transmisión (87 %) a 360 nm), colocado a la entrada de la celda. La fracción IR del haz de luz se eliminó con un filtro adecuado

(catálogo Schott No. KG 5). El flujo fotónico fue de $1,5 \times 10^{-5}$ Einstein $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, usándose ferrioxalato como actinómetro [33] (para el cálculo, ver APÉNDICE 1).

Durante la irradiación, se tomaron periódicamente muestras que se filtraron a través de membranas de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore tipo GS) para separar el fotocatalizador. Luego, por una técnica espectrofotométrica adecuada, se determinó la concentración de la especie estudiada en la solución filtrada. Para las medidas espectrofotométricas, se obtuvieron previamente las respectivas curvas de calibración.

Se llevaron a cabo, al menos, dos experimentos fotocatalíticos para cada condición, promediándose los resultados. En todos los casos, se descontó la adsorción inicial del sustrato, lo cual permitió estudiar solamente el efecto de la luz en la transformación del sustrato.

3.3 Sistemas estudiados

3.3.1 Oxidación de nitrito a nitrato

Se prepararon soluciones de NaNO_2 1,0 mM cuyo pH se ajustó al valor deseado (variable entre 3 y 6). Se realizaron también experimentos a menor concentración de NaNO_2 , pero los resultados no fueron reproducibles.

El tiempo de equilibración, determinado en un experimento preliminar, fue de 45 min. La equilibración e irradiación se llevaron a cabo en atmósfera de O_2 .

La concentración de nitrito en la solución filtrada se determinó por espectrofotometría a 520 nm por el método del ácido sulfanílico [34]. Se intentó determinar la concentración de nitrato por el método del ácido cromotrópico [35], pero los resultados no fueron satisfactorios, debido a que no fue posible eliminar la interferencia de nitrito por las técnicas allí recomendadas.

A partir de resultados obtenidos en experimentos previos, se estableció que la irradiación debía durar 4 hs. para alcanzar un grado de conversión aceptable.

Se midió el pH de la solución filtrada al comienzo y al final de la irradiación. No se observó reacción en ausencia de fotocatalizador.

3.3.2 Degradación oxidativa de EDTA

Se siguió un procedimiento análogo al del sistema anterior. Se prepararon soluciones de EDTA 1,0 mM. El pH de la solución se llevó a 2, se agregó el fotocatalizador y se llevó a equilibración en la oscuridad durante 30 min, de acuerdo a resultados obtenidos en ensayos preliminares. En este caso la equilibración e irradiación se efectuaron con el reactor abierto al aire.

El tiempo total de irradiación fue de 2 hs. La concentración de EDTA se evaluó por análisis espectrofotométrico del complejo con Co(II) [36].

No se observó reacción en ausencia de fotocatalizador.

3.3.3 Reducción de Cr(VI) a Cr(III)

El procedimiento fue análogo al de los sistemas anteriores. Se prepararon soluciones de $K_2Cr_2O_7$ 0,4 mM a pH 2. La baja concentración usada, a diferencia de los otros sistemas, se debe a la necesidad de reducir el efecto de filtro del Cr(VI) ($\epsilon_{350nm} = 3480 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que disminuye el rendimiento de la reacción y dificulta la interpretación de los resultados.

La suspensión se mantuvo en agitación durante 30 min hasta alcanzar el equilibrio sustrato-superficie, de acuerdo a resultados obtenidos en trabajos previos [4]. El tiempo total de irradiación fue de 2 hs. en un reactor abierto al aire.

Se repitieron estos experimentos agregando EDTA a la suspensión a irradiar. En ese caso la concentración de EDTA fue 1,0 mM.

No se observó reducción de Cr(VI) en ausencia de fotocatalizador y en ausencia de EDTA. Sin embargo, la reacción homogénea en presencia de EDTA mostró apreciable transformación de Cr(VI) bajo irradiación (ver CAPÍTULO 3).

Los cambios en la concentración de Cr(VI) en solución se siguieron por mediciones espectrofotométricas a 349 nm [37].

En la Tabla 2 se resumen los experimentos realizados y las condiciones en que fueron hechos.

SUSTRATO	Concentración inicial (mM)	pH inicial	Tiempo de equilibración (min)	Atmósfera
NO ₂ ⁻	1,0±0,1	variable (3 a 6)	45	O ₂ (1,4 cm ³ min ⁻¹)
EDTA	1,0±0,1	2,0±0,1	30	Abierto al aire
Cr(VI)	0,40±0,01	2,0±0,1	30	"
Cr(VI)/EDTA	0,40±0,01/ 1,0±0,1	2,0±0,1	30	"

Tabla 2: Resumen de las condiciones empleadas en los distintos experimentos.

4. ESTUDIO DE LA FOTOESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES

El estudio de la fotoestabilidad de los óxidos sintetizados se realizó a partir de determinaciones de Fe y Zr en las soluciones filtradas luego de la irradiación.

La detección de Fe total en solución se efectuó por el método del tioglicolato [38] y la de Zr, por el de la alizarina [39].

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

Todas las muestras consistían en polvos polidispersos. En la Figura 3 se presentan las micrografías de algunas muestras seleccionadas, que consisten en partículas con una gran distribución de formas y tamaños.

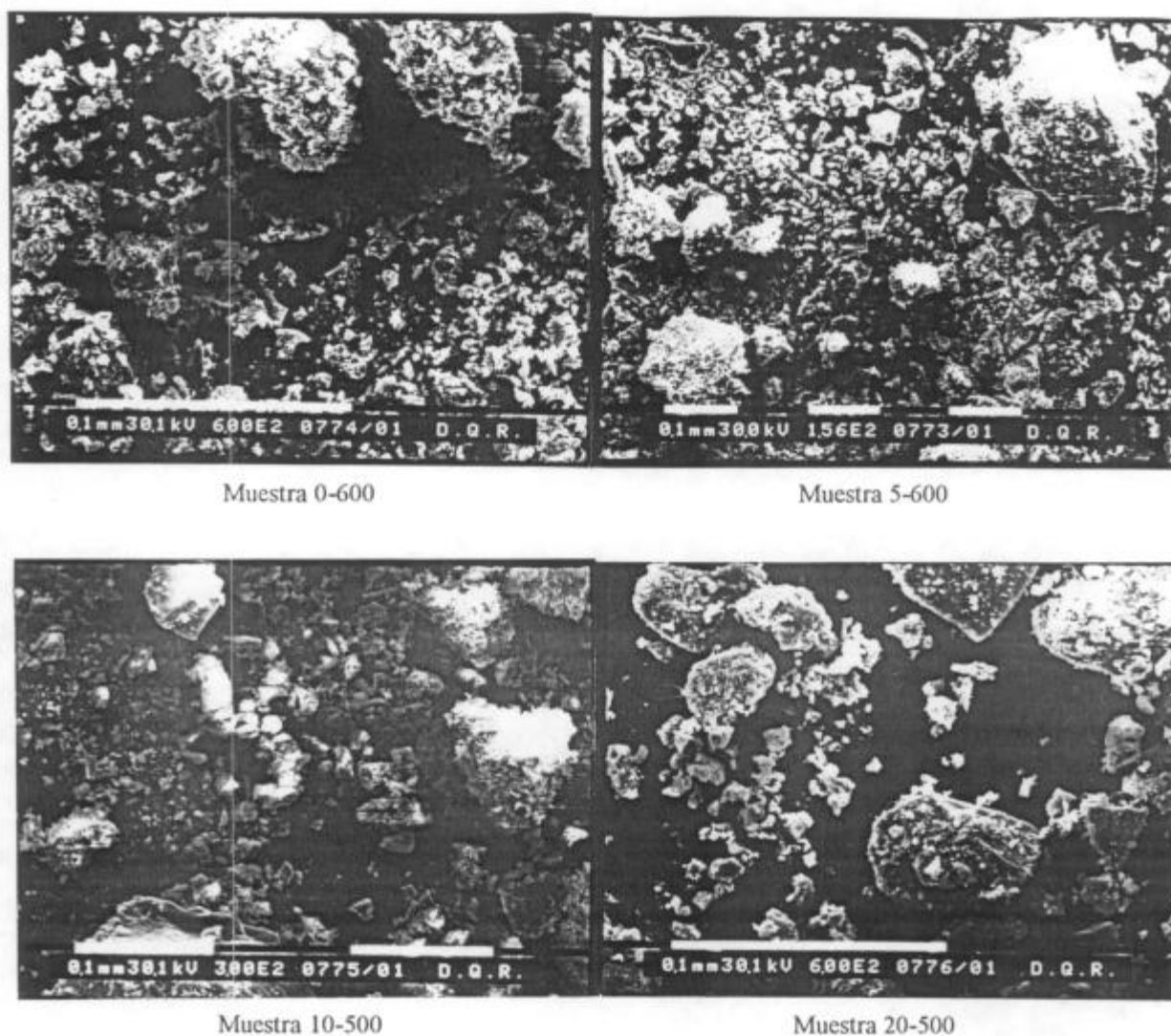


Figura 3: Micrografías de algunas muestras seleccionadas

En ningún caso se observó la presencia de fases segregadas de Fe_2O_3 y/o Fe_2ZrO_5 por DRX.

Las Figuras 4 a 6 muestran los gráficos de la función de remisión de Kubelka-

Munk ($F(R)$) de los óxidos semiconductores sintetizados. Esta función es una medida de la absorción de las muestras, siendo R su reflectancia difusa [40].

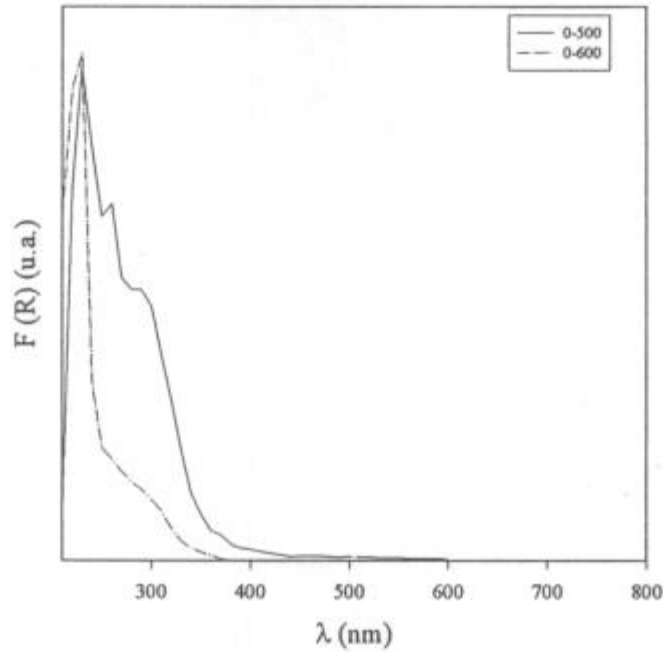


Figura 4: Espectro de reflectancia difusa de las muestras 0-500 y 0-600.

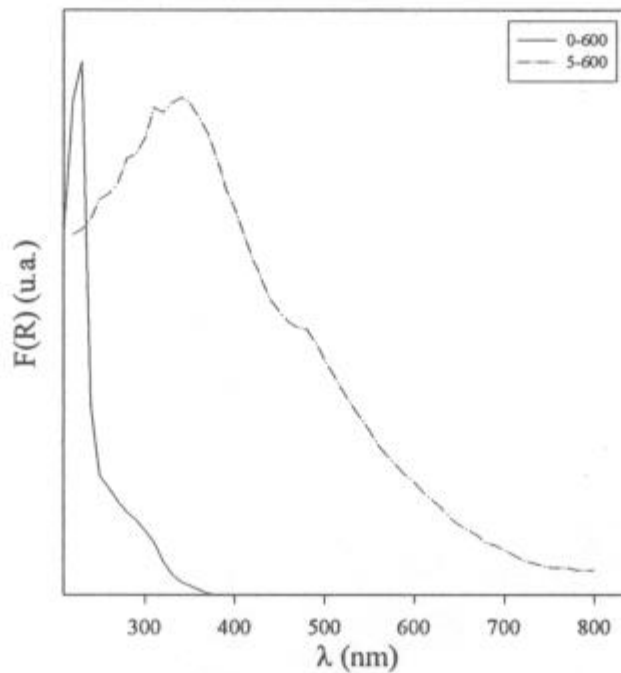


Figura 5: Espectros de reflectancia difusa de las muestras 0-600 y 5-600.

En las figuras anteriores, los espectros de las muestras que allí se presentan no fueron registrados en las mismas condiciones y, por lo tanto, sólo deben analizarse cualitativamente. Las muestras de ZrO_2 puro presentan un pico a 230 nm, pero

también absorben a longitudes de onda mayores, hasta aproximadamente 400 nm. A mayores longitudes de onda la muestra calcinada a 500 °C presenta una mayor absorción relativa, respecto a la banda a 230 nm.

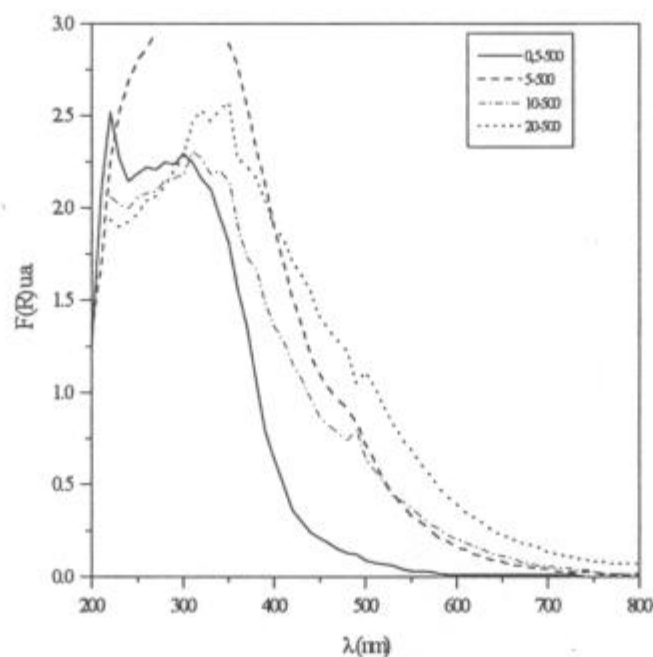


Figura 6: Espectro de reflectancia difusa de las muestras 0,5-500, 5-500, 10-500 y 20-500.

Con el agregado de Fe, la absorción en el visible aumenta, llegando hasta los 700 nm en las muestras más cargadas y en las que se observa una pequeña banda alrededor de 500 nm.

A partir de estos espectros, se determinaron los valores de energía del band gap (E_g), de acuerdo al método propuesto por Tandon y Gupta [41]. Según este método, E_g es el menor valor de energía (o mayor longitud de onda) donde comienza el incremento lineal en $F(R)$. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3: la mayor particularidad reside en la disminución del band gap con el contenido de Fe.

Los resultados de las mediciones electrocinéticas realizadas sobre las muestras 0-500 y 5-500 se presentan en la Figura 7. Ambas muestras exhiben un comportamiento semejante, el cual no parece verse afectado por la presencia de Fe. Por esta razón, no se repitieron estas determinaciones sobre los óxidos con otros contenidos de Fe. Esta hipótesis se comprobará experimentalmente en trabajos futuros. El punto isoeléctrico (PIE, pH al cual la movilidad de las partículas en un campo eléctrico es nula) se determinó a partir del gráfico, siendo 5,3 para ambas muestras.

Muestra	E_g (eV)
0-500	3,65
0-600	3,76
0,5-500	3,10
5-500	2,39
5-600	2,30
10-500	2,26
20-500	2,22

Tabla 3: Valores de E_g determinados por el método de Tandon y Gupta para las distintas muestras de ZrO_2 y Fe/ZrO_2 .

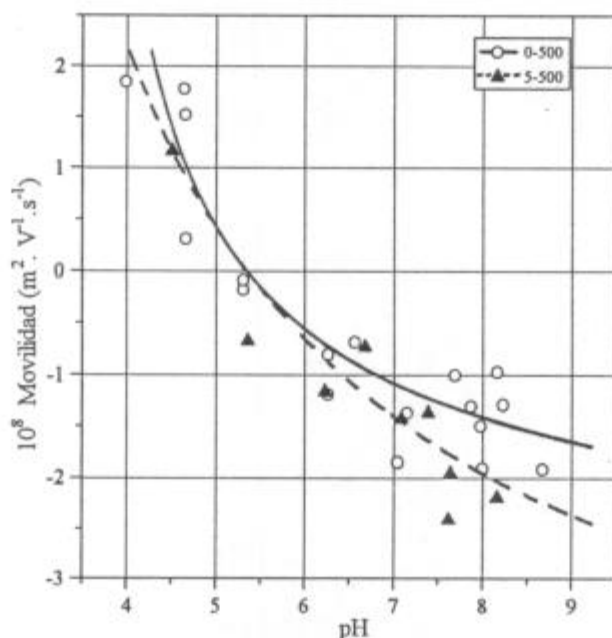


Figura 7: Diagrama de movilidades electrocinéticas para las muestras 0-500 y 5-500.

En los espectros IR de las muestras (no presentados aquí), sólo se observan las bandas correspondientes a HO^- y a H_2O molecular adsorbida. Estas bandas son menos intensas en las muestras calcinadas a 600°C , por lo que, en principio, sería de esperar que fueran menos activas. En los espectros de las muestras calcinadas a 500°C con distintos contenidos de Fe^{III} , no se aprecian diferencias significativas.

La Tabla 4 presenta los tratamientos a las que fueron sometidas las muestras luego de la síntesis y los resultados obtenidos en la caracterización de las mismas.

Muestra	% Fe (en peso)	Tiempo de digestión (hs)	Temp. de calcincación (°C)	Tiempo de calcincación (hs)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Fases cristalinas	PIE	Tamaño de partícula (µm.)
0-500	0	0,5	500	24	30	monoclínica tetragonal (tr.)	5,3	5 a 50
0-600	0	3	600	3	8	monoclínica tetragonal (tr.)	ND	5 a 80
0,5-500	0,5	0,5	500	24	15	monoclínica (0,7) tetragonal (0,3)	5,3	5 a 50
5-500	5	0,5	500	24	15	tetragonal	ND	5 a 50
5-600	5	3	600	3	22	tetragonal	ND	10 a 200
10-500	10	3	500	24	47	tetragonal	ND	5 a 90
20-500	20	3	500	24	56	tetragonal	ND	5 a 60

tr.: trazas

ND: no determinado

Tabla 4: Propiedades de las muestras de ZrO₂ y Fe/ZrO₂ sintetizadas por la técnica sol-gel.

2. ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS

2.1. Reacción de oxidación fotocatalítica de nitrito

A continuación, se presentan los resultados de la fotooxidación de nitrito en presencia de distintos fotocatalizadores.

En la Figura 8, se muestran los perfiles de oxidación de NO_2^- a NO_3^- en función del tiempo en presencia y en ausencia de luz, usando las muestras 0-500 y 0-600 como fotocatalizadores. Se graficaron concentraciones normalizadas para eliminar las pequeñas diferencias en concentración entre distintos experimentos.

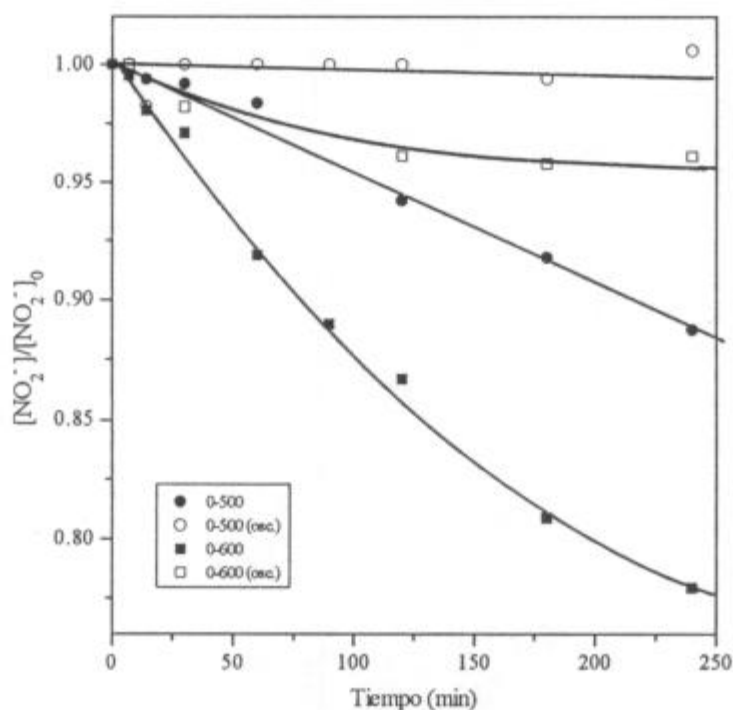


Figura 8: Concentración normalizada vs. tiempo para la oxidación de NO_2^- con diferentes óxidos y en presencia y ausencia de luz. Condiciones: $[\text{óxido}] = 4 \text{ g dm}^{-3}$; $[\text{NO}_2^-] = 1,0 \text{ mM}$; pH 4; $T=25^\circ\text{C}$; $I_0=1,5 \times 10^{-5} \text{ Einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; burbujeo de O_2 .

Se observa que ambas muestras de ZrO_2 son fotocatalíticamente activas en la reacción de oxidación de NO_2^- . La degradación de NO_2^- no puede atribuirse a un efecto térmico ya que, en ausencia de luz, la disminución en la concentración de nitrito en la suspensión es prácticamente despreciable al cabo de 4 hs. La muestra calcinada a 600°C es más activa.

La Figura 9 muestra el grado de fotooxidación de NO_2^- a dos tiempos de irradiación usando como catalizadores muestras de ZrO_2 sometidas a diferentes

tratamientos térmicos (sin calcinar, 0-500 y 0-600). La actividad fotocatalítica del óxido se ve afectada por la temperatura de calcinación, siendo mayor la actividad de la muestra sometida a la mayor temperatura.

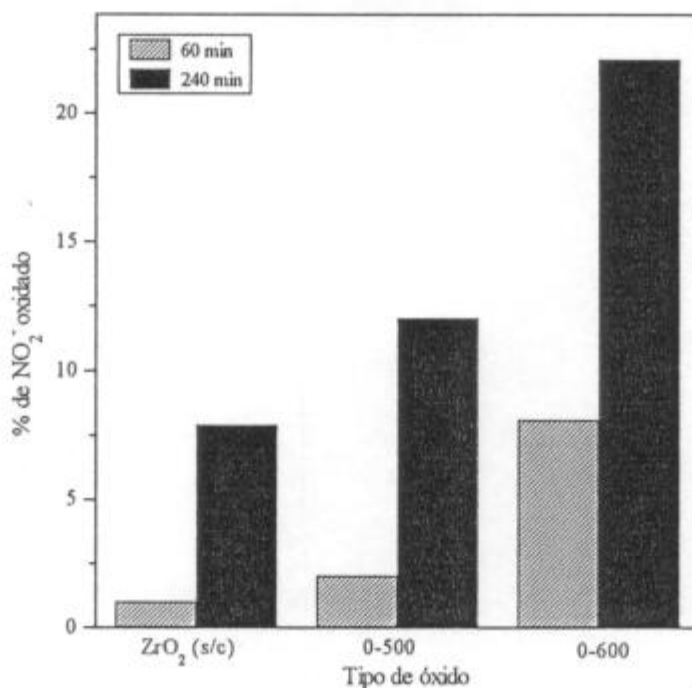


Figura 9: Fotooxidación de NO₂⁻ con muestras de ZrO₂ sometidas a distintos tratamientos para dos tiempos de irradiación. Iguales condiciones que en la Figura 8.

La Figura 10 presenta el gráfico de concentración normalizada en función del tiempo para los experimentos anteriores. Se observa que para la muestra sin calcinar o calcinada a menor temperatura, la velocidad de reacción se mantiene constante, mientras que para la tratada a 600 °C, más activa, existe una deceleración a tiempos largos (180 min).

Para estudiar la influencia del pH en la oxidación de NO₂⁻, se realizaron irradiaciones en el intervalo de 3 a 6, usando el óxido 0-500. La Figura 11 presenta el grado de fotooxidación de NO₂⁻ luego de 1 hora de irradiación, observándose que la eficiencia del fotocatalizador disminuye con aumento del pH. Los perfiles en función del tiempo para los experimentos anteriores se muestran en la Figura 12. A medida que el pH de la suspensión aumenta, la reacción se hace más lenta y, a partir de pH 4, la velocidad de la reacción prácticamente no varía. No se observaron efectos deceleratorios en los perfiles de concentración en función del tiempo, al menos hasta 60 min de irradiación.

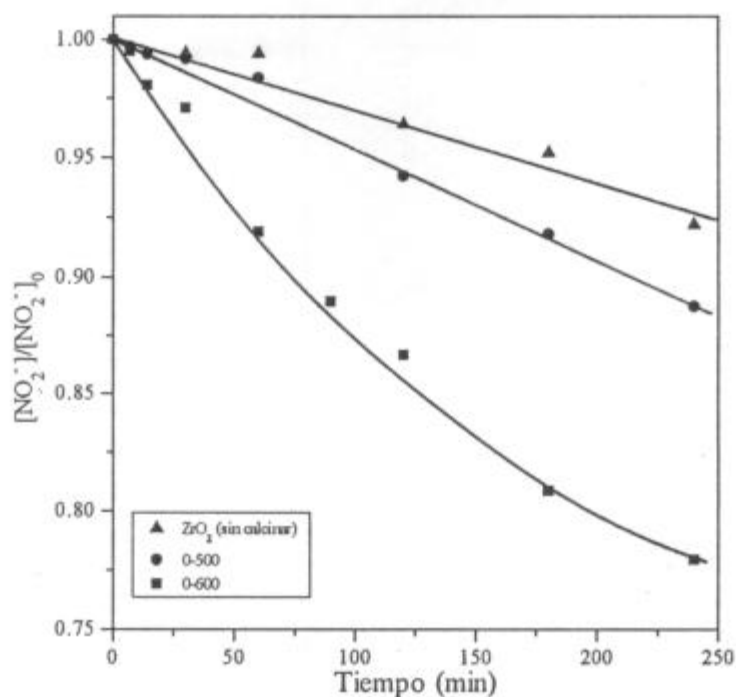


Figura 10: Concentración normalizada vs. tiempo para la oxidación de NO₂⁻ sobre muestras de ZrO₂ sometidas a distintos tratamientos térmicos. Condiciones iguales a la Figura 8.

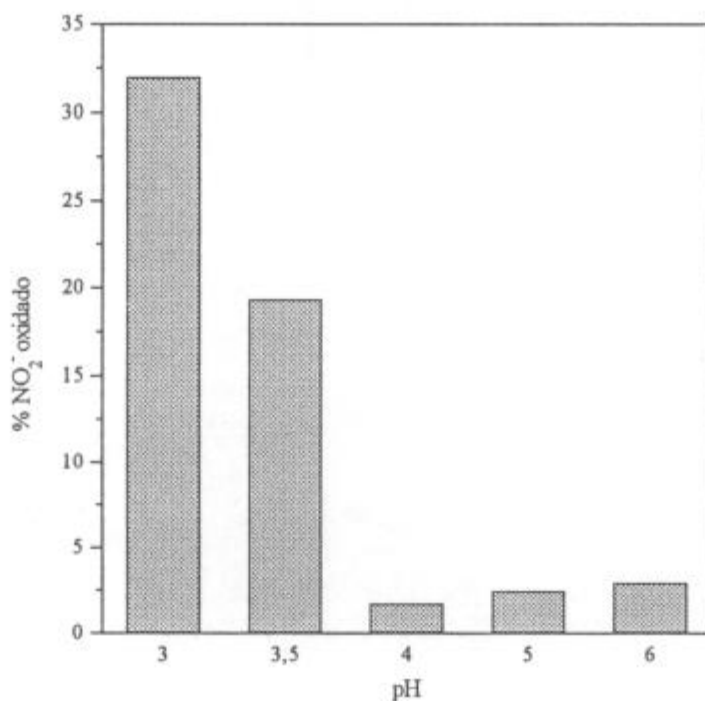


Figura 11: Fotooxidación de NO₂⁻ sobre 0-500 a distintos pH. Tiempo de irradiación= 60 min; condiciones iguales a la Figura 8.

Para estudiar el efecto del dopado con Fe en la actividad fotocatalítica del ZrO₂, se irradiaron suspensiones a pH 4 con muestras conteniendo distintas cargas de Fe preparadas similarmente (0; 0,5; 5; 10 y 20 %). En la Figura 13 se presentan los resultados.

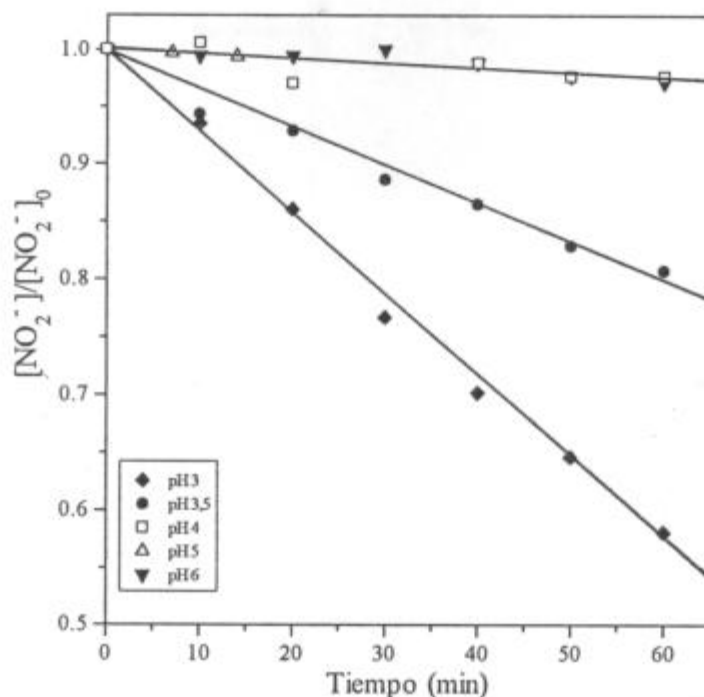


Figura 12: Concentración normalizada vs. tiempo para la oxidación de NO_2^- sobre 0-500 a distintos pH; condiciones iguales a la Figura 11.

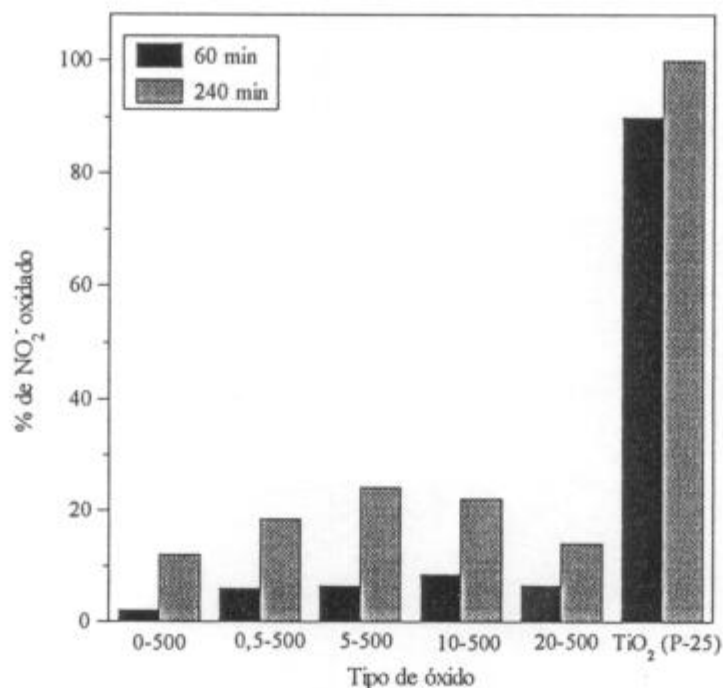


Figura 13: Fotooxidación de NO_2^- sobre muestras de ZrO_2 con distintos contenidos de Fe (III) a dos tiempos distintos. $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g dm}^{-3}$ y demás condiciones iguales a la Figura 8.

A bajo contenido de Fe, se observa un incremento en la actividad fotocatalítica de los óxidos con el porcentaje de Fe, siendo máxima para un 5% de Fe al cabo de 240 min de irradiación. A partir de 5%, la actividad disminuye, pero se mantiene siempre mayor que la de la muestra sin dopar. Los perfiles en función del tiempo se presentan

en la Figura 14. Las muestras 0-500 y 0,5-500 presentan una cinética lineal, mientras que, en el caso de las muestras más cargadas, la reacción se decelera luego de un cierto tiempo (a 60 min para 20-500 y a 30 min para 5-500 y 10-500). A modo comparativo, la Figura 15 muestra los resultados anteriores incluyendo la reacción con TiO_2 (P-25), observándose que es el material más eficiente en la oxidación fotocatalítica de NO_2^- .

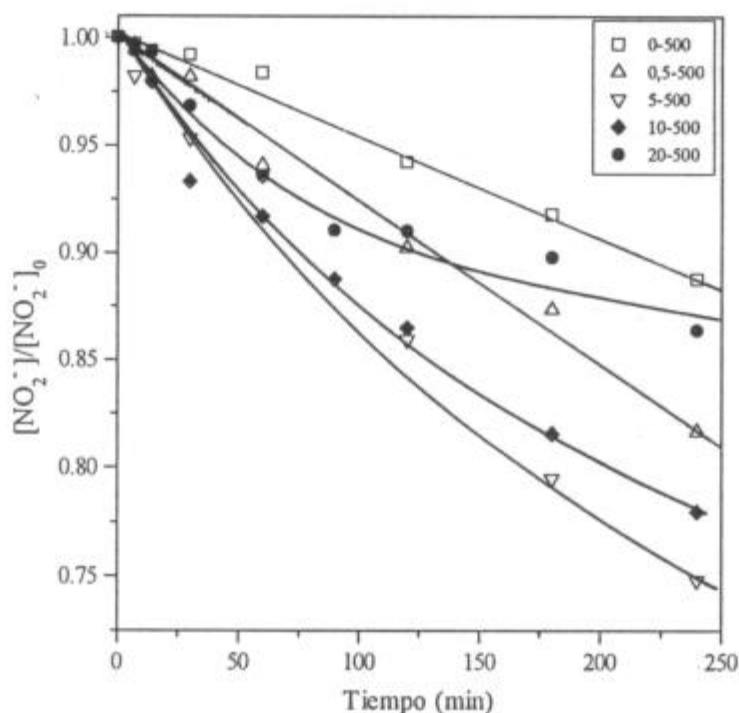


Figura 14: Concentración normalizada vs. tiempo para la oxidación de NO_2^- sobre ZrO_2 conteniendo distintas cantidades de Fe^{III} . Iguales condiciones a la Figura 8.

En la Tabla 5, se presentan los valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$, pH_{final} y adsorción inicial de sustrato para cada uno de los experimentos fotocatalíticos. En todos los casos, hay un aumento del pH de la suspensión, levemente inferior a pH menor. Respecto de la adsorción inicial, comparando las muestras 0-500 y 0-600 en iguales condiciones de pH inicial (pH 4), se observa que la misma es algo mayor en la muestra calcinada a mayor temperatura pero los valores son similares a los de adsorción sobre P-25. Por otro lado, el porcentaje de sustrato adsorbido sobre 0-500 disminuye a medida que el pH aumenta, siendo muy bajo en las cercanías del PIE. Respecto de las muestras que contienen Fe y calcinadas a la misma temperatura, la adsorción es mayor que la de la muestra no dopada y depende del contenido de Fe, con el máximo a 5%.

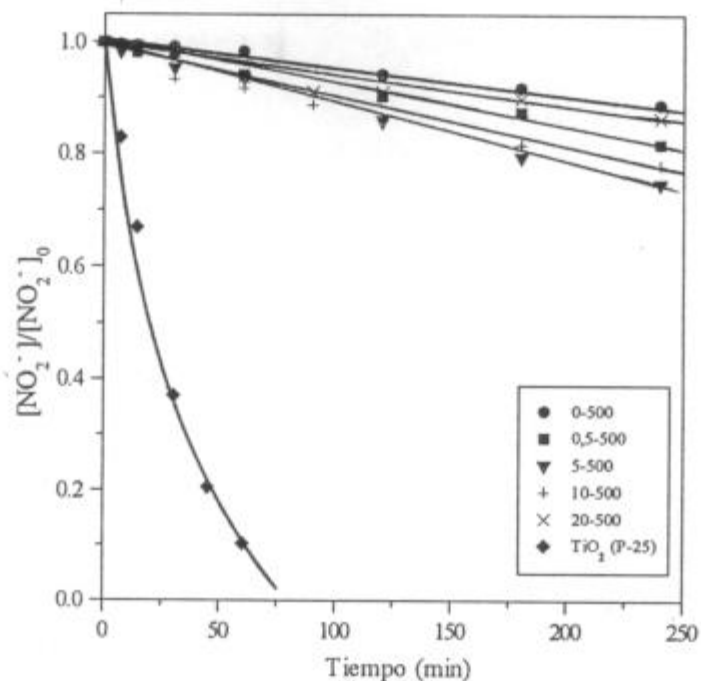


Figura 15: Concentración normalizada vs. tiempo para la oxidación de NO_2^- con distintos fotocatalizadores. $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g dm}^{-3}$. Demás condiciones iguales a la Figura 8.

Fotocatalizador	pH _{inicial}	pH _{final}	adsorción inicial de NO_2^- (%)
0-0	$4,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	3,5
0-500	$3,0 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	35,2
0-500	$3,5 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	14,6
0-500	$4,0 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	5,4
0-500	$5,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	1,4
0-500	$6,0 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	1,1
0,5-500	$4,0 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	6,9
5-500	$4,0 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	14,6
10-500	$4,0 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	10,2
20-500	$4,0 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	8,9
0-600	$4,0 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$	7,8
TiO_2 (P-25)	$4,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	7,9

Tabla 5: pH_{inicial}, pH_{final} y porcentaje de adsorción inicial de NO_2^- en los experimentos realizados.

2.2 Reacción de degradación de EDTA

En la Figura 16 se muestran los porcentajes de EDTA degradados al cabo de 2 hs. de irradiación usando como fotocatalizadores ZrO_2 con distintos contenidos de Fe (0-500, 0,5-500 y 5-500). A los fines comparativos, el mismo experimento se repitió usando TiO_2 (P-25) como catalizador.

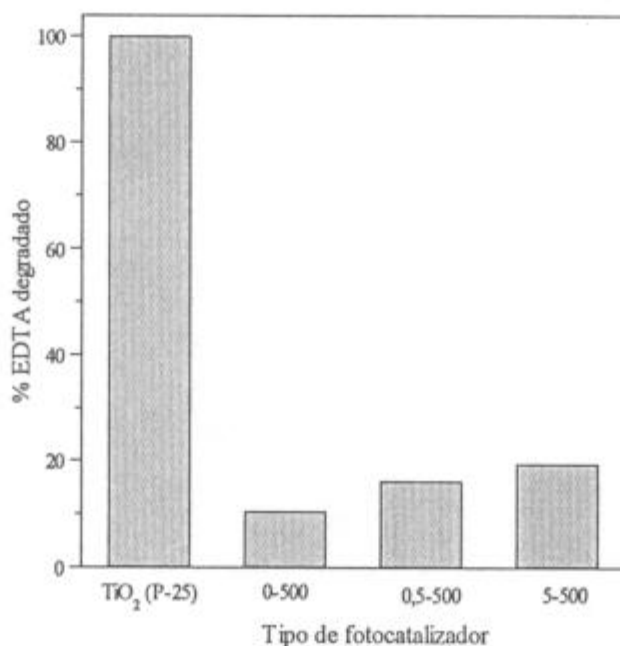


Figura 16: Fotodegradación de EDTA sobre distintos fotocatalizadores. Condiciones: [óxido] = 4 g dm^{-3} ; $[TiO_2]$ = 1 g dm^{-3} ; pH 2; tiempo de irradiación = 120 min; $T = 25\ ^\circ C$; $I_0 = 1,5 \times 10^{-5}$ Einstein $dm^{-3}\ s^{-1}$; abierto al aire.

Aunque la eficiencia de los fotocatalizadores de base ZrO_2 es mucho menor que la del TiO_2 (P-25), el grado de conversión aumenta ligeramente con el dopaje.

El pH de la solución (inicialmente 2) no varió durante la irradiación. Los porcentajes de sustrato adsorbido en la oscuridad se presentan en la Tabla 6.

Fotocatalizador	adsorción inicial de EDTA (%)
0-500	29,3
0.5-500	24,4
5-500	26,2
TiO_2 (P-25)	0

Tabla 6: Porcentaje de EDTA adsorbido en los experimentos realizados.

Los porcentajes de EDTA adsorbido son elevados, pero semejantes para los tres fotocatalizadores de base ZrO_2 . Resulta interesante señalar que el EDTA no se adsorbe sobre TiO_2 a este pH.

2.3 Reducción de Cr(VI)

Aunque el Cr (VI) puede encontrarse en distintas formas según el pH ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} o $HCrO_4^-$), se lo simbolizará simplemente como Cr(VI).

El efecto de la irradiación en suspensiones de Cr(VI) a pH 2 a dos tiempos diferentes con distintos fotocatalizadores (0-500, 5-500 y TiO_2 DP-25) se muestra en la Figura 17. A pesar de que la actividad fotocatalítica de los óxidos de base ZrO_2 es muy inferior a la del TiO_2 (P-25), se observa un leve incremento de la misma al aumentar el porcentaje de Fe, como ocurría en los casos anteriores.

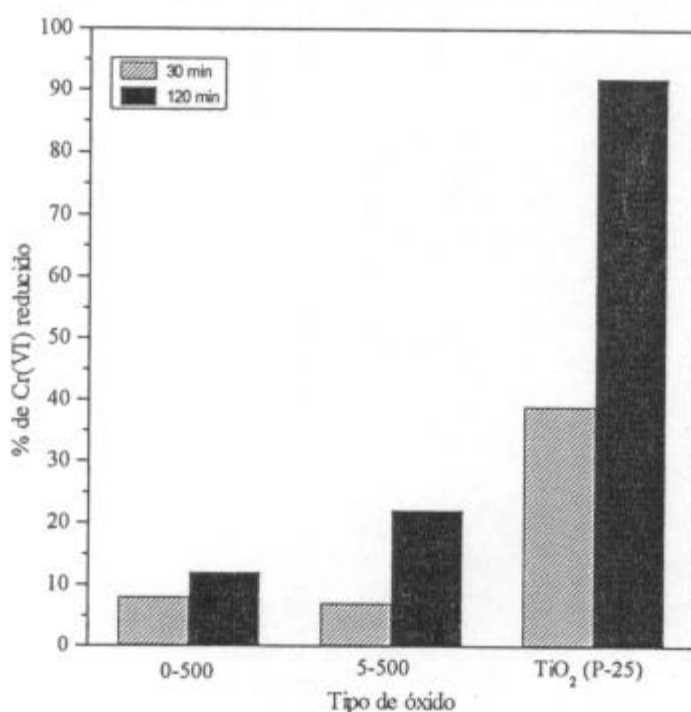


Figura 17: Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con distintos catalizadores a dos tiempos distintos. Condiciones: [óxido] = 4 g dm^{-3} ; [TiO_2] = 1 g dm^{-3} ; [Cr(VI)] = $0,4 \text{ mM}$; pH 2; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_0=1,5 \times 10^{-5} \text{ Einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; abierto al aire.

La Figura 18 presenta los perfiles de concentración en función del tiempo. Dado que en el caso de NO_2^- la muestra 5-500 fue la más activa y que en este sistema el comportamiento de 0-500 y 5-500 es similar y no muy promisorio, se consideró innecesario ensayar las muestras con otros contenidos de Fe.

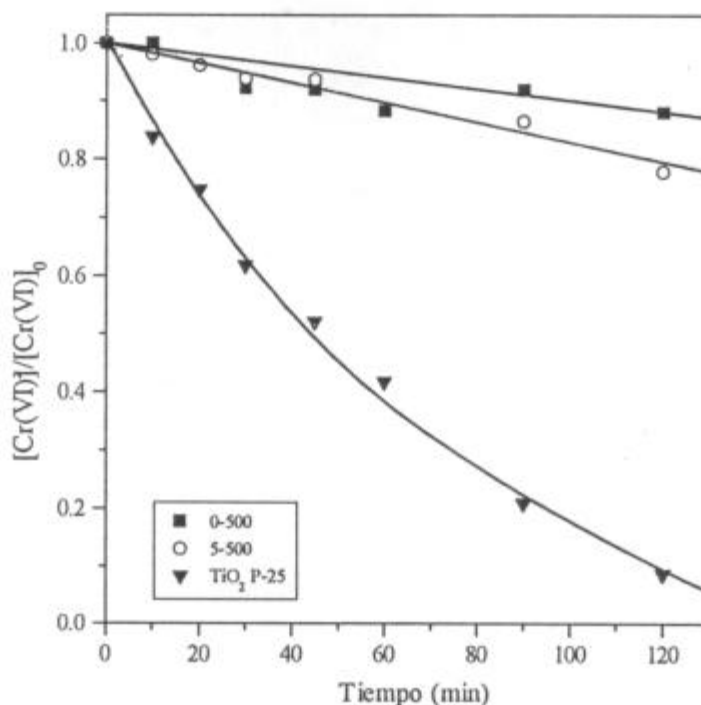


Figura 18: Concentración normalizada vs. tiempo para la reducción de Cr(VI) con distintos catalizadores. Iguales condiciones que en la Figura 17.

En la Figura 19, se muestra la reducción fotocatalítica de Cr(VI) al mismo pH con distintos fotocatalizadores en presencia de EDTA. A modo comparativo, se incluyen las reacciones en ausencia de fotocatalizador y con 0-500 en ausencia de EDTA. Se observa que la presencia de EDTA, aun en ausencia de fotocatalizador, produce la reducción fotoquímica de Cr(VI). La misma reacción, en ausencia de luz, es despreciable (al menos hasta 2 hs.). A tiempos largos de irradiación, la eficiencia fotocatalítica de todos los óxidos es similar y comparable a la del TiO₂ P-25. Sin embargo, irradiaciones a tiempos menores indican un efecto deletéreo del dopaje con hierro sobre la actividad.

Analizando el gráfico de la Figura 20 (concentración normalizada en función del tiempo), se observa una fuerte aceleración producida por la presencia de EDTA y una menor velocidad inicial en las muestras dopadas, efecto más notable en la muestra más cargada.

Tanto en presencia como en ausencia de EDTA, no se observó variación del pH al término de la irradiación. La cantidad de Cr(VI) adsorbido por los óxidos de Zr, luego de la equilibración en la oscuridad, en presencia y en ausencia de EDTA, es superior a la observada en TiO₂ y aumenta con el contenido de Fe, como muestra la

Tabla 7. Por agregado de EDTA, se produce una disminución en el porcentaje de Cr(VI) adsorbido, contrariamente a lo que sucede con TiO_2 .

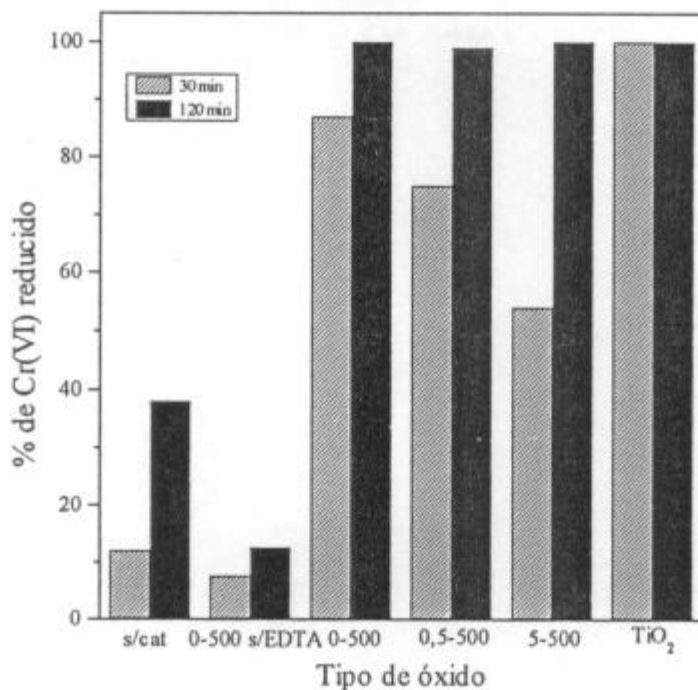


Figura 19: Reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre distintos catalizadores en presencia de EDTA. $[\text{EDTA}] = 1,0 \text{ mM}$ y demás condiciones como en la Figura 17.

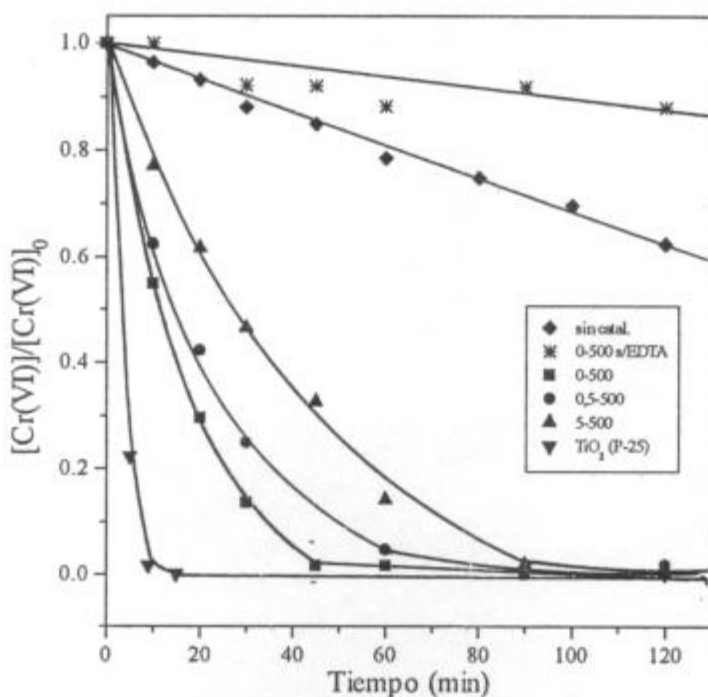


Figura 20: Concentración vs. tiempo para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre distintos catalizadores y en presencia de EDTA. Iguales condiciones de la Figura 19.

Fotocatalizador	% Cr(VI) adsorbido (s/EDTA)	% Cr(VI) adsorbido (c/EDTA)
0-500	40,5	20,4
0,5-500	ND	27,7
5-500	44,4	30,4
TiO ₂ (P-25)	13,6	17,1

Tabla 7: Porcentaje de Cr(VI) adsorbido en los experimentos realizados. (ND = no determinado)

3. ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES

Al finalizar cada experimento de irradiación, se determinó Zr y Fe (en aquellos casos en que los fotocatalizadores contenían Fe) sobre la solución obtenida por filtración. No se detectó ninguno de ellos, de lo que se concluye que los fotocatalizadores son estables bajo las condiciones de irradiación.

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

Es bien conocido que el método de síntesis de óxidos inorgánicos, sea oxidación anódica del metal, descomposición térmica de sales o sol-gel, como así también pequeñas modificaciones que se hagan al mismo, afectan las características de los materiales obtenidos. Respecto de la síntesis por el método sol-gel, las propiedades finales de la muestra dependen de la naturaleza de los precursores utilizados (orgánicos o inorgánicos), del agente precipitante, del pH, de la temperatura y tiempo de digestión, del agente usado en el lavado, de la temperatura de calcinación, de la incorporación de dopantes, etc. [16, 42, 43].

1.1 Área superficial específica y tamaño de partícula

Las condiciones de preparación, tales como el tiempo de digestión y la temperatura de calcinación, afectan el área específica y el tamaño de partícula de las muestras preparadas por la técnica sol-gel. Se ha observado que, cuando los tiempos de digestión son del orden de los usados en el presente trabajo, mayores tiempos conducen a un pequeño aumento de S_{BET} [42]. Esto explicaría, en parte, el mayor valor de S_{BET} para las muestras 10-500 y 20-500 frente a 0-500, 0,5-500 y 5-500 (ver Tabla 4). El agregado de Fe parece influir bastante en la S_{BET} . Así, muestras preparadas de igual forma tienen S_{BET} mayores a mayor contenido de Fe (comparar 10-500 y 20-500).

El aumento de la temperatura de calcinación provoca una disminución del área superficial: 0-600 presenta una S_{BET} mucho menor que 0-500; esto podría explicarse por un proceso de sinterización de las partículas favorecido por la temperatura. Sin embargo, si la muestra está dopada, S_{BET} aumenta levemente con la temperatura de calcinación (comparar 5-500 y 5-600). Este comportamiento podría deberse a que la incorporación de dopantes aumenta la estabilidad térmica y la resistencia al sinterizado [42].

El tamaño de partícula no varía significativamente entre las distintas muestras, probablemente debido al compromiso entre las diferentes variaciones en las condiciones de síntesis. Sólo la muestra 5-600, dopada y calcinada a mayor temperatura presenta partículas de tamaño algo mayor.

1.2 Fases cristalinas

La muestra de ZrO_2 sin calcinar es amorfa, pero luego del tratamiento de calcinación se vuelve cristalina. Las fases presentes en óxidos mixtos de Fe/Zr obtenidos por la síntesis sol-gel dependen de la naturaleza de los precursores utilizados. Si se parte de precursores orgánicos, el producto presenta la fase cúbica, mientras que si los precursores son inorgánicos (como en este caso) se obtiene la fase tetragonal [16,44]. En nuestro caso, se observa que las muestras no dopadas están constituidas esencialmente por la fase monoclinica y que ésta no se modifica por el incremento de temperatura de calcinación, al menos hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otra parte, la incorporación de Fe estabiliza la fase tetragonal, que se encuentra a nivel de trazas en el ZrO_2 puro y pasa a ser la única fase presente a partir de un contenido de 5% en Fe. La estabilización de la fase tetragonal por incorporación de Fe podría deberse a una disminución de la energía libre superficial del ZrO_2 o a la creación de vacancias aniónicas [42,43].

En ninguna muestra dopada se encontraron fases de Fe_2O_3 o Fe_2ZrO_5 , indicando que, al menos hasta un contenido de 20%, el Fe es soluble en la matriz de ZrO_2 .

1.3 Propiedades ópticas

Los valores de E_g hallados experimentalmente para nuestras muestras no dopadas de ZrO_2 (0-500 y 0-600) son significativamente menores que los citados en la literatura, casi todos próximos a los 5 eV (ver Tabla 1). Esta disminución en la energía del band gap podría deberse a una estructura altamente defectuosa, resultado del método sol-gel implementado. En los materiales con alto grado de desorden, las fotorrespuestas se extienden a más bajas energías fotónicas debido al gran número de

estados localizados cerca de los bordes de la BV y la BC, producidos por defectos como vacancias o incorporación de impurezas [20, 25]. Una mayor temperatura de calcinación favorece la eliminación de defectos: como se observa en la Figura 4, 0-600 absorbe relativamente menos en el UV cercano que en el UV lejano, indicando un menor número de estados localizados; estas diferencias en absorción son menos marcadas en 0-500.

Con el agregado de Fe^{III} al ZrO_2 disminuye E_g , como fue observado por otros autores [20] (ver Tabla 1). En nuestras muestras dopadas se observa, efectivamente, una disminución de E_g al aumentar la carga de Fe (ver Tabla 3) y también un aumento en la absorción en la zona visible del espectro (ver Figura 6), que se acompaña con un cambio de color en el óxido desde el blanco (sin dopante) al marrón rojizo, pasando por el amarillo pálido. El mismo efecto se ha observado en los óxidos mixtos de Fe/TiO_2 preparados por distintas técnicas [11, 45]. Así como las impurezas, los elementos dopantes introducen estados localizados dentro del band gap del semiconductor, siendo entonces posibles transiciones de menor energía que originan una disminución en E_g . La mayor absorción en el visible puede asociarse a transiciones que involucran estados superficiales o defectos de la red cristalina. La banda centrada a 500 nm, más intensa en las muestras más cargadas (ver Figura 6), se puede atribuir a la transición d-d: ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$, ${}^2T_{1g}$ o a transiciones de transferencia de carga entre los iones dopantes a través de la banda de conducción ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{4+}$). Con la incorporación de Fe, el ZrO_2 dopado se hace sensible a la luz visible y, por lo tanto, podría ser activado con luz solar (ver más adelante).

1.4 Propiedades superficiales

De las bandas presentes en los espectros IR (ver p. 30), se concluye que las muestras de ZrO_2 están parcialmente hidratadas o hidroxiladas. Esta característica es poco afectada por la presencia de Fe, por lo cual, las diferencias observadas en las propiedades fotocatalíticas no serían atribuibles a un diferente grado de hidroxilación.

Los estudios por ATD (análisis térmico diferencial) publicados para estas muestras [46] confirman los resultados anteriores. Los diagramas de las muestras de Fe/ZrO_2 presentan picos endotérmicos por debajo de $300\text{ }^\circ\text{C}$ que se asocian a pérdidas

de H₂O adsorbida. Los picos a menor temperatura (150 °C, aproximadamente) podrían atribuirse a pérdida de H₂O molecular adsorbida y los picos a mayor temperatura (alrededor de los 285 °C), a pérdida de H₂O quimisorbida (OH⁻ + H⁺ → H₂O).

El PIE, punto isoeléctrico, es el pH al cual la carga neta superficial de las partículas de óxido es nula, por lo cual la movilidad de las mismas en un campo eléctrico también es nula [47]. Los diagramas de movilidades electrocinéticas no varían apreciablemente con el contenido de Fe (ver Figura 7). Una conclusión preliminar sería que el Fe^{III} no está situado preferentemente en la superficie sino en el volumen del catalizador. Esta hipótesis se refuerza por la ausencia de fotocorrosión de Fe en nuestros experimentos fotocatalíticos. Además, los resultados de XPS de las muestras [46] indican cantidades de Fe en la superficie inferiores a los correspondientes valores nominales, sugiriendo que las partículas de Fe/ZrO₂ poseen una capa superficial enriquecida en ZrO₂.

1.5 Adsorción de los sustratos

En este trabajo no hemos realizado un estudio específico de la adsorción de los sustratos estudiados sobre los óxidos preparados. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos luego de la equilibración en la oscuridad, realizada previamente a la irradiación, se pueden extraer algunas conclusiones preliminares en este aspecto.

En el caso del nitrito sobre 0-500, se observa una disminución de la adsorción a medida que aumenta el pH (ver Tabla 5). Dado que el pK_a para el equilibrio de disociación del ácido nitroso es 3,3 [48], la forma favorecida en el intervalo de pH estudiado es la forma disociada:



Cuando el pH en la suspensión es menor que el PIE del fotocatalizador (5,3 en este caso), éste adsorbe preferencialmente iones H⁺ y adquiere una carga superficial positiva que favorece la aproximación de iones NO₂⁻. Esto explicaría la mayor adsorción a pH más ácidos, que alcanza a un 35,2 % a pH 3. También se evaluó la adsorción a pH 2, que resultó ser del 80%. En este caso, la adsorción no se debería sólo

a fuerzas electrostáticas, sino también a interacciones de corto alcance (tipo Van der Waals) entre el óxido y la molécula de HNO_2 , especie principal a este pH. Al aumentar el pH, en cambio, y superar el PIE (pH 6, por ejemplo), el ZrO_2 adsorbe preferentemente OH^- y se carga negativamente, disminuyendo fuertemente la adsorción de NO_2^- sobre el óxido.

La adsorción de EDTA y Cr(VI) sobre 0-500 a pH 2 luego de la equilibración, es elevada (entre 20 y 45%, ver Tablas 6 y 7). En el caso del EDTA, ésta se puede atribuir principalmente a interacciones electrostáticas con EDTAH_3^- y de corto alcance con el EDTAH_4 . En contraste, no se encontró adsorción de EDTA sobre TiO_2 a este pH, indicando una distinta naturaleza de sitios activos.

De los datos a pH 4 de la Tabla 5, se observa que el porcentaje de nitrito adsorbido aumenta considerablemente en las muestras dopadas, por ejemplo se duplica en 5-500. Este comportamiento no es tan notorio en los casos de Cr(VI) y EDTA a pH 2 (ver Tablas 6 y 7).

La presencia de EDTA disminuye fuertemente la adsorción de Cr(VI) sobre las muestras de ZrO_2 , lo cual sugeriría que ambas especies compiten por los mismos sitios activos del catalizador (ver Tabla 7). La tendencia de incremento de adsorción con el contenido de Fe se mantiene. En contraposición, la adsorción de Cr(VI) en presencia de EDTA sobre TiO_2 no es significativamente diferente que en ausencia del mismo, en concordancia con el hecho de que el sustrato orgánico no se adsorbe a este pH sobre el catalizador.

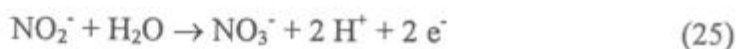
2. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

2.1 Datos Cinéticos

De los datos de adsorción se deduce que los sustratos ensayados presentan buena afinidad por los catalizadores de ZrO_2 . Se puede suponer, entonces, que la velocidad de reacción está dominada por la adsorción (en el intervalo de pH estudiado) y, por lo tanto, se adoptará, en principio, el modelo de L-H o sus aproximaciones.

2.1.1 Reacción de oxidación de NO_2^-

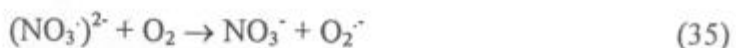
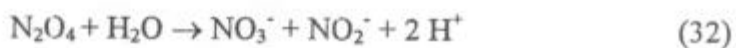
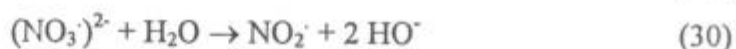
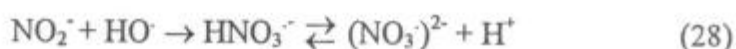
El NO_2^- es oxidado anódicamente a NO_3^- mientras que la reacción catódica es la reducción de O_2 :



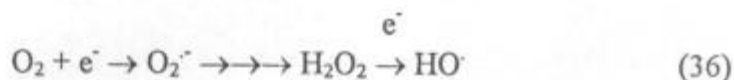
La reacción neta es:



De acuerdo a trabajos previos, el nitrito no sería oxidado directamente por los h^+ , sino que en el mecanismo intervendrían radicales HO^\cdot formados en la oxidación anódica del H_2O [32]. El proceso anódico de oxidación de NO_2^- a NO_3^- podría seguir el siguiente mecanismo, aún no dilucidado [49]:



El proceso catódico de reducción del O_2 disuelto resulta en la producción de radicales HO^\cdot que pueden contribuir a la oxidación del sustrato [49]:



El mecanismo propuesto puede involucrar otros caminos e intermediarios de la química redox del nitrógeno [50], pero que resultan aquí de menor importancia. Se encuentra en marcha un estudio del mecanismo de esta reducción basado en la detección del ácido peroxinitroso formado en la etapa (33) [51].

Para el sistema $\text{TiO}_2/\text{NO}_2^-$ a pH 5,5, Zafra y col. [52] observaron una cinética langmuiriana, con una k de $2,3 \times 10^{-1} \text{ mM min}^{-1}$ y una K de $2,90 \times 10^{-1} \text{ mM}^{-1}$. Los resultados de estos autores indican también que entre pH 4 y 6 la velocidad no varía apreciablemente. Los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo para TiO_2 a pH 4 (Figura 15) pudieron ajustarse razonablemente al modelo langmuiriano (ver Figura 21), pero no fue posible discernir entre el modelo L-H simple (ecuación (10)) o corregido por adsorción competitiva (ecuación (16)). Por lo tanto, no se puede descartar el efecto inhibitor del NO_3^- producido (ver más adelante). De la Figura 21 y considerando el modelo simple de L-H (ecuación (11)), se puede extraer el valor de K (1 mM^{-1}) a partir de la ordenada al origen. Este valor está afectado por un gran error, ya que sólo se dispone de valores de t/x alejados del origen. De todos modos, de la ecuación (11) se puede estimar k ($5,3 \times 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}$).

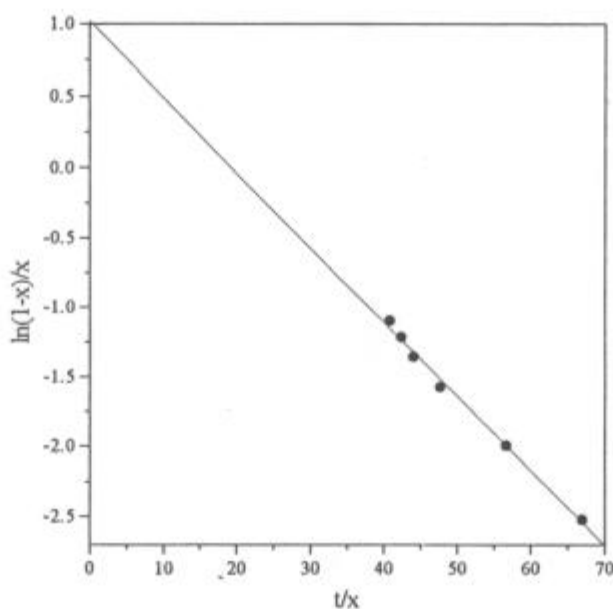


Figura 21: Ajuste langmuiriano para la reacción de oxidación de NO_2^- sobre TiO_2 .

Ambos valores (K y k) no difieren sustancialmente de los obtenidos por Zafra y col., teniendo en cuenta los errores del método de ajuste y las diferentes condiciones experimentales (concentración inicial, pH y, fundamentalmente, intensidad de luz). El

procedimiento sería entonces apropiado para verificar, al menos aproximadamente, el modelo propuesto y para estimar comparativamente el comportamiento de distintos óxidos.

Se intentó aplicar el mismo procedimiento a los fotocatalizadores de base ZrO_2 , pero no fue posible ajustar los datos al modelo de L-H, debido a que, en condiciones de baja conversión, los errores experimentales son muy grandes. En los casos en que se observa deceleración luego de un cierto tiempo (0-600, 5-500, 10-500 y 20-500, ver Figuras 10 y 14), se sugiere inhibición por el NO_3^- formado.

Para verificar el comportamiento langmuiriano deberían realizarse los clásicos experimentos a distintas concentraciones iniciales de NO_2^- y a mayores conversiones del mismo.

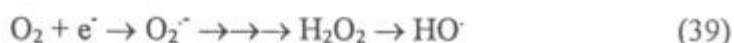
2.1.2 Degradación oxidativa de EDTA

En el caso del EDTA, la oxidación puede producirse por acción directa de los h^+ . Sin embargo, no debe descartarse el ataque de radicales HO^\cdot , que lleva al mismo producto final. El proceso anódico es [2, 45]:



($RCOOH=EDTA$)

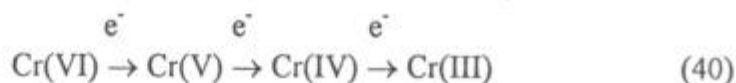
El proceso catódico es la reducción del O_2 que produce radicales HO^\cdot , que contribuyen también a la oxidación del EDTA:



Dado que no se determinó la variación de concentración con el tiempo, no se realizó el modelado de este sistema.

2.1.3 Reducción de $Cr(VI)$

El mecanismo de reducción de Cr(VI) a Cr(III), aún no aclarado, podría producirse en tres pasos consecutivos, cada uno de los cuales involucra un e⁻ [4]:

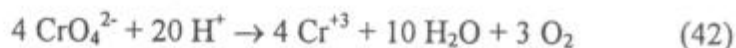


Si bien el O₂ podría competir con el Cr(VI) por los e⁻ de la BC, disminuyendo la velocidad de reducción, resultados experimentales con TiO₂ indican que su presencia no modifica (y en algunos casos hasta aumenta) la eficiencia de la transformación a Cr(III); se ha sugerido que actuaría, en realidad, como mediador de la reducción en la interfaz [4].

El proceso anódico conjugado es la oxidación de H₂O a O₂:



y la reacción global es :



Un estudio mecanístico de este sistema basado en la detección de Cr(V) se encuentra en desarrollo [51].

La reducción de Cr(VI) a Cr(III) se favorece a pH ácido debido a que en la reacción se consumen H⁺ (ecuación (42)). La reacción en condiciones neutras o alcalinas presenta la ventaja de que el Cr(III) precipita y, por lo tanto, no se requeriría una separación posterior del catalizador; sin embargo, el depósito en la superficie de las partículas de fotocatalizador disminuye la eficiencia de la reacción [4]. Por estas razones, en el presente trabajo, la reacción se estudió a pH ácido.

El proceso global es lento y se debe a que la reacción anódica involucrada, la oxidación del H₂O (ecuación (41)), es cinéticamente lenta. En estas condiciones, la recombinación es un proceso competitivo que disminuye la eficiencia de la reducción de Cr(VI). Se debe tener en cuenta, también, que el Cr(VI) absorbe luz a la longitud de onda de trabajo y ejerce cierto efecto de filtro que interfiere en la reacción (ver 3.3.3,

CAPÍTULO 2).

En la Figura 22 se muestra el gráfico de $\ln(1-x)$ vs. t/x para la reacción fotocatalizada por TiO_2 (P-25). De la linealidad observada se deduce que la reacción podría seguir el modelo de L-H simple o corregido por adsorción competitiva.

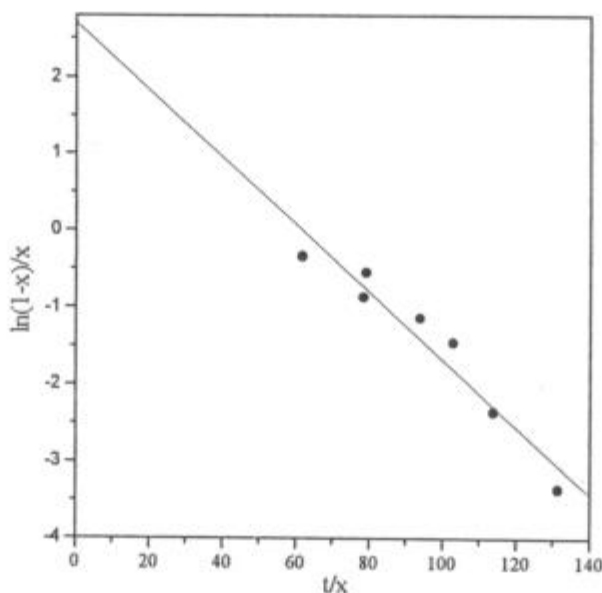


Figura 22: Ajuste langmuiriano para la reducción de Cr(VI) sobre P-25.

Como en el caso del NO_2^- , también se pueden estimar del gráfico los valores de K y k , que resultan $6,8 \text{ mM}^{-1}$ y $6,5 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$, respectivamente. Lin y col. [53] describen una cinética langmuiriana para este sistema a pH 10 e informan valores de $4,16 \text{ mM}^{-1}$ y $1,1 \times 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}$, respectivamente. Teniendo en cuenta los errores del método de ajuste y las diferentes condiciones experimentales, nuestros valores resultan razonables.

En el caso de los óxidos de Zr, nuevamente los datos no pudieron ser ajustados por la ecuación (11) (modelo de L-H), debido a los errores originados en condiciones de baja conversión. Para verificar el comportamiento langmuiriano son necesarios, como en el caso del NO_2^- , experimentos adicionales a distintas concentraciones y mayores conversiones.

2.1.4 Reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA

Se ha observado que, en presencia de algunos donores orgánicos como el

EDTA, la reducción de Cr(VI) aumenta notablemente [54]. Estos donores son eficientes atrapadores de h^+ o HO^\bullet y reemplazan al agua en la reacción anódica (ecuación (41)). En realidad, poco se conoce sobre el mecanismo de sistemas tan complejos como Cr(VI)/EDTA, incluso en solución, y se sugiere la contribución de especies Cr(V)/EDTA (ver más adelante) [55].

La despreciable adsorción de EDTA sobre TiO_2 descartaría la aplicación, en el caso de este catalizador, del modelo que contempla adsorción competitiva. Los pocos datos disponibles nos impiden, por el momento, ajustar los resultados al modelo simple de L-H.

Dada la elevada competencia del EDTA y el Cr(VI) por los sitios activos de los ZrO_2 (ver 1.5), podría proponerse para este sistema un modelo de L-H modificado por adsorción competitiva (ecuación 11). Para verificar este modelo, deberíamos haber evaluado la concentración de EDTA durante el transcurso de la reacción; esto no fue posible porque en nuestras condiciones experimentales (exceso de EDTA) se forma el complejo Cr(III)-EDTA, que interfiere en las determinaciones del compuesto orgánico en la técnica espectrofotométrica del Co [36].

Dado que el análisis anterior no pudo ser efectuado, planteamos la posibilidad de ajustar los datos experimentales según leyes más simples y, sorprendentemente, los datos cinéticos se ajustaron adecuadamente a una ecuación de primer orden ($-d[S]/dt = k_{ap}[S]$). Como ejemplo, en la Figura 23 se muestra la curva correspondiente a la muestra 0-500.

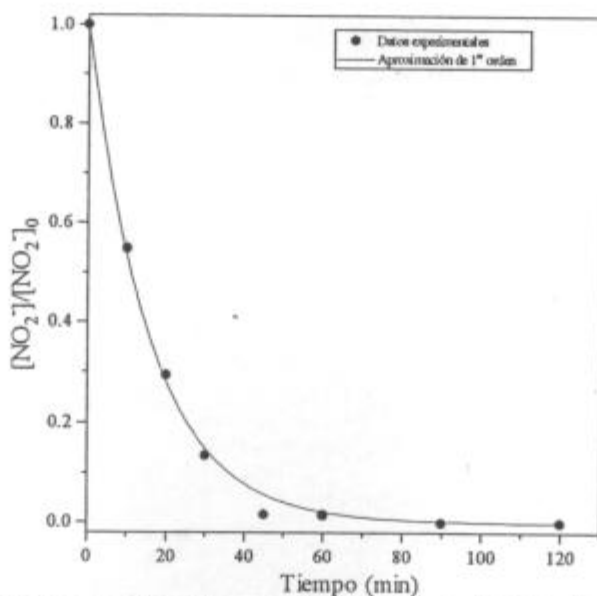


Figura 23: Ajuste de los datos experimentales para la reducción de Cr(VI) sobre 0-500 en presencia de EDTA por una ley de primer orden.

En la Tabla 8 se presentan los valores de las constantes aparentes de velocidad (k_{ap}) calculadas mediante dicho ajuste. Los valores de k_{ap} confirman la mayor velocidad para el P-25 y el efecto negativo de la presencia de Fe en el ZrO_2 (ver 2.2.3).

Fotocatalizador	$10^2 k_{ap}$ (min^{-1})
0-500	6,3
0,5-500	4,6
5-500	2,8
TiO ₂ (P-25)	32,0

Tabla 8: Constantes de velocidad calculadas para la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA.

Como habíamos mencionado, un proceso dominado por la adsorción no es el único que puede tener lugar en las reacciones fotocatalíticas. Es posible que, en un sistema tan complejo como Cr(VI)/EDTA, otros procesos sean los limitantes de la velocidad, incluyendo reacciones de especies tales como complejos de Cr(V)/EDTA (ver más adelante).

2.2 Eficiencias fotocatalíticas

2.2.1. Reacción de oxidación de NO_2^-

Para la reacción fotocatalizada con óxidos de ZrO_2 , la ley cinética no pudo establecerse con certeza y, en consecuencia, no fue posible calcular las eficiencias fotónicas instantáneas. Por esta razón, las comparaciones se realizaron en base a las eficiencias fotónicas calculadas a partir de las velocidades iniciales (determinadas gráficamente de las Figuras 10, 12, 14 y 15).

En la Tabla 9 se presentan las eficiencias fotónicas iniciales (ξ %, ecuación (20)) para todos los experimentos realizados en este sistema. Los valores tabulados reflejan la actividad inicial de cada muestra a igualdad de condiciones experimentales. Como era de esperar, la eficiencia fotónica de TiO₂ supera ampliamente la de los fotocatalizadores basados en ZrO_2 y los valores son del orden de los encontrados

usualmente en reacciones fotocatalíticas [1].

Fotocatalizador	pH _{inicial}	ξ %
0-0	4,0 ± 0,1	0,03
0-500	3,0 ± 0,1	0,52
0-500	3,5 ± 0,1	0,32
0-500	4,0 ± 0,1	0,05
0-500	5,0 ± 0,1	0,05
0-500	6,0 ± 0,1	0,04
0,5-500	4,0 ± 0,1	0,09
5-500	4,0 ± 0,1	0,15
10-500	4,0 ± 0,1	0,13
20-500	4,0 ± 0,1	0,10
0-600	4,0 ± 0,1	0,10
TiO ₂ (P-25)	4,0 ± 0,1	2,48

Tabla 9: Eficiencias fotónicas calculadas para la reacción de oxidación fotocatalítica de NO₂.

De los datos presentados en la Tabla 9 y los perfiles de reacción correspondientes podemos extraer las siguientes conclusiones.

a) *Influencia de la temperatura de calcinación*

Los fotocatalizadores sometidos a distintos tratamientos térmicos tienen diferentes eficiencias fotónicas iniciales: al calcinar el óxido semiconductor amorfo a 500 °C, la eficiencia aumenta un 35 %, pero un aumento de 100 °C en la temperatura de calcinación, provoca la duplicación de la misma. A tiempos largos, (ver Figura 10), esta tendencia se mantiene.

Lás distintas actividades de los óxidos podrían correlacionarse con distintos factores. Uno de ellos sería diferencia de adsorción inicial de sustrato (ver Tabla 5); la mayor actividad del semiconductor tratado a mayor temperatura podría atribuirse a la

mayor adsorción observada. Esta mayor adsorción no puede, sin embargo, correlacionarse con la S_{BET} , pues nuestros resultados muestran que ésta disminuye al aumentar la temperatura de calcinación (ver Tabla 4), por lo cual el área específica no parecería ser un factor determinante. La baja dependencia de la actividad de un material con su área específica es un hecho común en fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la catálisis heterogénea [1]. La mayor actividad de 0-600 podría atribuirse, entonces, a una mayor cristalinidad de las partículas producida por el tratamiento térmico, lo cual es reforzado por el hecho de que la muestra sin calcinar (amorfa) es la que presenta la menor actividad. Sin tratamiento térmico o a una menor temperatura de calcinación, pueden quedar defectos en la red que actuarían como centros de recombinación de pares e^-h^+ . Por otro lado, el tratamiento térmico puede también provocar cambios en la superficie de las partículas, afectando el tipo de sitios activos. Todos estos factores combinados serían los responsables de las diferencias en la eficiencia fotocatalítica de las muestras de ZrO_2 sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

b) *Influencia del pH*

La Tabla 9 muestra también que para 0-500, la eficiencia fotónica inicial disminuye con el pH, alcanzando un valor prácticamente constante a partir de pH 4. El comportamiento se mantiene también a tiempos largos de reacción (ver Figura 12). Este efecto podría atribuirse a la disminución en la adsorción inicial de nitrito a medida que aumenta el pH (ver 1.5), reflejándose sobre la velocidad.

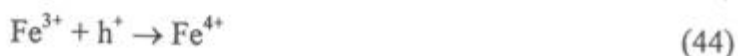
El aumento de pH observado al término de la reacción en todos los casos ensayados (ver Tabla 5) no puede asignarse al proceso fotoquímico global (ecuación (27)), sino a la tendencia a adsorber H^+ u OH^- según el pH, como se explicó anteriormente. En los experimentos realizados en oscuridad, se observaron también disminuciones de pH al cabo de 4 hs. de agitación, evidencia que refuerza la hipótesis anterior.

c) *Influencia del contenido de Fe*

Los resultados de la Tabla 9 indican también que, a igualdad de condiciones de preparación, la eficiencia fotónica inicial de la reacción aumenta con el contenido de Fe, siendo máxima para un 5%. A 240 min. de reacción, estas diferencias en la eficiencia relativa se mantienen (ver Figura 14). Como ya hemos señalado, a medida

que se incrementa el contenido de Fe, la S_{BET} aumenta (ver Tabla 4) y la adsorción inicial de sustrato sigue el mismo comportamiento (Tabla 5). Aunque ambos factores podrían llevar a un aumento de la eficiencia, nuevamente se demuestra que la S_{BET} no es el factor determinante, pues la más eficiente es 5-500, que no es la muestra de mayor área. La variación observada en la eficiencia fotocatalítica con el contenido de Fe se explicaría entonces por efectos provocados por este ion en la matriz de ZrO_2 que, dependiendo del contenido de Fe, pueden ser positivos o negativos.

Por un lado, el Fe puede actuar como centro atrapador de e^- o h^+ :



Suponiendo que los potenciales de BC y BV de las muestras aquí presentadas fueran termodinámicamente favorables para ambos procesos de atrapamiento de cargas, la presencia del dopante provocaría la disminución de la velocidad de recombinación y el aumento de la eficiencia fotocatalítica [11, 56]. Es por ello que hemos destacado anteriormente la importancia de mediciones fotoelectroquímicas para determinar las posiciones de dichos potenciales, lo cual merecería un estudio más profundo.

Por otra parte, si el contenido de Fe es elevado, podría actuar como sitio de recombinación, influyendo negativamente. Este efecto ha demostrado ser determinante en el caso de los óxidos de Ti dopados con Fe [4].

Se debe destacar también que la incorporación de Fe produce una transformación de la fase monoclinica a la tetragonal y cierta deformación en la red [44], factor que podría afectar la afinidad sustrato-superficie y la cristalinidad y, en consecuencia, la eficiencia fotocatalítica. Sobre este punto, no existen datos en la literatura y, dada su importancia, debería también ser objeto de un estudio más detallado.

Hay que tener en cuenta, además, que al incrementarse el contenido de Fe, aumenta la absorción en la zona visible del espectro (ver Figura 6) y, por lo tanto, podría haber un mayor aprovechamiento de la radiación incidente, siempre y cuando las bandas en el visible fueran fotoquímicamente activas. Sin embargo, la muestra 20-

500, que presenta la mayor absorción, no es la más activa. En consecuencia, las propiedades espectroscópicas no serían un factor determinante para la actividad fotocatalítica, hecho que ya ha sido observado en los óxidos de titanio dopados con Fe [4]. Experimentos de irradiación con luz visible (longitud de onda mayor a 400 nm) permitirían decidir sobre la influencia de las bandas en este intervalo.

En un experimento preliminar, se ensayó la actividad fotocatalítica en la oxidación de NO_2^- de la muestra 5-600. La eficiencia resultó aquí menor que la de 0-600, lo cual sugiere que el efecto del contenido de Fe en la circonia sería también dependiente de la temperatura de calcinación; este hecho debería confirmarse mediante experimentos con muestras calcinadas a esta temperatura con otras cargas.

d) Posibles causas de inhibición

Como se mencionó anteriormente, la oxidación de nitrito a nitrato es un proceso muy lento a temperatura ambiente. En la reacción fotocatalítica, el O_2 es indispensable, ya que actúa en la reacción conjugada de reducción (ecuación (26)) y disminuye la recombinación. En su ausencia, el proceso es lento [32].

Por otra parte, cuando el NO_3^- generado en la reacción alcanza una concentración elevada, puede competir con el O_2 por los e^- fotogenerados [4]:



El $(\text{NO}_3)^{2-}$ reacciona a través de la reacción (30) dando NO_2^- , el cual puede reaccionar con el anión superóxido O_2^- producido en las reacciones (35) y (36) regenerando NO_2^- y O_2 (ecuación (46)). Este efecto podría disminuir la eficiencia de la reacción fotocatalítica.



Esta sería una posible explicación para la deceleración que tiene lugar cuando se usan los catalizadores relativamente más eficientes (5-500, 10-500 y 20-500) y que ocurre también con TiO_2 (ver Figuras 14 y 15). Como se sugirió previamente, no debe descartarse la inhibición por adsorción competitiva del NO_3^- [4].

2.2.2 Degradación oxidativa de EDTA

Dado que no se determinaron las curvas cinéticas, no se calcularon las eficiencias fotónicas. El análisis de la eficiencia se hará de acuerdo a los resultados obtenidos al final de la irradiación (ver Figura 16).

Como en el caso anterior, las muestras de ZrO_2 son mucho menos activas que P-25 para la oxidación de EDTA. Como muestra la Figura 16, hay un leve incremento en la actividad del ZrO_2 con el contenido de Fe^{III} . Puesto que la cantidad de EDTA adsorbido sobre los distintos fotocatalizadores no varía sustancialmente (ver Tabla 6), las diferencias en eficiencia no pueden atribuirse a una distinta adsorción del sustrato.

Para Fe/TiO_2 , se ha sugerido que la formación de complejos entre EDTA y el óxido, ya sea superficialmente o en solución (por fotocorrosión del óxido) [2] puede llevar a un mejoramiento en la velocidad de oxidación. Estos complejos Fe^{III} -EDTA absorben entre 200 y 400 nm y son fotolíticamente activos. Si estos complejos se formaran en las muestras de Fe/ZrO_2 , la fotólisis y la fotocatalisis de los mismos contribuirían a la oxidación del EDTA [2]:



donde el símbolo ">" indica especies en superficie.

Sin embargo, dado que no se registró fotocorrosión de los catalizadores, debe descartarse la formación de complejos Fe^{III} -EDTA en solución. Por otro lado, como se dijo anteriormente, hay evidencias experimentales de que el Fe^{III} no está preferentemente en la superficie, y los datos de XPS indican incluso menor cantidad de Fe en ésta. Por lo tanto, debería descartarse, en principio, una contribución significativa de los complejos superficiales.

El mejoramiento en la actividad fotocatalítica de los óxidos dopados se explicaría entonces, como en el caso de NO_2^- , por el efecto del Fe^{III} como centro atrapador de las cargas fotogeneradas. Restaría demostrar la influencia de mayores contenidos de Fe, usando muestras más cargadas.

2.2.3 Reducción de Cr(VI)

La Tabla 10 muestra las eficiencias fotónicas iniciales para la reducción de Cr(VI) en ausencia y en presencia de EDTA. En el primer caso, dado que no se pudo obtener una ley cinética única para todos los fotocatalizadores, las eficiencias se calcularon en base a la velocidad inicial tomada de la Figura 18. En presencia de EDTA, en cambio, la cinética de la reacción pudo ajustarse por una ley de primer orden. Las velocidades iniciales se obtuvieron multiplicando la constante aparente de la Tabla 8 por la concentración inicial de Cr(VI) (velocidad inicial = $k_{ap}[Cr(VI)]_0$).

Fotocatalizador	ξ % (s/EDTA)	ξ % (c/EDTA)
s/fotocat.	ND	0,35
0-500	0,07	4,15
0,5-500	ND	3,11
5-500	0,10	1,4
TiO ₂ (P-25)	1,43	13,1

Tabla 10: Eficiencias fotónicas calculadas para la reacción de reducción de Cr(VI) en ausencia y presencia de EDTA. (ND = no determinado)

Tanto en ausencia como en presencia de EDTA, P-25 presenta nuevamente la mayor eficiencia inicial. $\xi\%$ aumenta con la carga de Fe para la reacción en ausencia de EDTA (al menos hasta 5%), tal como ocurría en los sistemas anteriores. Esta tendencia se mantiene a tiempos largos de irradiación (hasta 120 min, ver Figura 18). El efecto del Fe puede explicarse, como antes, por el aumento en la adsorción del sustrato a mayor contenido de Fe (ver Tabla 7) y por el mejoramiento en la relación entre velocidad de atrapamiento de h^+ ó e^- y de recombinación de pares.

El agregado de EDTA produce un aumento significativo (más de un orden de magnitud) en la eficiencia fotónica inicial. Contrariamente a los casos anteriores, la eficiencia disminuye con el dopado del ZrO₂, siendo menor para la muestra más cargada. Aún no se ha encontrado una explicación para esta observación experimental. En ausencia de fotocatalizador, la reducción de Cr(VI) por EDTA (despreciable en

ausencia de luz) es significativa. Sin embargo, el agregado del semiconductor aumenta la eficiencia, lo cual comprueba su papel como fotocatalizador. A tiempos largos, 30 minutos de irradiación, la tendencia con el contenido de Fe se mantiene (Figuras 19 y 20). Lo notable es que al tiempo final (120 min.) la eficiencia es similar para todas las muestras y comparable a la de P-25, alcanzándose la conversión total del Cr(VI).

Pese a que la adsorción de Cr(VI) sobre los catalizadores de ZrO₂ en presencia de EDTA es menor que en su ausencia (ver 1.5), se verifica un significativo aumento de la actividad fotocatalítica. El aumento de la eficiencia de reducción de Cr(VI) en presencia de donores orgánicos ha sido observado para el TiO₂ y TiO₂ dopado con Fe [57]. Como ya hemos mencionado, el EDTA es un atrapador eficiente de h⁺ o HO[•]; por lo tanto, en su presencia, la velocidad de la recombinación de pares es menor. Análogamente, deberíamos haber observado un aumento en la eficiencia de oxidación de EDTA por agregado de Cr(VI), hipótesis que no pudo ser verificada ya que, en estas condiciones, la concentración de EDTA no puede medirse espectrofotométricamente.

Podría proponerse la contribución de la fotólisis directa de complejos Cr(VI)-EDTA al mecanismo de la reducción de Cr(VI), pero, se ha sugerido que la formación de estos complejos es despreciable [58]. En cambio, para el complejo Cr(V)-EDTA, posible intermediario de la reacción, se ha postulado un proceso de transferencia electrónica intramolecular rápido conducente a complejos de Cr(III) [55], por lo cual no debería descartarse su contribución a la aceleración de la reacción fotocatalítica.

Si bien la eficiencia de estos fotocatalizadores es menor que la de TiO₂ (P-25), su actividad en este sistema los hace muy promisorios.

2.3 Comparación entre los distintos sistemas estudiados

Hemos mencionado que la eficiencia fotocatalítica es dependiente de la naturaleza de la reacción redox involucrada.

Se ha propuesto [4] que la oxidación de NO₂⁻ es un proceso rápido de ataque por radicales HO[•], el cual debe ocurrir muy probablemente en la interfaz. Por lo tanto, propiedades superficiales como la afinidad del sustrato por la superficie tienen en esta reacción un papel determinante. La influencia de este factor se refleja en la variación de

adsorción de NO_2^- al aumentar el contenido de Fe (ver Tabla 5) e influye notoriamente en la velocidad de reacción. Por ejemplo, si se comparan 0-500 y 5-500 a pH 4, el porcentaje de adsorción de NO_2^- se duplica y la eficiencia fotónica se triplica al dopar las muestras.

Este efecto es menos marcado en las reacciones más lentas, como la oxidación de EDTA y la reducción de Cr(VI). Así, las diferencias relativas en adsorción entre las muestras con y sin Fe no son tan marcadas y lo mismo ocurre con la velocidad de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras, en los fotocatalizadores de base ZrO_2 , el Fe no se encontraría preferentemente en la superficie, existiendo una capa exterior de ZrO_2 . Sin embargo, la presencia de Fe podría modificar la naturaleza de esta capa externa en cuanto a la clase de sitios activos, presencia de defectos, etc., que podrían aumentar la adsorción y favorecer las reacciones en la interfaz. En reacciones más lentas, es probable que influyan en la velocidad otro tipo de propiedades del volumen del SC y no preferentemente las superficiales.

Distinto es el caso del complejo sistema Cr(VI)/EDTA en el que, como hemos dicho, procesos de transferencia electrónica en las especies formadas, como Cr(V)-EDTA, podrían provocar la importante aceleración de la reacción. Este es el único sistema, de los aquí estudiados, en que el Fe tiene un efecto deletéreo sobre la velocidad inicial y debe ser objeto de un estudio cinético más detallado y completo.

3. ESTABILIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES

Los resultados indican que las muestras sintetizadas por el método sol-gel aquí presentado no sufren fotocorrosión ni de Zr ni de Fe en las condiciones de irradiación. Debido a esto, sería posible, en principio, su reutilización.

Como se ha mencionado, no existen datos termodinámicos para la disolución de circonio y creemos que la fotodisolución no es posible en estas condiciones. En cuanto al hierro, los resultados de XPS indican que la cantidad en la superficie es más

baja que en el interior; la existencia la capa exterior de ZrO_2 haría a las partículas resistentes a la fotocorrosión de Fe.

4. COMPARACIÓN CON OTROS FOTOCATALIZADORES

A pesar de que la energía del band gap del ZrO_2 preparado por la técnica sol-gel (3,65 eV) es cercano al del TiO_2 (P-25) (3,04 eV) [45], las eficiencias fotocatalíticas en el intervalo de longitudes de onda de trabajo son significativamente distintas. Las muestras de ZrO_2 aquí sintetizadas, así como la comercial Degussa [3], presentan solamente bandas de absorción intensas en el UV lejano, alrededor de 230 nm, al igual que el TiO_2 (ver Figura 4). Sería interesante, por lo tanto, comparar la fotoactividad de las muestras comerciales y las aquí preparadas bajo luz UV corta.

La concentración de semiconductor empleada en todos los casos fue la necesaria para garantizar absorción total de la luz incidente y puede observarse que, para cumplir este requisito, se necesita una cantidad cuatro veces mayor de los óxidos de Zr (4 frente a 1 $g\ dm^{-3}$ para TiO_2 (P-25)). La mayor actividad del TiO_2 (P-25) podría, entonces, asignarse a una mayor eficiencia en la separación de las cargas fotogeneradas (menor recombinación de e^- y h^+) por la especial estructura de este material. [56]. Otros factores que favorecerían al P-25 son la S_{BET} algo mayor (49 $m^2\ g^{-1}$), un menor tamaño de partícula [45] y una menor cantidad de defectos en la estructura. Una ventaja importante del ZrO_2 es, sin embargo, que el mayor tamaño de partícula facilita su separación del medio de reacción por rápida precipitación.

Los óxidos mixtos de Fe/ TiO_2 preparados por el método sol-gel y otras técnicas no han demostrado ser más eficientes que el TiO_2 (P-25), salvo en algunos casos excepcionales, con la desventaja de que sufren fotocorrosión durante los experimentos de irradiación [4, 57]. Los óxidos mixtos de Fe/ ZrO_2 ensayados en este trabajo y preparados por el método sol-gel son, en contraposición, estables durante la irradiación.

CONCLUSIONES

La síntesis de ZrO_2 por la técnica sol-gel se ha comenzado explorar recientemente. Las propiedades del producto, fundamentalmente las ópticas, son muy distintas a la de las muestras sintetizadas por otras técnicas.

La actividad fotocatalítica en el UV cercano de las muestras sintetizadas se ensayó en sistemas de interés ambiental donde demostraron ser activas, aunque, como ya había sido observado previamente, menos eficientes que el TiO_2 (P-25).

La incorporación de Fe^{III} en la circonia mejora su actividad fotocatalítica, dado que actuaría como un centro atrapador de e^- ó h^+ . Este comportamiento se observó en la oxidación de NO_2^- y EDTA y en la reducción de Cr(VI). La excepción se presentó en el caso de la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA, donde la eficiencia de los fotocatalizadores disminuyó ligeramente con el contenido de Fe.

La actividad fotocatalítica observada depende no sólo de las características del catalizador, sino también de la naturaleza de la reacción fotocatalítica. Así, por ejemplo, la eficiencia de los catalizadores aumenta en la oxidación de NO_2^- por disminución de pH y en la reducción de Cr(VI) por agregado de EDTA. En este caso, el rendimiento alcanzado por los catalizadores de base ZrO_2 fue similar al de TiO_2 (P-25). Estos resultados son alentadores, ya que la fotocatalisis aparece como un procedimiento adecuado para el tratamiento de aguas en casos reales donde oxidantes y reductores estén presentes simultáneamente.

Por otra parte, las muestras sintetizadas no sufren fotocorrosión durante los experimentos de irradiación y son fácilmente separables del medio.

A partir de los estudios realizados, se podría concluir que las diferencias observadas en actividad entre distintas muestras están asociadas a diferencias en propiedades estructurales, ópticas y superficiales, las cuales están afectadas por las condiciones de síntesis. Asimismo, influye en el proceso la naturaleza de la reacción considerada.

Este trabajo forma parte de uno más abarcativo en el que se prevé estudiar las propiedades fotocatalíticas de óxidos mixtos de Ti/Zr, para los que estudios preliminares han demostrado propiedades mejoradas. Dado que se ha observado un

mejoramiento en la actividad de fotocatalizadores dopados con Fe, óxidos ternarios de Fe/Ti/Zr podrían presentar propiedades fotocatalíticas interesantes para su aplicación. Las conclusiones a las que se ha arribado en el presente trabajo serán de utilidad para comprender las actividades de sistemas relacionados y más complejos.

APÉNDICE 1: DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO

El flujo fotónico incidente ($P_{0,\lambda}$) se determinó por actinometría siguiendo la técnica del ferrioxalato [33]. Dicha técnica evalúa $P_{0,\lambda}$ según la siguiente ecuación, bajo condiciones de radiación monocromática:

$$P_{0,\lambda} = \frac{\Delta n_{ac}}{\Phi_{ac,\lambda} \times t} \quad (48)$$

donde Δn_{ac} es la variación en el número de moléculas de actinómetro en el volumen de reacción después de un tiempo t de irradiación y $\Phi_{ac,\lambda}$ es el rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica del actinómetro excitado a la longitud de onda λ , para lo cual debe suponerse que hay absorción total de la luz por el actinómetro.

Los experimentos fotocatalíticos del presente trabajo se llevaron a cabo bajo irradiación con luz policromática (270 a 510 nm). En este intervalo de longitudes de onda, el rendimiento cuántico del actinómetro no es constante, como así tampoco la intensidad de la lámpara. Para el cálculo del flujo fotónico bajo luz policromática, suele usarse η , la eficiencia cuántica, que tiene en cuenta la variación de Φ y de la intensidad de la lámpara con la longitud de onda.

1. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA CUÁNTICA DEL ACTINÓMETRO (η)

Para el cálculo de $P_{0,\lambda}$, es entonces indispensable conocer la η del actinómetro. Ésta es el promedio en el intervalo de longitudes de onda de trabajo de los $\Phi_{ac,\lambda}$ ponderados por el flujo fotónico incidente.

La distribución espectral de la lámpara (ver Figura 24) está afectada por el filtro interpuesto en el camino óptico. En la Figura 25 se muestra el espectro de transmitancia del filtro (T_λ), medido en un espectrofotómetro.

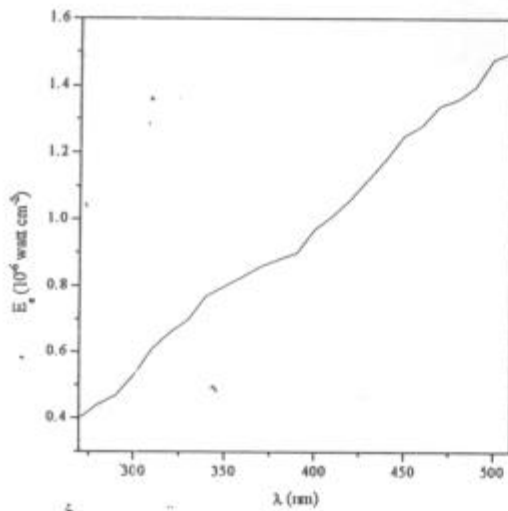


Figura 24: Distribución espectral de la lámpara OSRAM XBO 150 W (detector a 50cm)[59].

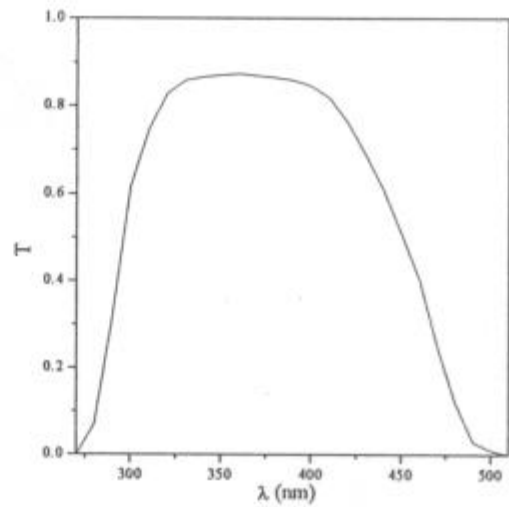


Figura 25: Espectro de transmitancia del filtro (catálogo Schott BG1).

La función g_λ (Figura 26) representa el flujo de energía incidente por unidad de superficie corregido por el efecto del filtro y se obtiene mediante la expresión:

$$g_\lambda = T_\lambda \times E_{e\lambda} \quad (49)$$

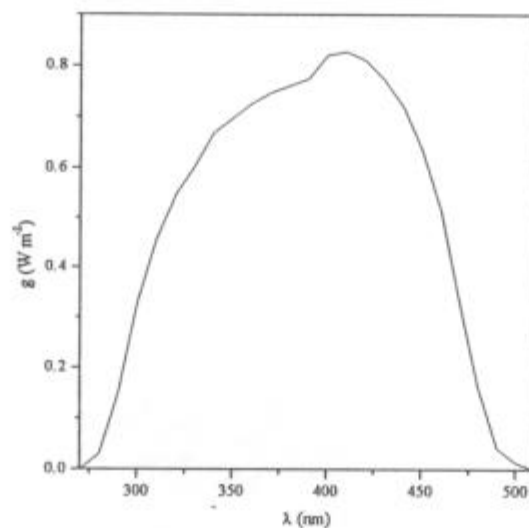


Figura 26: g_λ en función de la longitud de onda.

La función g_λ expresa un flujo de energía; sin embargo, para el cálculo de la eficiencia cuántica es más útil conocer el flujo de fotones. La transformación de flujo de energía a flujo de fotones se hace según la expresión:

$$P_{\lambda} = g_{\lambda} \times \frac{\lambda}{hc} \quad (50)$$

siendo P_{λ} el flujo de fotones a cada longitud de onda, g_{λ} el flujo de energía corregido a una longitud de onda dada, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. La Figura 27 presenta el gráfico de flujo de fotones en función de la longitud de onda.

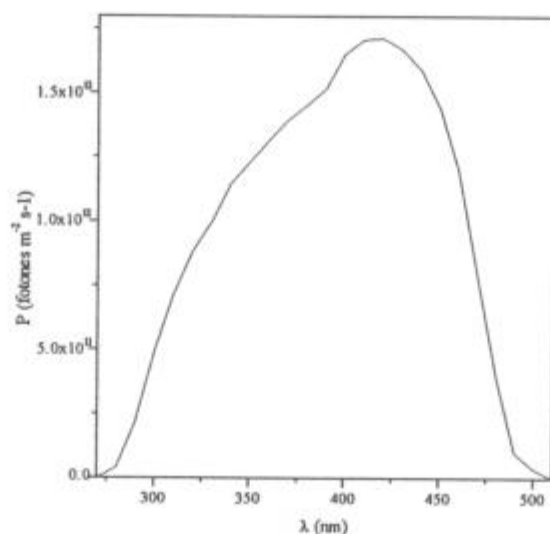


Figura 27: Flujo fotónico en función de la longitud de onda para la lámpara XBO 150 W con filtro Schott BG1.

El rendimiento cuántico del actinómetro ferrioxalato, como ya se mencionó, es dependiente de la longitud de onda (ver Figura 28).

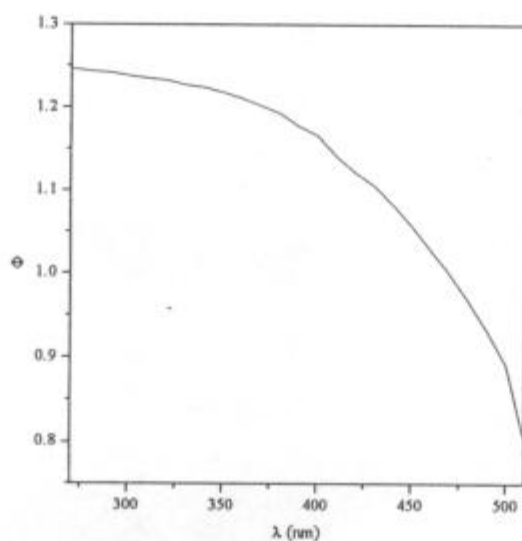


Figura 28: Rendimiento cuántico de la reacción del ferrioxalato [60].

Multiplicando punto a punto la curva de la Figura 27 por este rendimiento y dividiendo cada valor por el área debajo de aquella curva (flujo fotónico total) se obtiene la curva de la Figura 29, donde el área debajo de ella representa la eficiencia cuántica buscada. El valor calculado es $\eta=1,14$. Al dividir por el flujo fotónico total el valor hallado resulta independiente del área considerada y de la distancia al detector.

$$Fr(\Phi_\lambda) = \frac{P_\lambda \times \Phi_\lambda}{P_{total}} \quad (51)$$

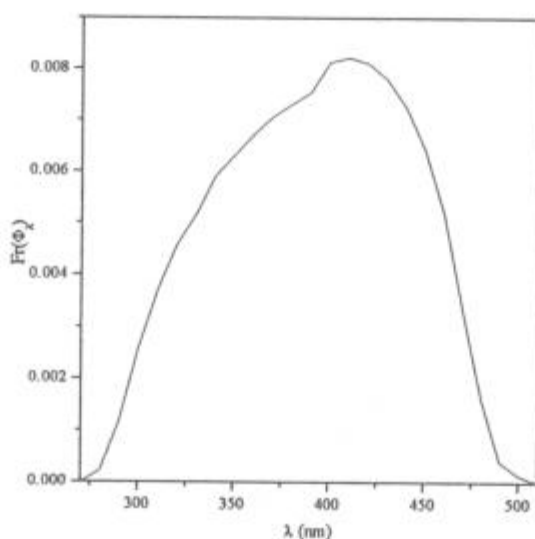


Figura 29: Rendimiento cuántico de la reacción del ferrioxalato ponderada por la variación del flujo fotónico.

El valor calculado de η por este método no se aparta demasiado de un promedio aproximado calculado tomando Φ a longitudes de onda seleccionadas en el dominio espectral estudiado [61], pero la realización de los cálculos anteriores sirvió para su comprobación.

2. CÁLCULO DEL FLUJO FOTÓNICO

Conociendo la eficiencia cuántica (η), el flujo fotónico se calcula como:

$$P_{0\lambda} = \frac{\Delta n_{ac}}{\eta \times t} \quad (52)$$

siendo Δn_{ac} : 2,05 mM, η : 1,14 y t : 120 s.

El flujo calculado fue de $1,5 \times 10^{-5}$ Einstein $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

REFERENCIAS

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69.
- [2] M.I. Litter y J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **84** (1994) 183-193.
- [3] J.A. Navío, C. Cerrillos y G. Colón, *Trends Photochem. Photobiol.*, **3** (1994) 445-465.
- [4] J.A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J.J. Testa, D. Rodríguez, J.R. Padrón y M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **16** (1998) 187-196.
- [5] X. Fu, L. Clark, Q. Yang y M. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 647-653.
- [6] A. Mills y S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108** (1997) 1-35.
- [7] A. Mills, R. H. Davies y D. Worsley, *Chemical Society Reviews*, (1993) 420.
- [8] D. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, *Heterogenous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification en Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, USA, Cap 18, (1989) p.623.
- [9] A.M. Braun, M.T. Maurette y E. Oliveros, "Technologie Photochimique", Presses Romandes, Lausanne (1986) p. 32.
- [10] H. Gerischer y W. Mindt, *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 1329-1341.
- [11] M.I. Litter y J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **98** (1996) 171-181 y referencias allí citadas.
- [12] D. Tuck, en *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. Bard, R. Pearson y J. Jordan (Eds.), IUPAC, New York, 1985, pp. 547-552
- [13] D.A. Ward y E.I. Ko, *Chem Mater.*, (1993) 956.
- [14] H. Kung, en *Transition Metal Oxides. Surface Chemistry and Catalysis*, Studies in Surface Sci. and Catal., Vol. 45; Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [15] A. Corma, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 559.
- [16] Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, M.V. Tsodikov, V.Y. Kugel, O.V. Buktenko, E.V. Slivinky y J.A. Navío, *J. Molec. Catal. A: Chem*, **105** (1996) 167.
- [17] R.H. Nielsen, J.H. Schelwitz y H. Nielsen, en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Grayson y D. Eckroth (Eds.), Vol. 24, 30 ed., Wiley,

New York, 1984, p.863.

- [18] J.M. Herrmann, J Disdier y P.Pichat, *J. Chem Soc., Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 2815.
- [19] S. Preusser, U. Stimming y K. Wippermann, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1273.
- [20] A.R. Newmark y U. Stimming, *Langmuir*, **3** (1987) 905.
- [21] P. Clechet, J.R. Martin, R. Ollier y C. Valloy, *C.R. Acad. Sc. Paris, t-282 Série C* (1976) 887.
- [22] J.G. Bendoraitis y R.E. Salomon, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3666.
- [23] S. Sato y T. Kadowaki, *J. Catal.*, **106** (1987) 295.
- [24] K. Gauguly, S. Sarkar y S. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc., Chem Comm.* (1993) 683.
- [25] H. Wiemhöfer y U. Voher, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **96** (1992) 1646.
- [26] K. Sayama y H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 3.
- [27] J.A Navío, G.Colón y J.M. Herrman, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **108** (1997) 179-185.
- [28] G. Al-Sayyed, J.C. D'Olivera y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **58** (1991) 99-114.
- [29] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, P.J. Sánchez-Soto, V. Augliaro y L Palmisano, *J. Molec. Cat. A: Chem.*, **109** (1996) 239-248.
- [30] M.A. Fox, H. Ogawa y P. Pichat, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 3847.
- [31] B.Q. Xu, T. Yamaguchi y K. Tanabe, *Chem. Lett.*, (1989) 149-152.
- [32] Y. Hori, A. Bandoh y A. Nakatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 1155-1161.
- [33] C.G. Hatchard y C.A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A*, **235** (1956) 518.
- [34] Colorimetric Determination of Non metals, D.F. Boltz (Ed.), Interscience, New York (1958) p. 124.
- [35] P.W. West y T.P. Ramachandran, *Anal. Chim. Acta*, **35** (1966) 317-324.
- [36] K.L.E. Kaiser, *Water Res.*, **7** (1973) 1465.
- [37] C Wei, S.German, S. Basak y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) L60.
- [38] D.L. Leussing e I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 390.
- [39] Colorimetric Determination of Traces of Metals; E.B.Sandell (Ed.), 2º ed.,

- Interscience Publishers, New York (1950) pp. 638-642.
- [40] W. Wendlant y H. Hecht, en *Reflectance Spectroscopy in Chemical Analysis*, P. Elving e I. Kolthoff (Eds.), Interscience Publishers, New York, Vol 21 p. 46.
- [41] S.P. Tandon y J.P. Gupta, *Phys. Stat. Sol.*, **38** (1970) 363.
- [42] G.K. Chuah, S. Jaenicke, S.A. Cheong y K.S. Chan, *Appl. Catal. A: General*, **145** (1996) 267.
- [43] G.K. Chuah y S. Jaenicke, *Appl. Catal. A: General*, **163** (1997) 261.
- [44] M. Tsodikov, O. Bukhtenko, O. Ellert, V. Shcherbakov y D. Kochubey, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 1087-1094.
- [45] J.A. Navío, G. Colón, M.I. Litter y G.N. Bianco, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **106** (1996) 267-276.
- [46] J.A. Navío, M. Macías, P.J. Sánchez-Soto, M.C. Hidalgo, G. M. Restrepo, S. Botta, M. Litter y M.V. Tsodikov, *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, en prensa (1998)
- [47] S. Morrison, "*Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*", Plenum Press, New York (1980) p. 53.
- [48] CRC Handbook of Chemistry and Physics, R.C. Weast y M.J. Astle (Eds.), 61^o ed., CRC Press, Florida, (1980-1981), p.D-167.
- [49] E.A. San Román, J.A. Navío y M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, in press (1998).
- [50] M.C. González y A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, **21** (1995) 837.
- [51] J. J. Testa y M. I. Litter, resultados no publicados.
- [52] A. Zafra, J. García, A. Milis y X. Domènech, *J. Molec. Cat.*, **70** (1991) 343-349.
- [53] W.Y. Lin, C. Wei y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2477-2482
- [54] M. Prairie, L. Evans, B. Stange y S. Martinez, *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1776-1782.
- [55] K.A. Easom y R. Rose, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 2331-2334.
- [56] S.T. Martin, H. Herreman, W. Choi y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90** (1994) 3315-3322
- [57] J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez y M.I. Litter, enviado al *Appl. Catal. A: General*.

[58] M. Beck y D. Durham, *J. Inorg. Chem.*, **33** (1971) 461-470.

[59] Catálogo ORIEL, publicado por ORIEL Co., USA (1985) Vol II. p. 1-40.

[60] Ref. [9] p. 70.

[61] Ref. [9] p. 79.